

Обработка металлов (технология • оборудование • инструменты). 2021 Том 23 № 3 с. 124–138 ISSN: 1994-6309 (print) / 2541-819X (online) DOI: 10.17212/1994-6309-2021-23.3-124-138



Обработка металлов (технология · оборудование · инструменты)



Сайт журнала: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov

Влияние химического состава матрицы на структуру и свойства монолитных СВС-композитов

Наталия Пугачева^{1, a, *}, Юрий Николин^{2, b}, Татьяна Быкова^{1, c}, Екатерина Сенаева^{1, d}

Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук, ул. Комсомольская, 34, г. Екатеринбург, 620049, Россия
 Общество с ограниченной ответственностью «Солид Флэйм», пр. Ленина, 54, корп. 5, г. Екатеринбург, 620075, Россия

^{*a*} ^{*b*} https://orcid.org/0000-0001-8015-8120, ^{*c*} nat@imach.uran.ru, ^{*b*} ^{*b*} https://orcid.org/0000-0003-1070-2076, ^{*c*} sf.ekb@mail.ru, ^{*c*} ^{*c*} ^{*b*} https://orcid.org/0000-0001-8625-2310, ^{*c*} nata5-4@yandex.ru

ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК669.017.16

АННОТАЦИЯ

История статьи: Поступила: 15 июня 2021 Рецензирование: 08 июля 2021 Принята к печати: 14 июля 2021 Доступно онлайн: 15 сентября 2021

Ключевые слова: Самораспространяющийся высокотемпературный синтез Композит Матрица Карбид бора Карбид титана Диборид титана Твердость Износостойкость Прочность

Финансирование:

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Пластометрия» ИМАШ УрО РАН в соответствии с государственным заданием по теме № АААА-А18-118020790145-0.

Благодарности: Авторы выражают благодарность к.т.н. Р.А. Савраю и И.А. Заболоцких за помощь в проведении экспериментов. щегося высокотемпературного синтеза (СВС), является актуальной задачей материаловедения. Наибольшее распространение метод СВС получил в области создания новых порошковых материалов. Получению монолитных беспористых композитов уделено значительно меньше внимания. Для монолитных композитов весьма важным является выявление роли металлической матрицы и фазовых превращений в процессе вторичного структурообразования после завершения процесса синтеза при охлаждении полученного материала. Цель данной работы заключалась в проведении сравнительного анализа структуры и свойств СВС-композитов систем Fe-Ti-C-B, Fe-Ni-Ti-C-B, Fe-Ni-Cr-Ti-C-B и Сu-TiC-B. Материалы и методы исследования. Композиты получали из порошковых смесей, состоящих из термореагирующих компонентов Ti, C, и B, а также матричных Fe, Fe-Ni, Fe-Ni-Cr и Cu. Исходные порошки тщательно перемешивали, загружали в стальной трубный контейнер и выполняли предварительное компактирование порошковой смеси. Затем проводили нагрев заготовок в электропечи до температуры начала самовоспламенения. После завершения СВС заготовки деформировали с усилием 250 МПа в гидравлическом прессе при температуре не ниже 1000 °С. Из полученных сэндвич-пластин вырезали образцы для микроструктурных исследований, определения плотности, измерения твердости, испытаний на поперечный изгиб и абразивную износостойкость. Результаты и обсуждение. Все исследованные композиты характеризовались неравномерным распределением упрочняющих частиц ТіС и ТіВ, по объему. Использование матрицы Fe-Ni привело к формированию областей с эвтектической структурой у-Fe + Fe, В в композите и дополнительной упрочняющей фазы Ni, Ti. Использование металломатричных компонентов Fe-Ni-Cr привело к формированию в матрице двух твердых растворов – аустенита и феррита, а по границам аустенитных зерен образовались частицы $Cr_{3,2}C_6$. Максимальную прочность на поперечный изгиб показали СВС-композиты систем Fe-Ti-C-B и Cu-Ti-C-B с матрицей из ГЦК твердых растворов. Все композиты имели твердость 66 -72 HRC и показали стойкость к абразивному изнашиванию на одном уровне.

Введение. Разработка новых износостойких материалов, получаемых методом самораспространяю-

Для цитирования: Влияние химического состава матрицы на структуру и свойства монолитных СВС-композитов / Н.Б. Пугачева, Ю.В. Николин, Т.М. Быкова, Е.И. Сенаева // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2021. – Т. 23, № 3. – С. 124–138. – DOI: 10.17212/1994-6309-2021-23.3-124-138.

*Адрес для переписки

Пугачева Наталия Борисовна, д.т.н., доцент, главный научный сотрудник, Институт машиноведения УрО РАН, ул. Комсомольская, 34, 620049, г. Екатеринбург, Россия **Тел.:** 8 (343) 362-30-23, **е-mail:** nat@imach.uran.ru

Введение

Разработкой технологии создания новых композиционных материалов с использованием метода CBC занимаются около 50 лет, но до сих пор остается множество нерешенных вопросов.

При создании износостойких СВС-композитов основное внимание обычно уделяется упрочняющим фазам – карбидам и боридам, которые обеспечивают высокие значения твердости и износостойкости [1-5]. Наибольшее распространение метод СВС получил в области создания новых порошковых материалов [6-8]. Недостаточно внимания уделяется монолитным СВС-композитам, которые используются в основном в качестве инструментальных материалов. Расширение сферы применения монолитных СВС-композитов, связанное с расширением диапазона их прочностных характеристик, делает важным выявление роли металлической матрицы. Недостаточно изучены явления, происходящие при вторичном структурообразовании в таких композитах. Противоречивы данные по влиянию эвтектик, неизбежно появляющихся в процессе синтеза многокомпонентных систем, таких как Fe-Ni-Ti-C-B и Ni-Cr-Ti-C-В [9–16]. Определенные трудности до сих пор существуют в получении беспористых монолитных композитов, предназначенных для деталей и элементов конструкций, испытывающих абразивное воздействие на большой площади поверхности. При механических нагрузках, особенно ударных, возникает опасность трещинообразования и быстрого разрушения композитов. Для получения удовлетворительного сочетания износостойкости с прочностью необходимо уделять особое внимание металлической матрице и процессам, происходящим в ней при вторичном структурообразовании, а также найти дополнительные способы изменения строения, химического состава и свойств матрицы, что в конечном итоге приведет к изменению свойств композита в целом [17-22]. В связи с вышеизложенным исследования влияния металлической матрицы на свойства СВСкомпозитов являются актуальными, поскольку они позволят внести определенный вклад в создание научных основ получения высокоизносостойких материалов, отличающихся высокими показателями прочности.

