

УДК 621.762

Г. А. Баглюк, А. В. Толочина, А. И. Толочин, Р. В. Яковенко,
В. К. Кудь, Я. И. Евич, А. Н. Грипачевский

Институт проблем материаловедения НАН Украины

**ВЛИЯНИЕ ДИБОРИДА ТИТАНА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА
ГОРЯЧЕШТАМПОВАННОГО ИНТЕРМЕТАЛЛИДА Fe₃Al**

Изучено влияние присадок TiB₂ на структуру и основные физико-механические свойства интерметаллидов на основе алюминидов железа Fe₃Al, полученных горячей штамповкой пористых порошковых заготовок. Показано, что введение в состав интерметаллида частиц TiB₂ приводит к некоторому повышению характеристик прочности и трещиностойкости образцов после горячей штамповки, а проведение последующих отжигов привело к выравниванию свойств интерметаллида и композитов на его основе. Твердость горячештампованных материалов увеличивается с увеличением в них боридной составляющей и снижается после проведения их отжига.

Ключевые слова: интерметаллид, алюминид железа, порошковая металлургия, прочность, трещиностойкость, горячая штамповка, структура.

Г. А. Баглюк, О. В. Толочина, О. І. Толочин, Р. В. Яковенко,
В. К. Кудь, Я. І. Євич, А. М. Грипачевський

**ВПЛИВ ДИБОРИДУ ТИТАНУ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ
ГАРЯЧЕШТАМПОВАННОГО ІНТЕРМЕТАЛІДУ Fe₃Al**

Вивчено вплив присадок TiB₂ на структуру та основні фізико-механічні властивості інтерметалідів на основі алюмініда заліза Fe₃Al, отриманих гарячим штампуванням пористих порошкових заготовок. Показано, що введення до складу інтерметаліду часток TiB₂ призводить до деякого підвищення характеристик міцності і тріщиностійкості зразків після гарячого штампування, а проведення подальших відпалів призвело до вирівнювання властивостей інтерметаліду і композитів на його основі. Твердість гарячештампованих матеріалів збільшується зі збільшенням в них боридної складової і знижується після проведення їх відпалу.

Ключові слова: інтерметаліди, алюмінідів заліза, порошкова металургія, міцність, тріщиностійкість, гаряча штамповка, структура.

G. A. Bagliuk, A. V. Tolochina, O. I. Tolochin, R. V. Yakovenko, V. K. Kud', Ya. I. Evich,
A.N. Gripachevski

**EFFECT OF TITANIUM DIBORIDE ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF
HOT FORGED Fe₃Al INTERMETALLIC**

The effect of TiB₂ additives on structure and basic physical and mechanical properties of intermetallic compounds based on iron Fe₃Aluminide, obtained by hot forging of porous powder preforms was investigated. It is shown that the insertion in the intermetallic composition TiB₂ particles leads to some increase in the strength and fracture toughness of the samples after hot forging while carrying out subsequent annealing leads to the leveling of properties of the intermetallic compound and composites based on it. Hardness of hot forged materials increases with increase in boride component and decreases after annealing.

Keywords: intermetallic, iron aluminide, powder metallurgy, strength, fracture toughness, hot forging, structure.

Введение. Сплавы на основе алюминидов железа Fe₃Al отличаются высоким сопротивлением окислению и сульфидированию, низкой плотностью и стоимостью, что перспективно для автомобилестроения и электротехники. Однако интерметаллиды проявляют повышенную хрупкость при комнатной температуре. Применение соединений алюминидов железа в чистом виде ограничено их низкой пластичностью и хрупкостью на воздухе при комнатной температуре [1-3].

Механические и эксплуатационные свойства также можно повысить созданием композитов на основе интерметаллидов с тугоплавкими частицами размером до 10 мкм [4]. В качестве упрочнителя для интерметаллидной матрицы хорошие рекомендации имеет соединение TiB₂ [4, 5]. Кроме того, легирование частицами диборида титана может улучшить прочность между границами зерен, что помогает избежать хрупкого межкристаллитного разрушения [6].

