

І.Я. Петрик

Формування структури сплаву системи Fe –Ti в процесі дифузійного насичення та спікання з порошкових матеріалів і вплив її на триботехнічні властивості

*Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна
E-mail ivan.petryk@rambler.ru, тел.: +(03422) 59-60-80*

Показано, що формування структури сплаву системи Fe – Ti, як дифузійним титануванням напиленого порошку заліза, так і шляхом спікання суміші порошків заліза і титану, залежить від режиму термообробки (ізотермічна витримка та термоцикування). Відповідно, характерним є різна зношувальність при сухому терті в залежності від структури отриманого сплаву.

Ключові слова: напилені шари, дифузійне насичення, термоцикування, триботехнічні властивості.

Стаття поступила до редакції 22.12.2007; прийнята до друку 15.06.2008.

Вступ

Сплави Fe-Ti викликають інтерес у дослідників із-за ряду властивостей: міцність, твердість, корозійна стійкість. Однак сплавлення цих компонентів з високим вмістом титану приводить до інтенсивного формування інтерметалідної фази Fe_mTi_n , що сильно охрупчує сплав, обмежуючи його використання як конструкційного матеріалу. Тому, такі сплави намагаються одержувати шляхом спікання порошків, для одержання захисних покриттів напилюють їх на поверхню та здійснюють дифузійне титанування сталевих виробів. Для цього досліджуються різні технології нанесення покриттів та спікання порошків і вивчаються їх властивості.

Дана робота присвячена дослідженню формування структури залізо-титанових сплавів, отриманих шляхом нанесення плазмового і газополум'яного напилення залізного порошку на сталь з наступним його дифузійним насиченням титаном та спікання порошків системи Fe-Ti, а також випробовуванню на тертя отриманих зразків.

I. Методика дослідження

Порошок марки ПЖ1М3 наносили на підготовлену поверхню сталі Ст.3 методами плазмового та газополум'яного напилення. Товщина напиленого шару складала 200-300 мкм. Перед дифузійним насиченням поверхня напиленого шару порошку заліза піддавалась шліфуванню на

плоскошліфувальному верстаті з метою вирівнювання зразка по товщині, а також дифузійному відпалюванню при температурі 1000 °C на протязі двох годин з метою надання однорідності структури покриття та підвищення адгезії його з основою. Така операція продиктована, в першу чергу, необхідністю підготовки зразків для наступного випробовування їх на тертя після дифузійного насичення.

Зразки напилених порошків на сталь піддавали дифузійному насиченню титаном, гідридним титаном та сумішшю Ti + Cr. Насичення проводили газовим методом із порошкової суміші (масових %): насичуючий порошок – 38, оксид алюмінію – 60, хлористий амоній – 2. Дифузійне насичення з порошкових сумішей здійснювали в заварюваних контейнерах в режимах ізотермічної витримки (рис.1,а) та термоцикування (рис.1,б). Використання контейнера з вмонтованою термopарою обумовлено постійною зміною температури, особливість якого полягає в тому, що вимірюється температура безпосередньо в контейнері, а не температура печі. Отже, використання такого контейнера дає можливість точного контролю температури. Захисним середовищем служила чавунна стружка та графіт. Ізотермічну витримку проводили при температурі 1050 °C протягом 4, 6 та 8 годин. Термоцикування проводили в різних інтервалах температур при різних швидкостях нагрівання і охолодження за рахунок зміни кількості термоциклів на протязі того самого часу.

Суміш залізного порошку марки ПЖ1М3 і порошоків титану та гідридного титану в пропорції 1:1 піддавались пресуванню із зусиллям 0,11, 0,23 і 0,34 ГПа з наступним спіканням в режимі ізотермічної витримки при температурі 1050 °С, що відповідає, приблизно, класичній температурі спікання $0,6 T_{пл}$ від температури плавлення чистих металів. Спікання в режимі термоцикування проводили в інтервалі температур 850-950 °С, який охоплює температуру поліморфного перетворення заліза (910 °С) і титану (882 °С) та в режимі термоцикування поза температурами їх поліморфного перетворення. В режимі термоцикування спікання здійснювалось при різній кількості термоциклів за рахунок різної швидкості нагрівання та охолодження. Час спікання складав 4, 6 і 8 годин. Спікання проводилось в контейнерах (рис.1). Захисним середовищем, також, служили чавунна стружка і графітний порошок.