Цель данной работы заключалась в проведении сравнительного анализа структуры и свойств CBC-композитов систем Fe-Ti-C-B, Fe-Ni-Ti-C-B, Fe-Ni-Cr-Ti-C-B и Cu-Ti-C-B.

Материалы и методы исследования

Исследованы монолитные CBC-композиты разного химического состава, полученные по технологии, описанной в работах [23,24]. Исходная порошковая смесь состоит из термореагирующих и матричных компонентов. Термореагирующие компоненты (ТРК) – это порошки титана, углерода и карбида бора B₄C. Расчет процентного содержания этих компонентов в составе ТРК производился из условия осуществления реакции в стехиометрических пропорциях:

$$4\mathrm{Ti} + \mathrm{C} + \mathrm{B}_{4}\mathrm{C} \rightarrow 2\mathrm{Ti}\mathrm{C} + 2\mathrm{Ti}\mathrm{B}_{2}.$$
 (1)

Матричные компоненты – порошки Fe, Cr, Ni, Cu. В работе использовались следующие порошки: титана ПТМ-1 (размер частиц 15...45 мкм), карбида бора M20 (12...20 мкм), углерода технического П-804Т (1...4 мкм), железа ПЖРВ-3 (40...100 мкм), никеля ПНК-УТЗ (1...20 мкм), меди ПМР-1 (40...100 мкм), хрома ПХ1М (20...100 мкм). Исходные порошки помещались в шаровую мельницу объемом 5 литров вместе с мелющими шарами из стали ШХ15. Соотношение массы порошков к массе шаров составляло 1:3. Вид смешивания – сухое. Время смешивания – 12 часов.

Ранее было показано, что минимальная пористость композитов системы Fe-Ni-Ti-C-В получается при содержании ТРК в порошковой смеси не более 30 масс. % [25–29]. Химический состав порошковых смесей для получения СВСкомпозитов приведен в табл. 1.

Полученную порошковую смесь засыпали в стальной трубный контейнер из малоуглеродистой конструкционной стали (марки Ст3). Выполняли первичное компактирование порошковой смеси с помощью специальной оснастки. Затем заготовку помещали в электрическую печь и нагревали до температуры начала экзотермических реакций (1030 °C). После окончания СВС горячую заготовку переносили в гидравлический пресс и компактировали с нагрузкой не менее 250 МПа для устранения внутренней пористости. В результате были получены сэндвич-пластины, внешний вид которых показан на рис. 1.

Структуру композитов исследовали на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGAII XMU. Твердость по Роквеллу измеряли

- Таблица 1
 - Table 1

№ п/п	ТРК (Ті–С–В)	Fe	Ni	Cr	Cu			
1	30	70	0	0	0			
2	30	50	20	0	0			
3	30	35	20	15	0			
4	30	0	0	0	70			

Химический состав порошковых смесей для получения CBC-композитов, масс. % The chemical composition of powder mixtures for obtaining SHS composites, mass. %



Рис. 1. Внешний вид сэндвич-пластин из монолитных CBC-композитов *Fig. 1.* Appearance of sandwich panels made of SHS-composites

на твердомере. Локальный химический состав фаз композитов определяли с помощью энергодисперсионной и волнодисперсионной приставок фирмы OXFORD к сканирующему микроскопу. Фазовый рентгеноструктурный анализ выполнен на рентгеновском дифрактометре SHIMADZU в Кα-излучении хрома.

Плотность определяли методом гидростатического взвешивания образцов на воздухе и в дистиллированной воде. Взвешивание проводили на аналитических весах Ohas Pioner РА 214. Плотность композита определяли по формуле

$$\rho = \frac{m_{\rm l}}{m_{\rm l} - m_2} \rho_{\rm B},\tag{2}$$

где m_1 – масса образца на воздухе; m_2 – масса образца в воде; $\rho_{\rm B}$ – плотность дистиллированной воды ($\rho_{\rm B} = 998~{\rm kr/m}^3$). Погрешность составляла не более 0,2 % от измеряемой величины.

Испытания на поперечный изгиб проводили по ГОСТ 20019–74 «Сплавы твердые спеченные. Метод определения предела прочности при по-

перечном изгибе». Испытания проводили на образцах типа A (размером $35 \times 5 \times 5$ мм), скорость испытания составила 0,2 мм/мин, расстояние между осями опор 30 мм. Предел прочности при поперечном изгибе R_{bm} 30 рассчитывали по формуле

$$R_{bm} = \frac{3Fl}{2bh^2},\tag{3}$$

где F – наибольшая сила, соответствующая моменту разрушения образца, Н; l – расстояние между осями опор, мм; h – высота образца (размер, совпадающий с направлением приложения силы при испытании), мм; b – ширина образца (размер, перпендикулярный высоте), мм.

Испытания абразивной износостойкости проводили по методике, подробно описанной в работах [26, 27]. Износостойкость образцов оценивали по относительному изменению массы (Δm_{orru}) , которую рассчитывали по формуле

$$\Delta m_{\rm oth} = \Delta m/m_0, \tag{4}$$

где m_0 – начальная масса образа; m – масса образца после испытаний. Кроме того, рассчитывали значения коэффициента трения (*K*) и относительный износ (ε) по формулам

$$K = F_{\rm TD}/N,\tag{5}$$

$$\varepsilon = \Delta m / \Delta m_{\rm ar}^{2} \tag{6}$$

где Δm – потеря массы образца; $\Delta m_{_{3T}}$ – потеря массы эталона (в качестве эталона выбран образец из стали 40Х). Поверхность износа после испытаний исследовали с помощью оптического интерферометра-профилометра Wyko, на котором определяли шероховатость поверхности *Ra*.