© Г. А. Баглюк, А. В. Толочина, А. И. Толочин, Р. В. Яковенко,
В. К. Кудь, Я. И. Евич, А. Н. Грипачевский

Наибольшей популярностью получения интерметаллидов пользуются литейные методы – вакуумно-индукционный переплав, электрошлаковая плавка, выплавка по технологии Echo-Melt™ [1-3, 7]. Последующими операциями в данном технологическом процессе является обработка давлением литых интерметаллидов прокаткой и экструзией, для придания им необходимых свойств. Однако, эти технологии являются многостадийными и сложными, что приводит к удорожанию продукции и снижению эффективности их применения.

Помимо указанных наиболее распространенных технологий для получения интерметаллидов применяются и технологии основанные на методах порошковой металлургии. Особое место занимают здесь методы связанные с горячей обработкой давлением порошков, что позволяет существенно снизить температуры консолидации и добиться практически беспористого состояния изделия.

Целью данной работы являлось изучения влияния боридов титана на структуру и свойства горячештампованных предварительно размолотых порошковых композиций Fe₃Al–TiB₂.

Материалы и методика эксперимента. Смеси порошков Fe+15%Al, Fe+15%Al+2%TiB₂, Fe+15%Al+4%TiB₂ (масс.%) готовили размолотом порошков железа марки ПЖР-3.200.28, алюминия ПА-4 и боридов титана TiB₂ в планетарной мельнице в течение 20 мин в среде спирта. Исходные порошки железа, алюминия и их смеси после размола представлены на рис. 1.

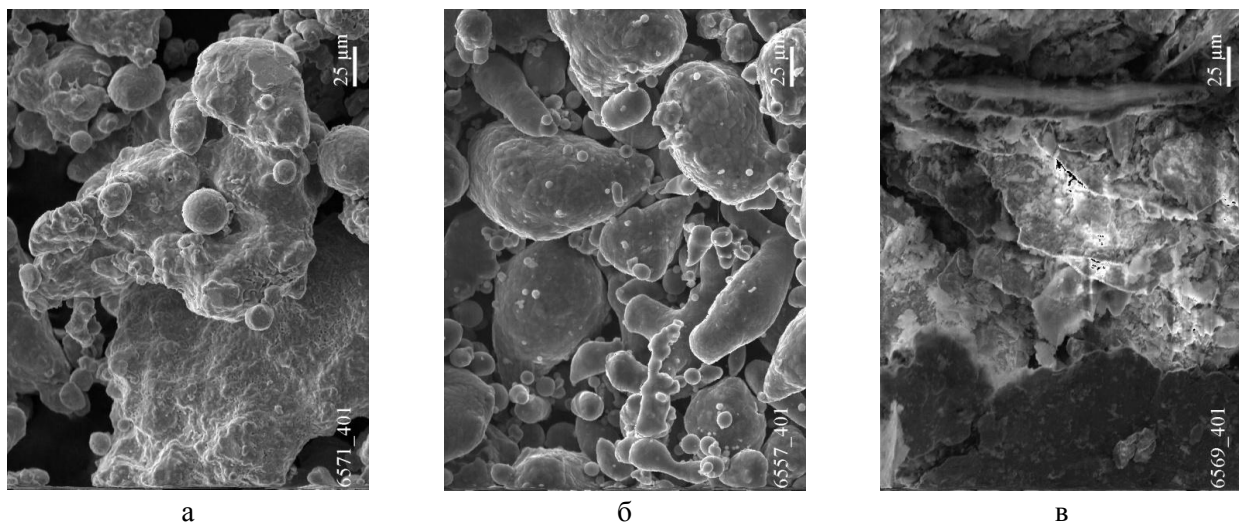


Рис. 1. Исходные порошки железа (а) и алюминия (б), а также смесь порошков Fe+15%Al после размола (в)