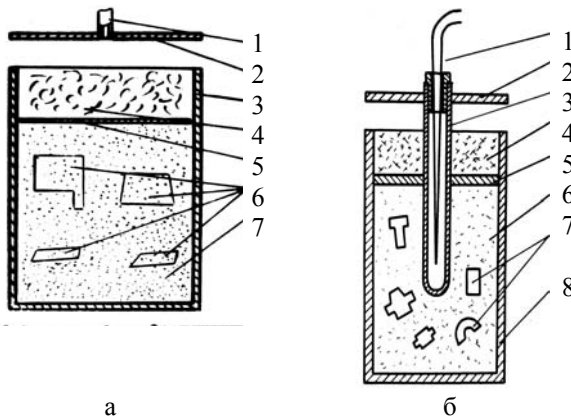


Рис. 1. Конструкція контейнера для дифузійного насичення та спікання зразків в ізотермічному (а) та термоциклічному (б) режимах.

а) 1 – відвідна трубка; 2 – кришка контейнера; 3 – контейнер; 4 – чавунна стружка; 5 – металічна прокладка; 6 – зразки; 7 – реакційна суміш.

б) 1 – термопара; 2 – кришка контейнера; 3 – заглушена трубка-чехол термопари; 4 – чавунна стружка; 5 – металева прокладка; 6 – інертний порошок (Al_2O_3); 7 – спресовані зразки; 8 – контейнер.

Металографічні дослідження проведені з допомогою металомікроскопів ММР - 2Р, МИМ – 7, Neophot 21 та мікротвердоміра ПМТ-3. Рентгеноструктурний і мікрорентгеноспектральний аналізи проводилися на установках ДРОН – 3.0 та Samskan – 4 DV фірми Cameca.

II. Результати дослідження та їх обговорення

а) Дифузійне насичення

Мікроструктури газополум'яного та плазмонапиленого залізного порошку марки ПЖ1М3 складаються з деформованих зерен напиленого порошку, для яких характерна стрічкова структура, та різка, досить широка, границя розподілу на межі основа – покриття, яка не забезпечує достатнього

зчеплення з поверхнею зразка сталі Ст 3.

На рис. 2 показані фотографії мікроструктури плазмонапиленого залізного порошку після напилення (рис.2,а) та дифузійного відпалу (рис.2,б). Після дифузійного відпалу структура нанесеного шару, як газополум'яним так і плазмонапиленим методами, набула досить однорідного стану (рис. 2,б) по всьому об'єму.

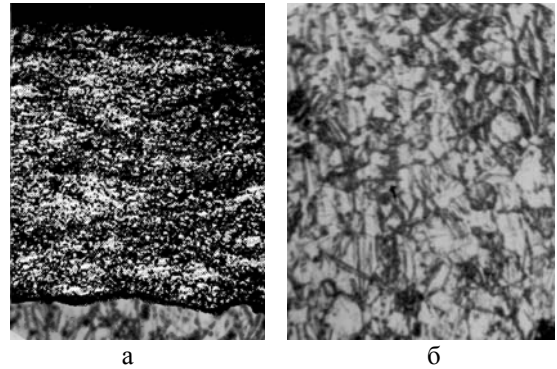


Рис. 2. Мікроструктура плазмонапиленого шару залізного порошку марки ПЖ1М3. а) після напилення, x 100; б) після відпалювання при 1000°C на протязі 2-х годин, x 250.