Результаты и их обсуждение

Условия нагрева и геометрические размеры заготовок с различными составами порошковых смесей были одинаковыми. Горячее компактирование сразу после завершения синтеза позволяет получить плотные беспористые композиты. Во всех исследованных композитах армирующими фазами являются частицы карбида титана TiC и диборида титана ТіВ₂. Эти фазы образуются в результате протекания экзотермической реакции (1), которую можно представить в виде комбинации химических реакций:





OBRABOTKA METALLOV

Ti

$$+ C \rightarrow TiC + Q,$$
 (7)

$$3\text{Ti} + \text{B}_4\text{C} \rightarrow \text{Ti}\text{C} + 2\text{Ti}\text{B}_2 + \text{Q}.$$
 (8)

Частицы TiC серого цвета размером от 0,5 до 2 мкм имеют форму, близкую сферической (рис. 2, a). Частицы ТіВ₂ черного цвета размером 2...10 мкм имеют форму, близкую кубу (рис. 2, δ). Во всех исследованных композитах распределение армирующих частиц неравномерно по объему: одни области содержат преимущественно частицы TiC, другие – TiB₂. Это, очевидно, связано с неоднородным распределением углерода



Рис. 2. Морфология и характер распределения частиц упрочняющих фаз TiC и TiB₂ в исследованных СВС-композитах:

10 мкм

a – матрица Fe; δ – Fe +Ni; e – Fe + Ni + Cr; e – Cu

Fig. 2. Morphology and distribution of particles of strengthening TiC and TiB₂ phases in the studied SHS composites:

a - Fe matrix; $\delta - Fe + Ni$; e - Fe + Ni + Cr; e - Cu

(сажи) и карбида бора В₄С в объеме исходной порошковой смеси несмотря на тщательное перемешивание исходных порошков перед засыпкой в стальной кожух. Причиной этого является склонность многокомпонентных порошковых смесей, состоящих из порошков с различной формой частиц, дисперсией и насыпной плотностью, к механической сегрегации, обусловленной воздействием внешних сил. В нашем случае этими силами являются силы тяжести (пересыпание порошковой смеси из смесителя в трубный контейнер) и давления (силовое компактирование на гидравлическом прессе). В областях с преимущественным содержанием сажи реализуется химическая реакция (7), а там, где наблюдается более высокая концетрация карбида бора, – реакция (8).

При одинаковых условиях формирования CBC-композитов различный химический состав матрицы оказывает влияние на структуру и характер распределения химических элементов по объему получаемого материала. В зависимости от химического состава матрица композитов состоит из разных фаз (табл. 2). Композит системы Fe-Ti-C-B (получен из порошковой смеси состава 1, табл. 1) содержит аустенитную матрицу и армирующие частицы TiC и TiB₂, характеризуется твердостью 63...68 HRC и имеет прочность R_{bm} 30 = 800 МПа. Микроструктура композита показана на рис. 3, *a*.

Добавление никеля в состав матрицы (порошковая смесь состава 2, табл. 1) привело к образованию отдельных участков с эвтектической структурой γ -Fe + Fe₂B в композите с характерной скелетообразной структурой (рис. 3, δ). Условия образования такой эвтектической структуры были ранее описаны в работе [25]. Оси дендритов обогащены железом и содержат бор, а междендритные пространства представляют собой аустенит (рис. 4 и табл. 3). Отдельные микропоры размерами не более 5 мкм зафиксированы на участках с эвтектикой γ -Fe + Fe₂B. Возможно, именно с образованием эвтектических структур, разрушение которых требует малой работы, связана относительно невысокая прочность этого композита на изгиб $R_{bm} = 620$ МПа (см. табл. 2).

Основу металлической матрицы композита системы Fe-Ni-Cr-Ti-C-B, полученного из порошковой смеси состава 3 (см. табл. 1), составляет аустенит (обозначен цифрой 1, рис. 5, а). Кроме того, в матрице образовались области хромистого феррита (обозначены цифрой 2, рис. 5, а). Хром также участвует в образовании карбидов Cr₂₃C₆, частицы которых выделяются по границам аустенитных зерен (тонкие прослойки, обогащенные хромом, рис. 5, в). Частицы карбида и диборида титана формируются в основном в твердом растворе на основе Ni (рис. 2, в и 5, д, е). Композит достаточно плотный, зафиксированы единичные микропоры с максимальным размером 5 мкм, расположенные главным образом между скоплениями частиц ТіВ₂. Фазовый рентгеноструктурный анализ

Таблица 2

Table 2

			1		
№ п/п	Элементы матрицы	Фазовый состав	HRC	ρ, кг/м ³	<i>R_{bm}</i> 30, МПа
1	Fe	γ -твердый раствор Ti в решетке Fe, TiC, TiB $_2$	6368	6500	800
2	Fe-Ni	γ -твердый раствор Ni в решетке Fe, Fe ₂ B, TiC, TiB ₂ , Ni ₃ Ti	6670	7000	620
3	Fe-Ni-Cr	γ -твердый раствор Ni в решетке Fe, α -твердый раствор Cr в решетке Fe, TiC, TiB ₂ , Ni ₃ Ti, Cr ₂₃ C ₆	6872	6900	670
4	Cu	Твердый раствор Ті в решетке Cu, TiC, TiB ₂ , B_4C, B	6570	6700	830
		·			

Фазовый состав, твердость и плотность CBC-композитов Phase composition, hardness and density of SHS composites



Рис. 3. Микроструктура исследованных CBC-композитов: a -матрица Fe; $\delta -$ Fe +Ni; e - Fe + Ni + Cr; e - Cu *Fig. 3.* Microstructure of the studied SHS composites: a - Fe matrix; $\delta -$ Fe + Ni; e - Fe + Ni + Cr; e - Cu

показал присутствие интерметаллида Ni₃Ti, как и в композите состава 2. Твердость композита состава 3 составила 66...72 HRC, а прочность на изгиб R_{bm} 30 = 670 МПа (табл. 2).