Из порошковых смесей под давлением 600 МПа прессовали цилиндрические образцы диаметром 40 мм и высотой 14 мм, которые спекали в вакуумной печи с вакуумом не ниже 10⁻³ мм. рт. ст. при температуре 1000 °С с изотермической выдержкой 30 мин с целью обеспечения термического синтеза интерметаллида из смеси элементарных порошков железа и алюминия. Спеченные образцы затем нагревали в среде аргона до температуры 1150 °С и подвергали горячей штамповке (ГШ) на винтовом дугостаторном прессе в полузакрытом штампе.

Полученные после горячей штамповки образцы из всех смесей делились на три части, которые подвергались следующим видам обработки: режим 1 – ГШ без дополнительной обработки; режим 2 – ГШ + отжиг в вакууме при температуре 1100 °С с изотермической выдержкой 180 мин.; режим 3 – ГШ + отжиг в вакууме при температуре 1300 °С с изотермической выдержкой 10 мин.

После проведения соответствующих технологических операций на полученных образцах исследовали плотность (гидростатическим методом); удельное электросопротивление (методом измерения падения напряжения на штампованном и эталонном образцах); твердость по Виккерсу с нагрузкой 100 Н на твердомере 2137 ТУ; прочность при изгибе на образцах размером 6×4×35 мм и расстоянием между опорами 20 мм; трещиностойкость на образцах размером 6×4×20 мм с

расстоянием между опорами 10 мм. Трещину в образец вводили электроискровым способом проволокой диаметром 0,1 мм. Испытания на изгиб и трещиностойкость проводили на испытательной машине CERAMTESTSYSTEM. Рентгенофазовый анализ образцов осуществляли на приборе ДРОН-3 в Co-K α излучении. Локальный рентгеноспектральный анализ проводили на рентгеновском микронзонде CAMECAMS-46. Структуру материала изучали на сканирующем электронном микроскопе JEOL Superprobe-733.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Изделия и материалы, получаемые методами порошковой металлургии, в первую очередь характеризуются таким важным параметром как плотность. Применение штамповки для уплотнения алюминид железа и композитов на его основе при температуре 1150 °C позволило получить интерметаллид Fe–15Al с плотностью 6,39 г/см³, а также композиты Fe–15Al–2TiB₂ и Fe–15Al–4TiB₂ с плотностью 6,33 и 6,45 г/см³ соответственно (рис. 2). Полученные значения плотности исследуемых материалов несколько ниже теоретических значений, которые составляют 6,72, 6,66 и 6,59 г/см³, соответственно для интерметаллида Fe₃Al и композитов на его основе с 2 и 4 % борид титана. Обращает на себя внимание то, что наиболее близким по значениям к теоретической плотности получился композит с наибольшим содержанием тугоплавкой фазы, хотя известно, что чем больше твердых и тугоплавких частиц содержится в пластичной матрице, тем труднее уплотнять порошковый материал до беспористого состояния. Рассматриваемое несоответствие между полученными и теоретическими плотностями исследуемых сплавов может быть связано либо с разной морфологией и дисперсностью частиц порошка после размолва всех трех смесей, которые в разной степени поддаются уплотнению и деформированию, либо же с изменением фазового состава материала, в том числе и образованием оксидных фаз (особенно после размолва в планетарной мельнице). Проведение отжигов образцов после горячей штамповки практически не повлияло на изменение плотности и поэтому можно допустить, что основной причиной пониженной плотности полученных интерметаллида и композитов является появление оксидных фаз.

Проведенный после штамповки интерметаллида Fe–15Al рентгенофазовый анализ образцов показал, что материал состоит из фазы Fe₃Al с присутствием оксидных фаз FeAl₂O₄, Fe_{0,909}O, Al_{21,333}O₃₂, Al_{10,666}O₁₆.