Дифузійне насичення в ізотермічному режимі напилених шарів залізного порошку титаном, гідридним титаном, сумішшю титану і хрому приводило до формування дифузійного шару, в якому хімічні сполуки (титаніди заліза, карбіди титану і т.п.) розташовані в явно витягнуті стовбчасті зерна з досить різкою границею розділу, що не спостерігається при дифузійному насиченні сталі. На рис. 3 показана мікроструктура

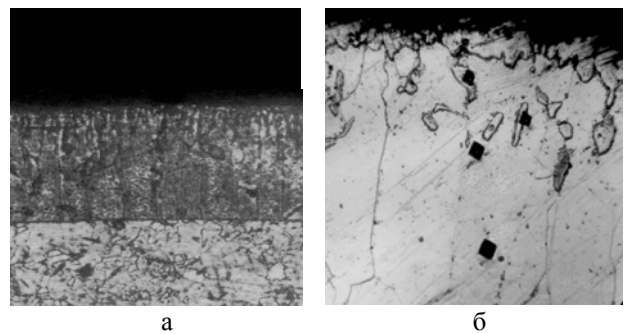
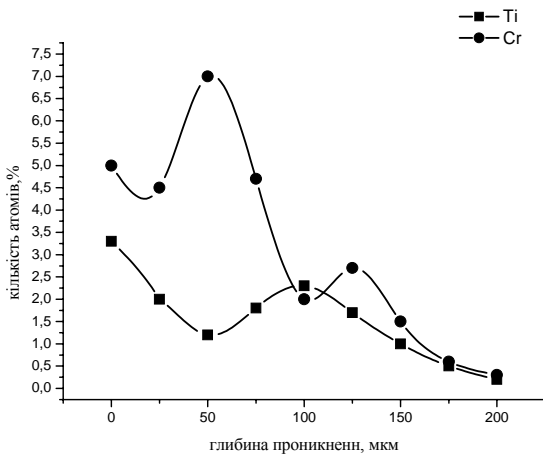


Рис. 3. Мікроструктура дифузійного шару після титанування: а) напиленого порошку заліза; б) сталі Ст.3. Ізотермічна витримка при 1050 °С. 8 годин. x350.

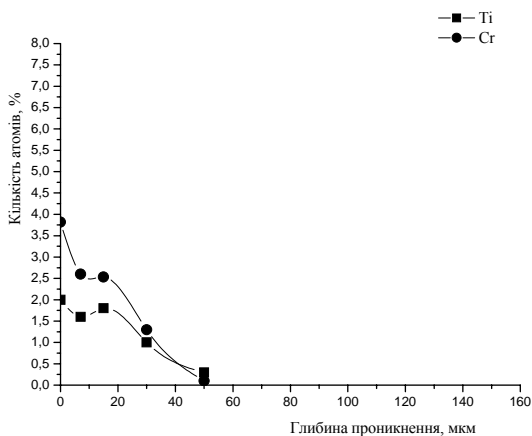
дифузійного шару після титанування напиленого порошку заліза (рис. 3,а) та сталі Ст.3 (рис. 3,б) в ізотермічному режимі при температурі 1050 °С та 8-х годинній витримці. На сталі інтерметалідна фаза формується суцільним шаром на поверхні зразка і по границям зерен (рис. 3, б) в той час, як титанування напиленого заліза формує титаніди не суцільним шаром, а рівномірними включеннями по всій глибині проникнення атомів титану (рис. 3, а). Це можливо

пояснити відносно легким проникненням атомів титану по границях зерен залізного порошку та пустотах, що потребує значно менших енергетичних затрат в порівнянні з переміщенням атомів дифундуючого елементу через зерно сталю зразка. А тому структура дифузійного шару така різна.

Дифузійне насичення в режимі термоцикування, в околі температур поліморфного перетворення заліза і титану, в обидвох випадках суттєво підвищує глибину проникнення



напиленна поверхня



сталь

Рис. 4. Розподіл елементів по глибині дифузійного шару після насичення сумішшю Ti+Cr. 8 термоциклів.