Температура плавления меди (1083 °C) значительно ниже, чем у железа (1538 °C), хрома (1907 °C) и никеля (1455 °C). В связи с этим при одинаковом тепловом эффекте процесса CBC всех исследуемых порошковых составов (содержание ТРК в смеси одинаково) следует ожидать существенно различающиеся условия формирования структуры композитов. При микрорентгеноспектральном исследовании композита с медной матрицей, полученного из порошковой смеси состава 4 (табл. 1), установлено наличие отдельных скоплений частиц карбида бора, которые не успели полностью прореагировать по реакции (7). Вероятно, имела место следующая реакция:

$$2\mathrm{Ti} + \mathrm{B}_{4}\mathrm{C} \rightarrow \mathrm{Ti}\mathrm{C} + \mathrm{Ti}\mathrm{B}_{2} + 2\mathrm{B} + \mathrm{Q}. \tag{9}$$

Частицы B₄C и бор были зафиксированы только по результатам микрорентгеноспектрального анализа на отдельных участках



Рис. 4. Распределение химических элементов в областях с дендритной структурой композита Fe-Ni-Ti-C-B:

a– изображение во вторичных электронах;
б– в характеристическом рентгеновском излучении Fe;
 $e-{\rm Ni};\, e-{\rm Ti};\, \partial-{\rm C};\, e-{\rm B}$

Fig.4. Chemical elements distribution in the regions with the dendritic structure of the composite Fe-Ni-Ti-C-B:

a – image in secondary electrons; δ – in the characteristic X-ray radiation Fe; *e* – Ni; *e* – Ti; ∂ – C; *e* – B

Таблица 3

The chemical composition of the composite in the areas marked in Fig. 4, a, at.%							
№ п/п	В	С	Ti	Fe	Ni	Фазы	
1	31,83	0	0,48	66,81	0,88		
2	32,15	0	0,43	66,80	0,62	Fe ₂ B	
3	31,98	0	0,54	66,20	0,78		
4	0	5,74	0,50	65,54	28,22		
5	0	5,50	0,46	64,04	30,00	γ-Fe	
6	0	5,22	0,73	66,40	27,65		
7	0	15,90	12,25	51,65	23,50	v Eo TiC	
8	0	22,36	11,93	55,85	21,56	γ-re, 11C	
9	17, 50	20,85	22,24	33,65	5,76	γ-Fe, TiC, TiB ₂	
10	56,78	0	27,34	11,14	4,74		
11	62,64	0	24,68	9,70	2,98	TiB ₂	
12	60,73	0	25,24	10,85	3,18		
13	0	28,65	24,26	35,11	11,98	γ-Fe, TiC	
14	43,90	12,00	16,50	32,83	7,06	" Eo TiD TiC	
15	47,75	11,65	19,42	30,31	5,92	γ -re, ΠD_2 , ΠC	

Химический состав композита в участках, отмеченных на рис. 4, а, ат. %

4	0	5,74	0,50	65,54	28,22		
5	0	5,50	0,46	64,04	30,00		
6	0	5,22	0,73	66,40	27,65		
7	0	15,90	12,25	51,65	23,50		
8	0	22,36	11,93	55,85	21,56		
9	17, 50	20,85	22,24	33,65	5,76		
10	56,78	0	27,34	11,14	4,74		
11	62,64	0	24,68	9,70	2,98		
12	60,73	0	25,24	10,85	3,18		
13	0	28,65	24,26	35,11	11,98		
14	43,90	12,00	16,50	32,83	7,06		
15	47,75	11,65	19,42	30,31	5,92		
поверхности шлифа композита системы в результате химического в							

.

Cu-Ti-C-В (рис. 6 и табл. 4). Тем не менее прочность этого композита оказалась максимальной из всех исследованных $R_{bm} = 830 \text{ M}\Pi a$ (см. табл. 2).

Абразивная износостойкость всех исследованных СВС-композитов оказалась примерно одинаковой (табл. 5). Относительная износостойкость была рассчитана в сравнении с показателями для образцов конструкционной стали 40X, поэтому для нее $\varepsilon = 1$. Карбид кремния более твердый (3000...3200 HV) по сравнению с электрокорундом (2000...2300 HV) [28], поэтому для всех испытанных композитов относительный износ є при испытаниях с карбидом кремния выше. Коэффициент трения находится на уровне 0,5 для всех исследованных композитов. Минимальная шероховатость поверхности характерна для композита с медной матрицей.

Выволы

Во всех исследованных композитах основные армирующие фазы – частицы карбида титана TiC и диборида титана TiB₂, образовавшиеся

заимодействия исходных порошков и неравномерно распределенные в объеме композитов. Матрица композитов состоит из твердых растворов на основе кристаллических решеток Fe, Cr, Ni или Cu. Чем больше металлов входит в состав матрицы, тем более неоднороден композит по химическому составу. Максимальной химической неоднородностью характеризуется композит системы Fe-Ni-Cr-Ti-C-B.

Введение в железную матрицу Ni привело к образованию областей с эвтектической структурой ү-Fe + Fe₂B и дополнительной упрочняющей фазы – интерметаллида Ni₃Ti.

Матрица композита системы Fe-Ni-Cr-Ti-C-B состоит из двух твердых растворов: на основе аустенита (Fe-Ni) и на основе феррита (Fe-Cr). К армирующим частицам ТіС, ТіВ, и Ni₃Ti добавились частицы карбида хрома Cr₂₃C₆, образовавшиеся по границам аустенитных матричных зерен.