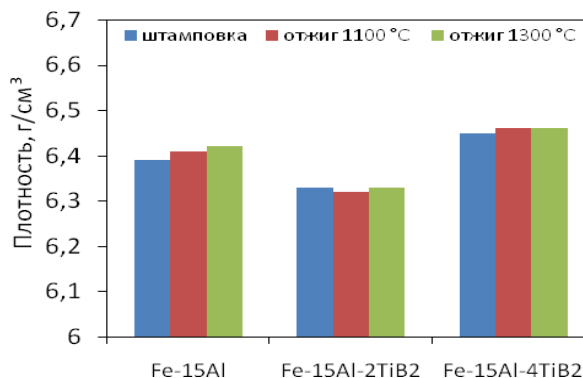


Рис. 2. Плотность образцов после горячей штамповки при 1150 °C, а также последующих отжигов при 1100 и 1300 °C

Анализ структуры полученных материалов показывает, что интерметаллид и композит с 2 % диборида титана состоят из пластинчатых частиц, а композит с 4 % тугоплавкой фазы состоит из более объемных округлых частиц (рис. 3). В структуре композитов наблюдаются темные прослойки новой появившейся фазы, что особенно заметно шлифах с пластинчатыми частицами в разрезе. Структура же композита Fe–15Al–4TiB₂ отличается неравномерным распределением тугоплавкой фазы, где скопления мелких частиц борид титана находятся на границе между крупными частицами интерметаллидной матрицы (рис. 3,в). Проведение отжигов для отштампованных образцов привело к небольшому утолщению пластинчатых частиц и некоторым

фазовым изменениям, как в зернах матрицы, так и темных прослойках (см. рис. 3 а, б, ви рис. 3 г, д, е).

Анализ распределения алюминия и титана в исследуемых материалах показал неравномерное содержания данных компонентов в структурах (рис. 4-6). Видно, что в светлых пластинах интерметаллидной фазы содержание алюминия ниже, чем в темных прослойках новой фазы. Локальный рентгеноструктурный анализ фаз интерметаллидаи композитов на его основе показал, что пластины состоят из железа с алюминием, а темные прослойки являются оксидной фазой, которую можно отнести к шпинели нестехиометрического состава $Fe_xAl_yO_z$ (табл. 1-3). При этом, соотношение компонентов указывает на то, что состав таких пластин должен состоять из нескольких фаз – интерметаллида и твердого раствора, т.е. $B2+\alpha$ и $D0_3+\alpha$. Кроме того, после отжига наблюдается увеличение содержание алюминия и кислорода в оксидной фазе, что еще больше сдвигает фазовый состав пластинчатых частиц к области твердого раствора α . В случае с композитом Fe–15Al–2TiB₂ после отжига при 1300 °С в темных прослойках структуры было обнаружено два оксида, причем один из них классическая шпинель $FeAl_2O_4$, а второй оксид отличается повышенным содержанием титана (табл. 2).