дифундуючих атомів в зразок. Це пояснюється тим, що процес дифузії в залізо інтенсифікується поліморфними перетвореннями, які є генератором нерівноважених вакансій. У випадку ізотермічної витримки поліморфні перетворення відбуваються при досягненні критичної концентрації насичуючого елементу в залізі [1]. В режимі термоцикування рушійною силою поліморфних перетворень є примусовий перехід через температуру, при якій відбувається зміна кристалічної ґратки, для певної

концентрації насичуючого елементу, що робить процес керованим. Дослідження показали, що найбільш ефективним для дифузійного насичення є режим термоцикування в інтервалі температур 850-950°C, який охоплює температуру поліморфного перетворення заліза. Термоцикування поза температурою поліморфного перетворення в інтервалі температур 700-800 °C не дає очікуваних результатів, оскільки мала рухливість атомів, а, також, відсутні інші причини, які б сприяли дифузійним процесам. При використанні термоциклічної обробки на протязі 4 годин глибина проникнення дифузандів в усіх випадках становила 150-200 мкм, а в режимі ізотермічної витримки в усіх зразках глибина насичення складала всього 80-100 мкм.

Розподіл елементів по глибині після дифузійного насичення сумішшю Ti + Cr в режимі термоцикування (850-950°C) на протязі 4 термоциклів приведений на рис. 4. З рисунка видно, що концентрація атомів Ti близька до 3,5 %, а хрому – 5%. В місцях, де спостерігається скачок концентрації хрому та спад концентрації титану зонд мікрорентгеноспектрографа проходив через границю зерен та пори. Це дає підстави вважати, що для хрому переважає зерногранична, а для титану об'ємна дифузія, що, ймовірно, викликано утворенням інтерметалідної фази на основі титану. Дослідження виявило скупчення інших домішкових атомів на границях зерен та в порах, що пов'язано, очевидно, з витісненням домішок із зерен заліза при поліморфному перетворенні.

б) Спінання порошкових матеріалів

Спінання порошкових сумішей заліза і титану, а також заліза і гідридного титану в ізотермічному і режимі термоцикування виявило ряд особливостей. Так, якісний рентгенофазовий аналіз на установці ДРОН – 3.0 у випромінюванні $\lambda_{\alpha-Fe}$ показав, що на дифрактограмах усіх зразків, які спікалися в режимі термоцикування з охопленням температур поліморфного перетворення заліза і титану, є наявності лінії, що відповідають сполуці FeTi. А також виявлено карбід титану TiC, що очевидно, пов'язано з проникненням атомів вуглецю із захисного середовища та вмістом його в порошок заліза. Також присутні лінії $\alpha - Fe$ і $\alpha - Ti$ в обидвох режимах спікання. В зразках, які піддавалися спіканню в режимі ізотермічної витримки на протязі того ж часу, рентгеноструктурний аналіз інтерметалідів не виявив (рис. 5,в). У зразку Fe-Ti у співвідношенні 1:2, спеченому в режимі термоцикування, формується сполука Fe₂Ti, яка відсутня в зразках у співвідношенні Fe:Ti = 2:1.

При дослідженні мікротвердості були зафіксовані області, які сильно відрізняються між собою за значенням. Мікротвердість 130-180 кГс/мм² відповідає спеченому залізу. Область, мікротвердість якої коливається в межах 230-380 кГс/мм², очевидно, відповідає твердому розчину компонент.

Мікротвердість 600-800 кгс/мм² характеризує інтерметалідну фазу, а значення 1200-1400 кгс/мм² – карбіду титану, що узгоджується з результатами рентгеноструктурного аналізу.

Слід відмітити, що інтерметалідні фази, як показує рентгеноструктурний аналіз, формуються також при дифузійному насиченні титаном