При формировании композита системы Си-Ті-С-В реакция синтеза карбида и диборида титана реализовалась неполностью. Помимо фаз ТіС и ТіВ₂ в отдельных объемах этого композита C_M

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ



д

е

Рис. 5. Распределение химических элементов в композите Fe-Ni-Cr-Ti-C-B: *a* – изображение во вторичных электронах; δ – в характеристическом рентгеновском излучении Fe; e – Cr; e – B

Fig.5. Chemical elements distribution in the composite Fe-Ni-Cr-Ti-C-B: *a* – image in secondary electrons; δ – in the characteristic X-ray radiation Fe; e – Cr; e – Ti; ∂ – C; e – B

MATERIAL SCIENCE



Рис. 6. Распределение элементов в композите системы Cu-Ti-C-B: а – изображение во вторичных электронах с участками микроанализа; б – изображение в характеристическом рентгеновском излучении Cu; e - Ti; c - C; $\partial - B$

д

Fig. 6. Chemical elements distribution in the composite Cu-Ti-C-B:

г

a – image in secondary electrons with the microanalyses regions; δ – in the characteristic X-ray radiation Cu; β – Ti; $e - C; \partial - B$

Таблица 4

Table4

Химический состав структурных составляющих композита Cu-Ti-C-B, отмеченных на рис. 6, а, ат. %

The chemical composition of the structural components of the Cu-Ti-C-B composite shown in Fig. 6, *a*, at. %

№ п/п	В	С	Ti	Cu	Фазы	
1	78,7	22,3	0	0	B_4C	
2	84,8	21,2	0	0		
3	88,2	0	0	11,8	B + Cu	
4	17,9	18,4	17,5	46,2		
5	35,5	24,6	33,5	6,4	$C_{\rm T}$ + T; D + T; C	
6	21,2	21,4	31,6	25,8	$Cu + IIB_2 + IIC$	
7	32,40	17,28	35,15	15,17		

Таблица 5

Table 5

Результаты испытаний на абразивную износостойкость Abrasion Resistance Test Results

№ п/п	Состав матрицы	$\Delta m/m_0^{}$, %	3	K	<i>Ra</i> , мкм	
1 F	Fe	0,71	1,84	0,51	1.53	
		1,32	0,87	0,57	1,00	
2	Eo Ni	1,8	1,95	0,52	1 53	
	1.6-111	2,5	1,39	0,55	1,55	
3	Fe-Ni-Cr	0,4	3,16	0,45	1.40	
		re-m-ci	1,0	1,24	0,50	1,49
4	Cu	0,6	1,96	0,49	1 1	
		1,2	0,99	0,56	1,1	
5	Сталь 40Х	1,3	1	0,65	2.0	
		1,3	1	0,66	∠,0	

1 – Испытания по электрокорунду.

2 – Испытания по карбиду кремния.

зафиксированы частицы непрореагировавшего исходного карбида бора B₄C, вокруг которых образовалась тонкая прослойка твердого раствора на основе Cu с частицами бора.

СВС-композиты с матрицей, состоящей из твердого раствора с ГЦК кристаллической решеткой, показали наибольшую прочность при испытаниях на поперечный изгиб. Абразивная износостойкость всех исследованных композитов находится на одном уровне. Минимальная шероховатость после испытаний зафиксирована у композита с медной матрицей.

Список литературы

1. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.В. Курбаткина, Ю.М. Максимов, В.И. Юхвид. – М.: МИСиС, 2011. – 378 с. – ISBN 978-5-87623-463-6.

2. *Рогачев А.С., Мукасьян А.С.* Горение для синтеза материалов. – М.: Физматлит, 2012. – 400 с. – ISBN 978-5-9221-1441-7.

3. Физикохимические и технологические основы СВС / Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская. – М.: БИНОМ, 1999. – 176 с. – ISBN 5-7989-0126-2.

4. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 567 с. – ISBN 978-5-94275-360-3. 5. *Мержанов А.Г.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // Физическая химия. Современные проблемы / под ред. Я.М. Колотыркина. – М.: Химия, 1983. – С. 6–44.

6. Nanoparticle dispersionstrengthened coatings and electrode materials for electrospark deposition / E.A. Levashov, P.V. Vakaev, E.I. Zamulaeva, A.E. Kudryashov, Yu.S. Pogozhev, D.V. Shtansky, A.A. Voevodin, A. Sanz // Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 515, iss. 3. – P. 1161–1165. – DOI: 10.1016/j. tsf.2006.07.140.

7. Влияние легирования композитных Ті–ТіСпокрытий переходными и вентильными металлами на их структуру и механические свойства / И.Г. Жевтун, П.С. Гордиенко, Ю.Н. Кульчин, Е.П. Субботин, С.Б. Ярусова, А.В. Голуб // Физика металлов и металловедение. – 2019. – Т. 120, № 1. – С. 27–33. – DOI: 10.1134/S0015323018100157.

8. Щукин А.С., Сычёв А.Е. Особенности строения переходной зоны NiAl/Mo, сформированной в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Физика металлов и металловедение. – 2019. – Т. 120, № 9. – С. 925–930. – DOI: 10.1134/ S0015323019090134.

9. Microstructure and mechanical properties of TiC-TiN-Zr-WC-Ni-Co cermets / X. Zhang, N. Liu, C. Rong, J. Zhou // Ceramics International. – 2009. – Vol. 35, iss. 3. – P. 1187–1193. – DOI: 10.1016/j.cera-mint.2008.06.005.

10. *Heiligers Ch., Neethling J.H.* Crystal structure of the binder phase in a model HfC-TiC-Ni material// Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – Vol. 453, iss. 1–2. – P. 222–228. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.05.094.

MATERIAL SCIENCE

11. *Zhang X., Liu N.* Effects of ZrC on microstructure, mechanical properties and thermal shock resistance of TiC-ZrC-Co-Ni cermets // Materials Science and Engineering: A. – 2013. – Vol. 561. – P. 270–276. – DOI: 10.1016 / j.msea.2012.11.003.

12. *Kwon W.T., Park J.S., Kang S.* Effect of group IV elements on the cutting characteristics of Ti(C,N) cermet tools and reliability analysis // Journal of Materials Processing Technology. – 2005. – Vol. 166, iss. 1. – P. 9–14. – DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2004.06.009.

13. Mechanochemical synthesis of nanocomposite powder for ultrafine (Ti, Mo)C-Ni cermet without corerim structure / Y.-K. Kim, J.-H. Shim, Y.W. Cho, H.-S. Yang, J.-K. Park // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2004. – Vol. 22, iss. 4–5. – P. 193–196. – DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2004.06.004.