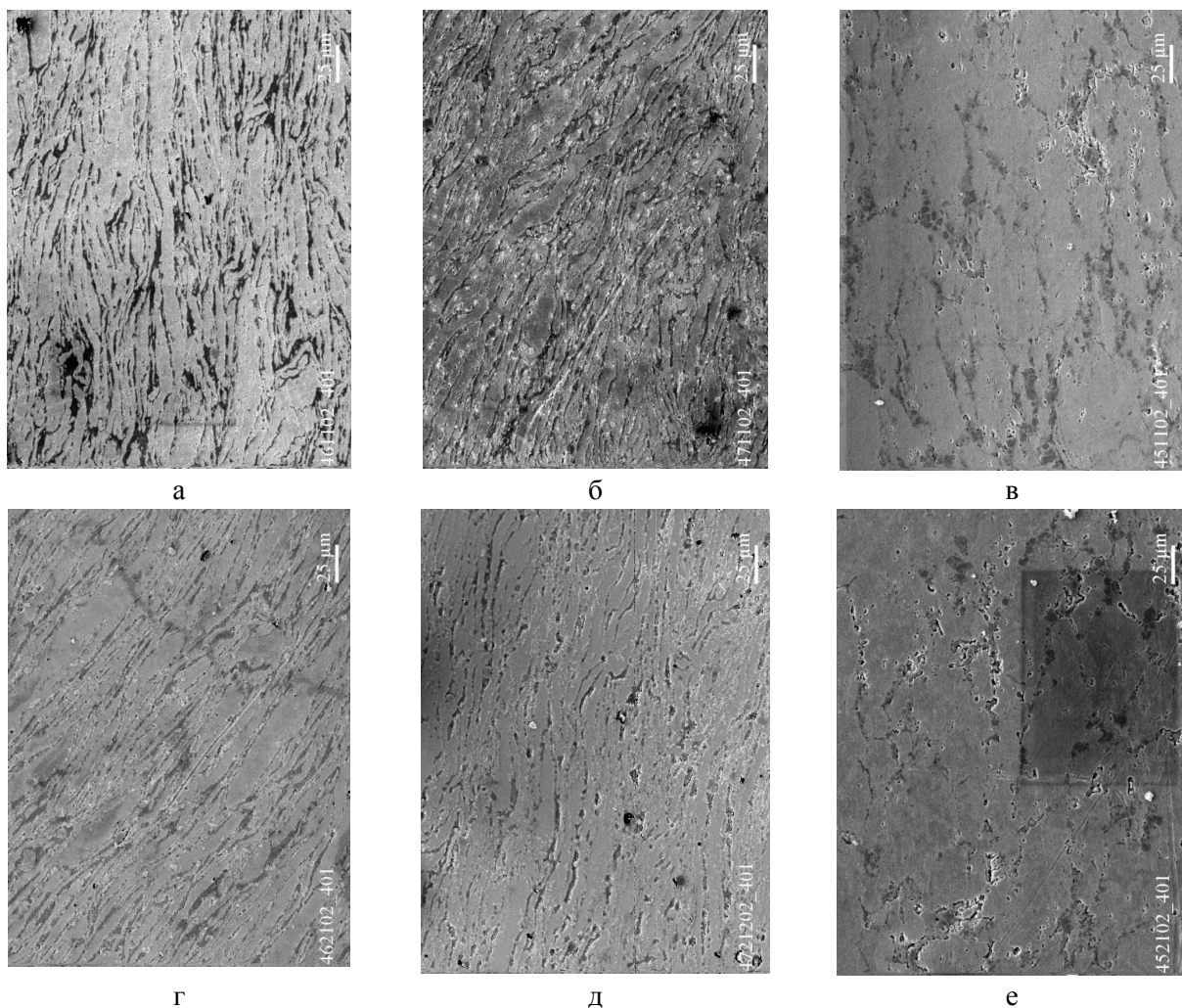


Рис. 3. Структура интерметаллида Fe–15%Al и композитовна его основе после горячей штамповки (верхний ряд) и последующего отжига при 1300 °С (нижний ряд): а, г – Fe–15%Al; б, д – Fe–15%Al–2%TiB₂; в, е – Fe–15%Al–4%TiB₂