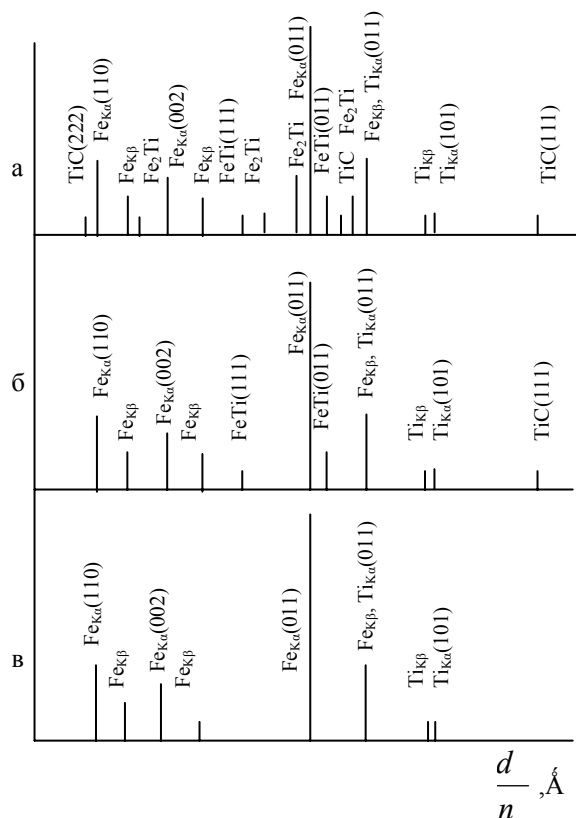


Рис. 5. Дифрактограми якісного рентгенофазового аналізу спечених порошків заліза і титану в режимі термоцикування: а) співвідношення Fe:Ti=1:2; б) співвідношення Fe:Ti=2:1. Спікання в режимі ізотермічної витримки при 1050°C в співвідношенні Fe:Ti = 1:2 (в). Час спікання 6 годин.

плазмонапиленого порошку заліза в режимі термоцикування в інтервалі температур, які охоплюють температуру поліморфного перетворення заліза і титану, чого не спостерігається при ізотермічному процесі. Згідно рентгеноструктурних досліджень в зразках, які піддавалися ізотермічній витримці, карбіди та інтерметаліди формуються чіткого стехіометричного складу. В той час, як в режимі термоцикування на рентгенограмах спостерігається розширення, а в деяких випадках розщеплення ліній, що є проявом хімічних сполук нестехіометричного складу, та великих внутрішніх напруг, які спричиняють зміни параметрів кристалічної ґратки. Також рентгенограми зразків, які піддавалися термоцикуванню, містять сильний фон. Розширення максимумів та збільшення фону на рентгенограмах, може бути пов'язано з малим розміром зерен, наявністю великих внутрішніх

напруг, виникнення в зразку аморфитизованої фази, високу концентрацію точкових дефектів або з інших причин. Розділення внесків різних факторів на вигляд рентгенограм в цілому являється складною методичною задачею. Наявність підвищеного фону дає підставу припустити, що за рахунок великих деформацій виникає в зразку аморфитизовані зони. Подальше дослідження показали, що із збільшенням числа термоциклів розмитий фон на рентгенограмі підсилюється, і це дає підставу пов'язувати із збільшенням в зразку аморфитизованої фази. Проведені досліди та аналіз результатів рентгенограм показав, що при шістнадцяти термоциклах досягається максимальний фон. Це можна пояснити тим, що досягається максимально можливий вміст аморфитизованої фази у сплаві і подальше термоцикування не впливає на її кількість. На рис. 6 приведена залежність одержання кількості віртуальної аморфитизованої фази від кількості термоциклів.

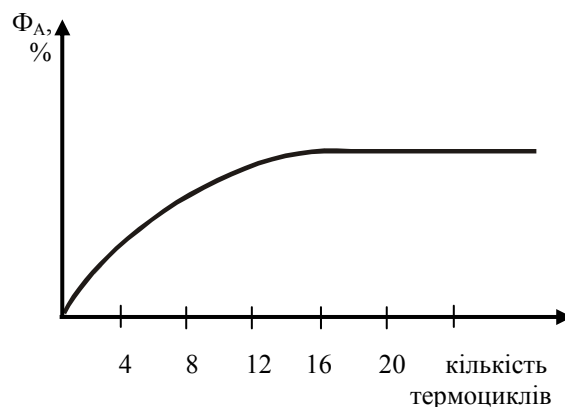


Рис. 6. Залежність кількості віртуальної аморфитизованої фази від кількості термоциклів.