14. LaSalvia J.C., Kim D.K., Meyers M.A. Effect of Mo on microstructure and mechanical properties of TiC–Ni-based cermets produced by combustion synthesis – impact forging technique // Materials Science and Engineering: A. – 1996. – Vol. 206, iss. 1. – P. 71–80. – DOI: 10.1016/0921-5093(95)09994-8.

15. Effect of Mo addition on microstructure and mechanical properties of (Ti,W)C solid solution based cermets / G. Zhang, W. Xiong, Q. Yang, Z. Yao, S. Chen, X. Chen // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2014. – Vol. 43, iss. 4–5. – P. 77– 82. – DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2013.11.004.

16. *Ettmayer P*. Hardmetals and cermets // Annual Review of Materials Research. – 1989. – Vol. 19. – P. 145–164. – DOI: 10.1146/annurev.ms.19.080189.001045.

17. *Хусид Б.М., Мержанов А.Г.* Структурные превращения при безгазовом горении гетерогенных систем с плавящимся металлическим реагентом // Доклады АН СССР. – 1988. – Т. 298, № 2. – С. 414–417.

18. *Holt J.B, Munir Z.A.* Combustion synthesis of titanium carbide – theory and experiment // Journal of Materials Science. – 1986. – Vol. 21. – P. 251–259. – DOI: 10.1007 / BF01144729ID.

19. Technological aspects of manufacturing new synthetic titanium and molybdenum carbide-based tool materials / E.A. Levashov, B.V. Vyushkov, K.N. Egory-chev, I.P. Borovinskaya // International Journal of SHS. – 1996. – Vol. 5, iss. 3. – P. 293.

20. Levashov E.A., Kurbatkina V.V. Regularities of composite materials with micrograded grain struc-

ture formation // Materials Science Forum. – 2004. – Vol. 492–493. – P. 615–620. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.492-493.

21. Effects of nanocrystalline powders additions on the characteristics of combustion process, phase and structure-formation, and properties of SHS alloys on titanium carbide base / E.A. Levashov, O.V. Malochkin, A.E. Kudryashov, F. Gammel, R. Suchentrunk // Journal of Materials Synthesis and Processing. – 2002. – Vol. 10, iss. 5. – P. 231–236. – DOI: 10.1023/A:1023033907477.

22. *Nowotny H., Rogl P., Schuster J.C.* Structural chemistry of complex carbides and related compounds // Journal of Solid State Chemistry. –1982. –Vol. 44, iss. 1. – P. 126–133. – DOI: 10.1016/0022-4596(82)90409-1.

23. Многослойная износостойкая пластина / Николин Ю.В., Зяткевич В.В., Блинков О.Г. Приоритет от 07.08.2014 до 07.08.2024.

24. Патент 2680489 Российская Федерация. Способ изготовления многослойной износостойкой пластины / Николин Ю.В., Матевосян М.Б., Кочугов С.П., Пугачева Н.Б. – Заявл. 10.11.2017; опубл. 21.02.2019, Бюл. № 6.

25. Структура СВС-композитов системы Fe-Ti-C-B / Н.Б. Пугачева, Ю.В. Николин, Е.И. Сенаева, И.Ю. Малыгина // Физика металлов и металловедение. – 2019. – Т. 120, № 11. – С. 1174–1180. – DOI: 10.1134/S0015323019110135.

26. Вихретоковый контроль структурного состояния, твердости и абразивной износостойкости высокопрочного чугуна, подвергнутого лазерной закалке и последующему отпуску / А.В. Макаров, Э.С. Горкунов, Л.Х. Коган, И.Ю. Малыгина, А.Л. Осинцева // Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures. – 2015. – Iss. 6. – С. 90–103. – DOI: 10.17804/2410-9908.2015.6.090-103.

27. Влияние лазерной закалки и последующей термической обработки на структуру и износостой-кость цементированной стали 20ХНЗА / А.В. Макаров, Л.Г. Коршунов, И.Ю. Малыгина, А.Л. Осинцева // Физика металлов и металловедение. – 2007. – Т. 103, № 5. – С. 536–548.

28. РД 50-672–88. Расчеты и испытания на прочность. Классификация видов изломов. Методические указания. – М.: Госстандарт, 1989. – 21 с.

29. *Хрущов М.М., Бабичев М.А.* Абразивное изнашивание. – М.: Наука, 1970. – 252 с.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© 2021 Авторы. Издательство Новосибирского государственного технического университета. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

OBRABOTKA METALLOV



Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science. 2021 vol. 23 no. 3 pp. 124–138 ISSN: 1994-6309 (print) / 2541-819X (online) DOI: 10.17212/1994-6309-2021-23.3-124-138



Influence of the chemical composition of the matrix on the structure and properties of monolithic SHS composites

Nataliya Pugacheva^{1, a, *}, Yuri Nikolin^{2, b}, Tatiana Bykova^{1, c}, Ekaterina Senaeva^{1, d}

Institute of Engineering Science, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, 34 Komsomolskaya str., Yekaterinburg, 620049, Russian Federation
 Solid Flame Ltd., Lenin Ave., 54, box. 5, Yekaterinburg, 620075, Russian Federation

^{*a*} ^{*b*} https://orcid.org/0000-0001-8015-8120, ^{*c*} nat@imach.uran.ru, ^{*b*} ^{*b*} https://orcid.org/0000-0003-1070-2076, ^{*c*} sf.ekb@mail.ru, ^{*c*} ^{*c*} https://orcid.org/0000-0001-8625-2310, ^{*c*} nata5-4@yandex.ru

ARTICLE INFO

ABSTRACT

Article history: Received: 15 June 2021 Revised: 08 July 2021 Accepted: 14 July 2021 Available online: 15 September 2021

Keywords: Self-propagating high-temperature synthesis Composite The matrix Boron carbide Titanium carbide Titanium diboride Hardness Wear resistance Strength

Funding

The work was carried out on the equipment of the Plastometriya Shared Use Center of the IMASH UB RAS in accordance with the state assignment on the topic No. AAAA-A18-118020790145-0.