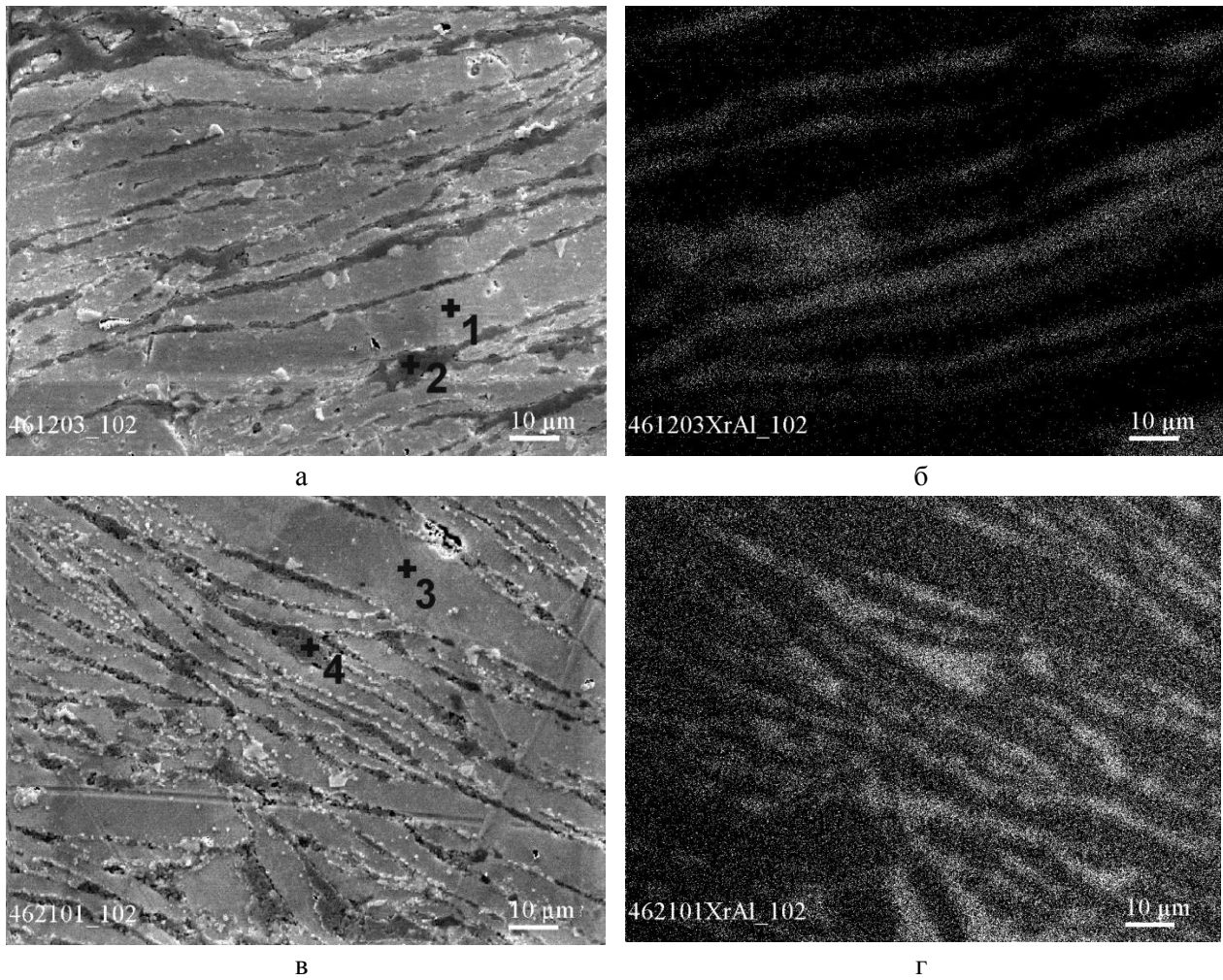


Рис. 4. Структура и характер распределения алюминия в интерметаллиде Fe–15%Al после горячей штамповки и отжига при 1300 °С

Таблица 1

Локальный анализ фаз интерметаллида Fe–15%Al после горячей штамповки и последующего отжига при 1300 °С

Номер спектра	Элементы, вес, %			
	Fe	Al	O	Ti
Горячая штамповка				
1	86,55	13,45	–	–
2	17,34	40,25	42,41	–
Горячая штамповка + отжиг при 1300 °С				
3	87,86	12,14	–	–
4	13,23	43,0	43,77	–