Механізм виникнення аморфитизованої фази можна вибудувати з таких міркувань. В режимі термоцикування відбувається подрібнення зерна, викликане формуванням субструктури з низьким рівнем мікронапружень [2]. В момент фазового перетворення, коли формуються, так звані, кластери [3], кристалічна ґратка зруйнована і атоми перебувають в квазірідкому стані, подібно стану рідини перед процесом кристалізації. Висока рухливість атомів і присутність домішок викликають напруження в системі, які приводять до флуктуації її густини, і є причиною формування аморфного стану. В процесі ущільнення в середині кластерів утворюється пори, в яких розташовуються домішкові атоми, які і стабілізують утворені кластери. Оскільки, утворення кластерів можливе лише на краю зерна або на границі зерен, де існує велике скупчення домішок, то збільшення кількості циклів переходу через температуру поліморфного перетворення приводить до збільшення процентного вмісту кластерів, які називають мезоелементами [4]. Сукупність таких мезоелементів і формує мезоструктуру сплава.

III. Випробовування на тертя

Дослідження трибологічних властивостей проводили на машині тертя М-22М, що дозволяє, в процесі проведення дослідження, автоматично реєструвати основні характеристики процесів тертя і зношування (лінійне зношування пари і коефіцієнт тертя) без зняття зразка з машини. Тертя проводили без змащування. Схема дотику вал – площина (рис. 7). Швидкість тертя становила 0,5 м/с. Тертя відбувалося на шляху 1 км. Шероховатість напилених поверхонь складала $\sim R_a = 2,5 \div 5$ мкм., яка задовольняє умовам абразивного зношування. Як показав аналіз режимів тертя, при швидкостях 0,5 м/с та коефіцієнту тертя 0,6-1,1 при абразивному зношуванні температура зони тертя складає 60-180 °С [5], при якій не відбувається ніякої структурної зміни досліджуваних зразків. Результати випробовування на тертя приведені в табл. 1 та 2.

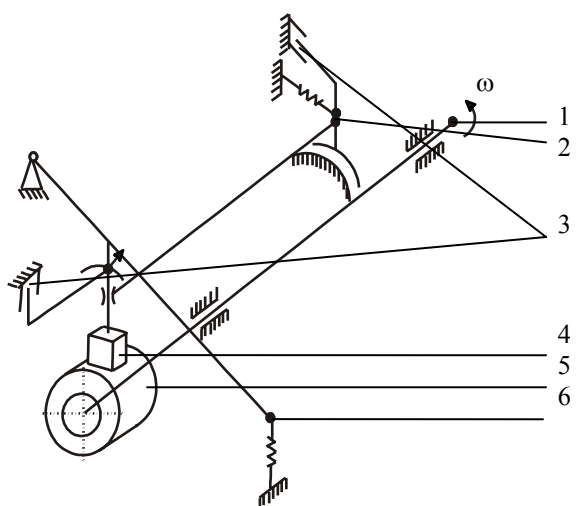


Рис. 7. Схема машини тертя М – 22М: 1 – шпindel; 2 – каретка; 3 – пристрої, які реєструють зношувальність пари і коефіцієнт тертя; 4 – зразок; 5 – вал; 6 – механізм навантаження.

Таблиця 1
Трибомеханічні властивості дифузійно насичених поверхонь

Зразок	Коефіцієнт тертя k	Лінійне зношування пари тертя I _{пт} , мкм/км	Вагове зношування I _м (мг/км)	
			Зразок	Контр-тіло
1	0,75	80	6,1	1,8
2	0,5	50	1,3	0,4
3	0,28	40	0,6	1,8
4	0,49	18	0,3	1,8
5	0,92	93,33	13,10	6,47

Позначення умов насичення зразків:

- 1 Ti – термоциклування (850 – 950°С), 4 цикли;
- 2 Ti – термоциклування (850 – 950°С), 8 циклів;
- 3 Ti відновлений у водні – термоциклування (850 – 950°С), 4 цикли;
- 4 Ti+Cr – термоциклування (850 – 950°С), 4 цикли;
- 5 Ti – ізотермічна витримка 1050°С.