Acknowledgements

The authors are grateful to Ph.D. R.A. Savrai and I.A. Zabolotskikh for help with the experiments.

Introduction. The development of new wear-resistant materials obtained by the method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) is an urgent problem in materials science. The SHS method is most widely used in the field of creating new powder materials. Much less attention has been paid to the production of monolithic nonporous composites. For monolithic composites, it is very important to identify the role of the metal matrix and phase transformations in the process of secondary structure formation after the completion of the synthesis process when the obtained material is cooled. The aim of this work was to carry out a comparative analysis of the structure and properties of SHS composites of the Fe-Ti-C-B, Fe-Ni-Ti-C-B, Fe-Ni-Cr-Ti-C-B, and Cu-TiC-B systems. Materials and research methods. Composites were obtained from powder mixtures consisting of thermoreactive components Ti, C, and B, as well as matrix Fe, Fe-Ni, Fe-Ni-Cr, and Cu. The initial powders were thoroughly mixed, loaded into a steel tube container, and the powder mixture was preliminary compacted. Then, the workpieces were heated in an electric furnace to the temperature of the onset of autoignition. After completion of the SHS, the workpieces were deformed with a force of 250 MPa in a hydraulic press at a temperature not lower than 1000 ° C. Samples were cut from the obtained sandwich plates for microstructural studies, density determination, hardness measurements, transverse bending tests and abrasive wear resistance tests. Results and discussion. All investigated composites were characterized by an uneven distribution of strengthening particles TiC and TiB, over the volume. The use of the Fe-Ni matrix led to the formation of regions with the γ -Fe + Fe₂B eutectic structure in the composite and an additional strengthening phase Ni₂Ti. The use of Fe-Ni-Cr metal-matrix components led to the formation of two solid solutions in the matrix - austenite and ferrite, and $Cr_{23}C_6$ particles were formed along the boundaries of austenite grains. The maximum transverse bending strength was shown by SHS composites of the Fe-Ti-C-B and Cu-Ti-C-B systems with a matrix of FCC solid solutions. All composites had a hardness of 66 -72 HRC and showed the same abrasion resistance.

For citation: Pugacheva N.B., Nikolin Yu.V., Bykova T.M., Senaeva E.I. Influence of the chemical composition of the matrix on the structure and properties of monolithic SHS composites. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2021, vol. 23, no. 3, pp. 124–138. DOI: 10.17212/1994-6309-2021-23.3-124-138. (In Russian).

* Corresponding author

Pugacheva Nataliya B., D.Sc. (Engineering),
Associate Professor, Chief Researcher
Institute of Engineering Science, Ural Branch, Russian Academy of Sciences,
34 Komsomolskaya st.,
620049, Yekaterinburg, Russian Federation
Tel.: 8 (343) 362-30-23, e-mail: nat@imach.uran.ru

CM

References

1. Levashov E.A., Rogachev A.S., Kurbatkina V.V., Maksimov Yu.M., Yukhvid V.I. Perspektivnye materialy i tekhnologii samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza [Anced materials and technologies of self-propagating high-temperature synthesis]. Moscow, MISiS Publ., 2011. 378 p. ISBN 978-5-87623-463-6.

2. Rogachev A.S., Mukas'yan A.S. Gorenie dlya sinteza materialov [Combustion for the synthesis of materials]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2012. 400 p. ISBN 978-5-9221-1441-7.

3. Levashov E.A., Rogachev A.S., Yukhvid V.I., Borovinskaya I.P. Fizikokhimicheskie i tekhnologicheskie osnovy SVS [Physicochemical and technological foundations of SHS]. Moscow, BINOM Publ., 1999. 176 p. ISBN 5-7989-0126-2.

4. Amosov A.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G. Poroshkovaya tekhnologiya samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza materialov [Powder technology of self-propagating high-temperature synthesis of materials]. Moscow, Mashinostroenie-1 Publ., 2007. 567 p. ISBN 978-5-94275-360-3.

5. Merzhanov A.G. Samorasprostranyayushchiisya vysokotemperaturnyi sintez [Self-propagating high-temperature synthesis]. Fizicheskaya khimiya. Sovremennye problemy [Physical chemistry. Contemporary problems]. Ed. by Ya.M. Kolotyrkin. Moscow, Khimiya Publ., 1983, pp. 6-44.

6. Levashov E.A., Vakaev P.V., Zamulaeva E.I., Kudryashov A.E., Pogozhev Yu.S., Shtansky D.V., Voevodin A.A., Sanz A. Nanoparticle dispersion strengthened coatings and electrode materials for electrospark deposition. Thin Solid Films, 2006, vol. 515, iss. 3, pp. 1161–1165. DOI: 10.1016/j.tsf.2006.07.140.

7. Zhevtun I.G., Gordienko P.S., Yarusova S.B., Golub A.V., Kul'chin Y.N., Subbotin E.P. Effects of doping of composite Ti-TiC coatings with transition and valve metals on their structure and mechanical properties. The Physics of Metals and Metallography, 2019, vol. 120, no. 1, pp. 25–31. DOI: 10.1134/S0031918X18100150. Translated from Fizika metallov i metallovedenie, 2019, vol. 120, no. 1, pp. 27-33. DOI: 10.1134/S0015323018100157.

8. Shchukin A.S., Sytschev A.E. Peculiarities of a NiAl/Mo transition zone formed during self-propagating hightemperature synthesis. The Physics of Metals and Metallography, 2019, vol. 120, no. 9, pp. 848–852. DOI: 10.1134/ S0031918X19090138. Translated from Fizika metallov i metallovedenie, 2019, vol. 120, no. 9, pp. 925–930. DOI: 10.1134/S0015323019090134.

9. Zhang X., Liu N., Rong C., Zhou J. Microstructure and mechanical properties of TiC-TiN-Zr-WC-Ni-Co cermets. Ceramics International, 2009, vol. 35, iss. 3, pp. 1187–1193. DOI: 10.1016/j.ceramint.2008.06.005.