Таблиця 2

Трибомеханічні властивості спечених зразків

Зразок	Коефіцієнт тертя, k	Лінійне зношування пари тертя I _{пт} , мкм/км	Вагове зношування I _м (мг/км)	
			Зразок	Контр-тіло
1	0,72	44	7,8	1,9
2	0,7	27,5	6,7	1,42
3	0,3	22	0,4	1,3
4	0,28	12,5	0,35	0,38
5	0,77	52	10,4	5,7

Позначення складу та умов спікання зразків:

- 1 Fe + Ti – термоциклування (850-950°С), 4 цикли;
- 2 Fe + Ti – термоциклування (850-950°С), 8 циклів;
- 3 Fe + Ti відновлений у водні – термоциклування (850-950°С), 4 цикли;
- 4 Fe + Ti відновлений у водні – термоциклування (850-950°С), 8 циклів;
- 5 Fe + Ti – ізотермічна витримка 1050°С, 16 год.

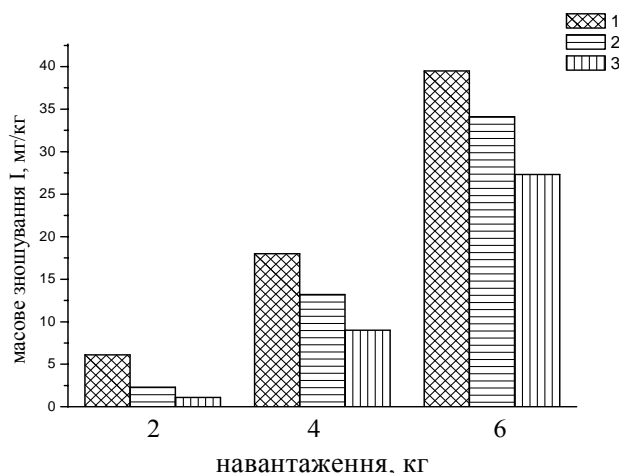


Рис. 8. Величина втрати маси дифузійно насичених поверхонь титаном в режимі термоциклування від навантаження. 1) 4; 2) 8; 3) 12 термоциклів.

Висока стійкість проти зношування пов'язана, як з утворенням інтерметалідів так і формуванням мезоструктури. При ізотермічній витримці кількість інтерметалідів незначна, а формування мезоструктури не зафіксовано, тому, як видно, з даних таблиць, найбільшу зношувальність мають зразки отримані в режимі ізотермічної витримки.

Використання термоциклічної обробки збільшує процентний вміст інтерметалідів та призводить до формування мезоструктури, що узгоджується з даними рентгеноструктурного аналізу.

На рис. 8 показано, що збільшення кількості термоциклів підвищує зносостійкість. Це пояснюється тим, що аморфитизована фаза, ймовірно, сприяє фізичній адсорбції, що зменшує силу тертя при граничній змазці в поверхневих шарах, подібно ефекту тертя в поршневих кільцях (виникнення, так званих, білих шарів). Така структура здатна поглинати частку енергії і релаксувати напруження під час тертя, а це, в свою чергу, протидіє заляпанню та швидкому руйнуванню поверхні.

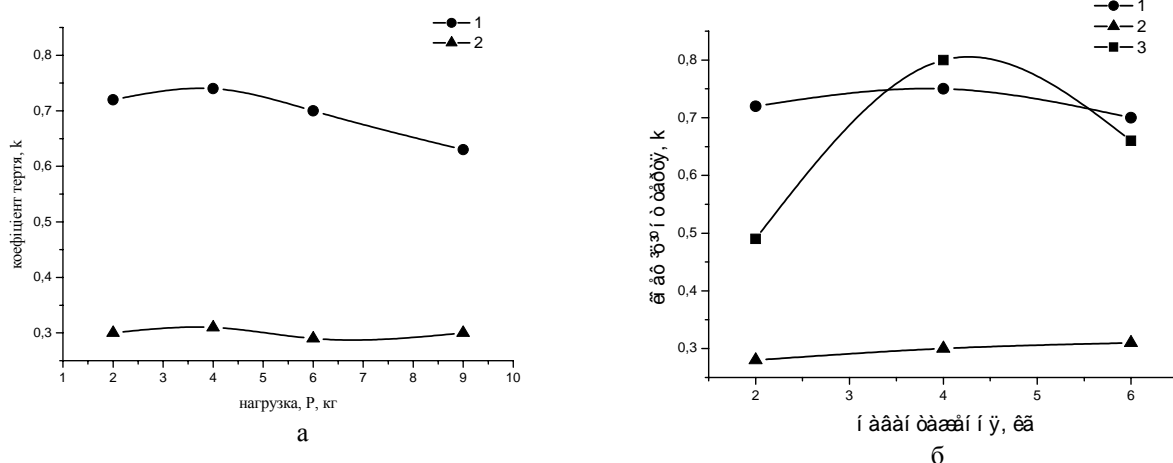


Рис. 9. Зміна коефіцієнту тертя від навантаження а) спікання з залізом, 4 термоцикли; б) дифузійне насичення, 4 термоцикли.

1 – Ti; 2 – титан відновлений у водні; 3 – Ti+Cr.

Згідно експериментальних даних, використання різних насичуючих елементів призводить до різного значення коефіцієнта тертя (рис.9), що зв'язано з наявністю на поверхні різного роду зміцнюючих фаз. Висока стійкість до тертя при насиченні гідридним титаном пов'язана, очевидно, з інтенсивним утворенням інтерметалідів [6] за схемою: $2TiH+2Fe \rightarrow 2FeTi+H_2$. Існування піку на графіках (рис.9), імовірно, пов'язано з припрацюванням трибомеханічної системи.

перетворення в Fe та Ti інтенсифікує дифузійні процеси при насиченні та спіканні порошкових матеріалів. Режим термоцикування забезпечує інтенсивне утворення інтерметалідів в сплаві, що не спостерігається при ізотермічному процесі.

На границях зерен при багаторазовому фазовому перетворенні формуються аморфитизовані фази, які утворюють мезоструктуру сплаву і відіграють роль твердої змазки. Отже, зносостійкість порошкових матеріалів забезпечується як утворенням інтерметалідів так і формуванням мезоструктури.

Висновки

Використання явища природного поліморфного

Петрик І.Я. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] П.И. Мельник. Диффузионное насыщение железа и твердофазные превращения в сплавах. Металлургия, М. 129 с. (1993).
- [2] А.П. Чейлях, Я.А. Чейлях. Поверхностное упрочнение сталей ферритного и мартенситного классов созданием метастабильных состояний методами цементации и термообработки / Сборник докладов 8-го Международного Конгресса «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов». Т.1, Харьков. сс. 84-89 (2007).
- [3] В.Б. Юферов, А.Н. Пономарев, Е.В. Муфель, А.Н. Озеров, И.В. Буравилов, В.Н. Ищенко. О выделении примесей из воды с помощью акустических импульсов / Сборник докладов 8-го Международного Конгресса «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов». Т.1, Харьков. сс. 239-242 (2007).
- [4] А.М. Ніколенко, В.М. Кіндрачук. Мазоскопічні аспекти проблематики структурної інженерії металів // *Фізика і хімія твердого тіла*, 3(1), сс. 76-80 (2002).
- [5] *Справочник по триботехнике*. Под ред. М. Хебды, А.В. Чичинадзе. Т.1. Машыностроение, М. 400 с. (1989).
- [6] А.Г. Алексанян, С.К. Долуханян, В.Ш. Шехтман, А.А. Манташян, Д.Г. Миалян, О.П. Тер-Галстян. Новый метод получения сплавов на основе переходных металлов / Водородное металловедение и химия углеродных наноматериалов. – материалы конференции. К. сс. 148-149 (2007).

І.Я. Петрик

I. Ya. Petryk

Structure Formation of Alloy of Fe –Ti System at Diffusion Saturation and Sintering from Powder Materials and its Influence on Tribotechnical Properties

*Precarpathion National University named after V. Stefanyk,
Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine,
e-mail: ivan.petryk@rambler.ru, phone: +(03422) 59-60-80*

It is shown, that structure formation of alloy of Fe –Ti system as by diffusion titanizing of sprayed iron powder, so by sintering of mixture of iron and titanium powders, depends on regime of thermal treatment (isothermal exposure and thermocycling). Accordingly, different deterioration at dry friction depend on obtained alloy structure is characteristic.