10. Heiligers Ch., Neethling J.H. Crystal structure of the binder phase in a model HfC-TiC-Ni material. Journal of Alloys and Compounds, 2008, vol. 453, iss. 1–2, pp. 222–228. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.05.094.

11. Zhang X., Liu N. Effects of ZrC on microstructure, mechanical properties and thermal shock resistance of TiC-ZrC-Co-Ni cermets. Materials Science and Engineering: A, 2013, vol. 561, pp. 270–276. DOI: 10.1016 / j.msea.2012.11.003.

12. Kwon W.T., Park J.S., Kang S. Effect of group IV elements on the cutting characteristics of Ti(C,N) cermet tools and reliability analysis. Journal of Materials Processing Technology, 2005, vol. 166, iss. 1, pp. 9-14. DOI: 10.1016/j. jmatprotec.2004.06.009.

13. Kim Y.-K., Shim J.-H., Cho Y.W., Yang H.-S., Park J.-K. Mechanochemical synthesis of nanocomposite powder for ultrafine (Ti,Mo)C-Ni cermet without core-rim structure. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2004, vol. 22, iss. 4–5, pp. 193–196. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2004.06.004.

14. LaSalvia J.C., Kim D.K., Meyers M.A. Effect of Mo on microstructure and mechanical properties of TiC-Nibased cermets produced by combustion synthesis – impact forging technique. Materials Science and Engineering: A, 1996, vol. 206, iss. 1, pp. 71-80. DOI: 10.1016/0921-5093(95)09994-8.

15. Zhang C., Xiong W., Yang Q., Yao Z., Chen S., Chen X. Effect of Mo addition on microstructure and mechanical properties of (Ti,W)C solid solution based cermets. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014, vol. 43, iss. 4–5, pp. 77–82. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2013.11.004.

16. Ettmayer P. Hardmetals and cermets. Annual Review of Materials Research, 1989, vol. 19, pp. 145–164. DOI: 10.1146/annurev.ms.19.080189.001045.

17. Khusid B.M., Merzhanov A.G. Strukturnye prevrashcheniya pri bezgazovom gorenii geterogennykh sistem s plavyashchimsya metallicheskim reagentom [Structural transformations in the absence of gas combustion of heterogeneous systems with a melting metal reagent]. Doklady Akademii nauk SSSR, 1988, vol. 298, no. 2, pp. 414-417. (In Russian).

18. Holt J.B, Munir Z.A. Combustion synthesis of titanium carbide - theory and experiment. Journal of Materials Science, 1986, vol. 21, pp. 251–259. DOI: 10.1007 / BF01144729ID.

19. Levashov E.A., Vyushkov B.V., Egorychev K.N., Borovinskaya I.P. Technological aspects of manufacturing new synthetic titanium and molybdenum carbide-based tool materials. *International Journal of SHS*, 1996, vol. 5, iss. 3, p. 293.

20. Levashov E.A., Kurbatkina V.V. Regularities of composite materials with micrograded grain structure formation. *Materials Science Forum*, 2004, vol. 492–493, pp. 615–620. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.492-493.

21. Levashov E.A., Malochkin O.V., Kudryashov A.E., Gammel F., Suchentrunk R. Effects of nanocrystalline powders additions on the characteristics of combustion process, phase and structure-formation, and properties of SHS alloys on titanium carbide base. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 2002, vol. 10, iss. 5, pp. 231–236. DOI: 10.1023/A: 1023033907477.

22. Nowotny H., Rogl P., Schuster J.C. Structural chemistry of complex carbides and related compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, 1982, vol. 44, iss. 1, pp. 126–133. DOI: 10.1016/0022-4596(82)90409-1.

23. Nikolin Yu.V., Zyatkevich V.V., Blinkov O.G. *Mnogosloynaya iznosostoykaya plastina* [Multi-layer wear plate]. Patent RF No. 2014132582. Priority from 08/07/2014 to 08/07/2024.

24. Nikolin Yu.V., Matevosyan M.B., Kochugov S.P., Pugacheva N.B. *Sposob izgotovleniya mnogosloinoi izno-sostoikoi plastiny* [Method of manufacturing a multilayer wear-resistant plate]. Patent RF, no. 2680489, 2019.

25. Pugacheva N.B., Senaeva E.I., Malygina I.Yu., Nikolin Yu.V. Structure of Fe-Ni-Ti-C-B SHS composites. *The Physics of Metals and Metallography*, 2019, vol. 120, iss. 11, pp. 1078–1084. DOI: 10.1134/S0031918X19110139. Translated from *Fizika metallov i metallovedenie*, 2019, vol. 120, no. 11, pp. 1174–1180. DOI: 10.1134/S0015323019110135.

26. Makarov A.V., Gorkunov E.S., Kogan L.Kh., Malygina I.Yu., Osintseva A.L. Eddy current control of the structural state, hardness and abrasive wear resistance of high-strength cast iron subjected to laser hardening and subsequent tempering. *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*, 2015, iss. 6, pp. 90–103. DOI: 10.17804/2410-9908.2015.6.090-103. (In Russian).

27. Makarov A.V., Malygina I.Yu., Osintseva A.L., Korshunov L.G. Effect of laser quenching and subsequent heat treatment on the structure and wear resistance of a cemented steel 20KHN3A. *ThePhysics of Metals and Metallography*, 2007, vol. 103, iss. 5, pp. 507–518. Translated from *Fizika metallov i metallovedenie*, 2007, vol. 103, no. 5, pp. 536–548.

28. RD 50-672–88. *Raschety i ispytaniya na prochnost'. Klassifikatsiya vidov izlomov. Metodicheskie ukazaniya* [Regulating document 50-672–88. Calculations and strength tests. Classification of types of fractures. Methodical instructions]. Moscow, Gosstandart Publ., 1989. 21 p.

29. Khrushchov M.M., Babichev M.A. *Abrazivnoe iznashivanie* [Abrasive wear]. Moscow, Nauka Publ., 1970. 252 p.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

© 2021 The Authors. Published by Novosibirsk State Technical University. This is an open access article under the CC BY license (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).