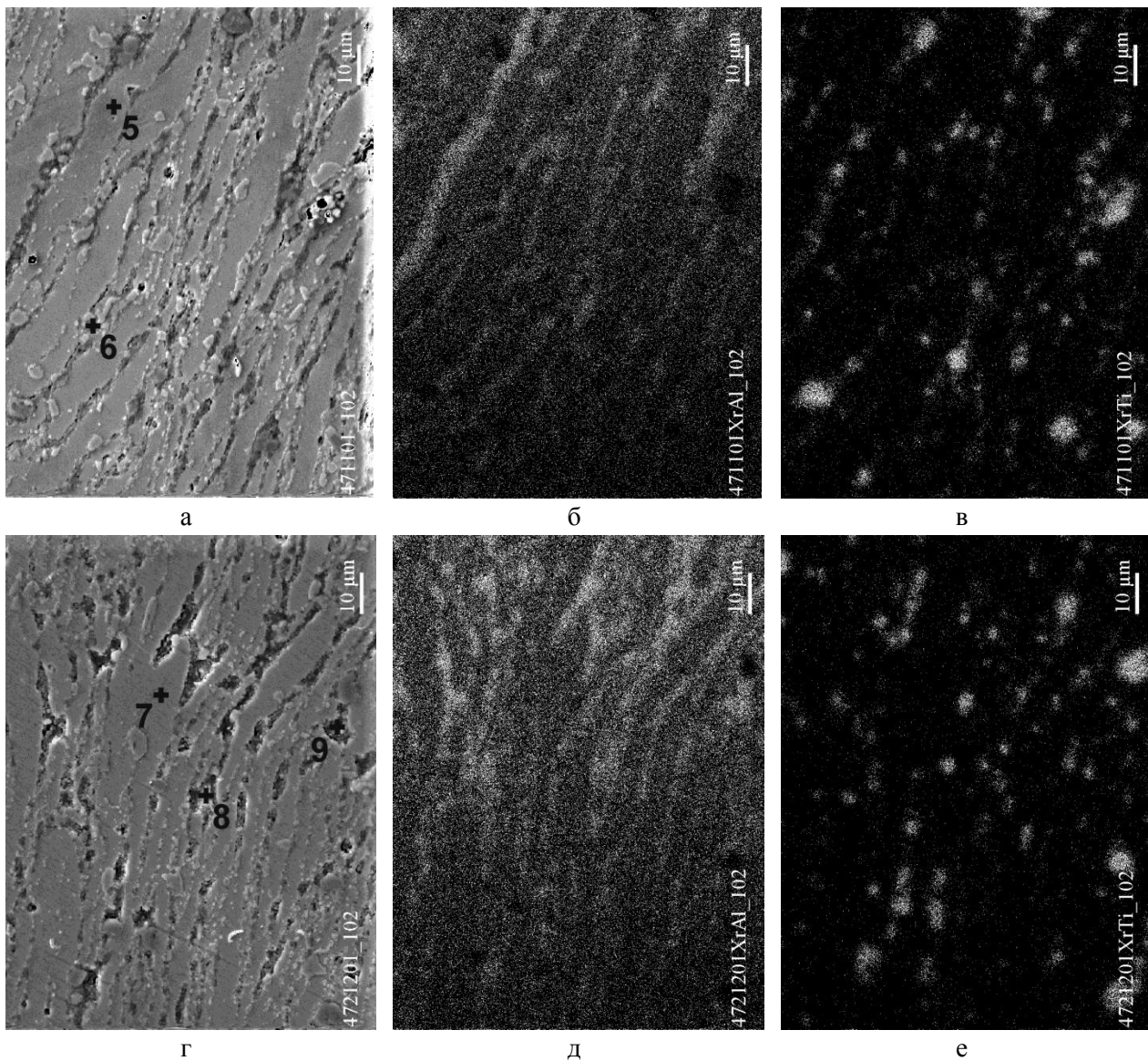
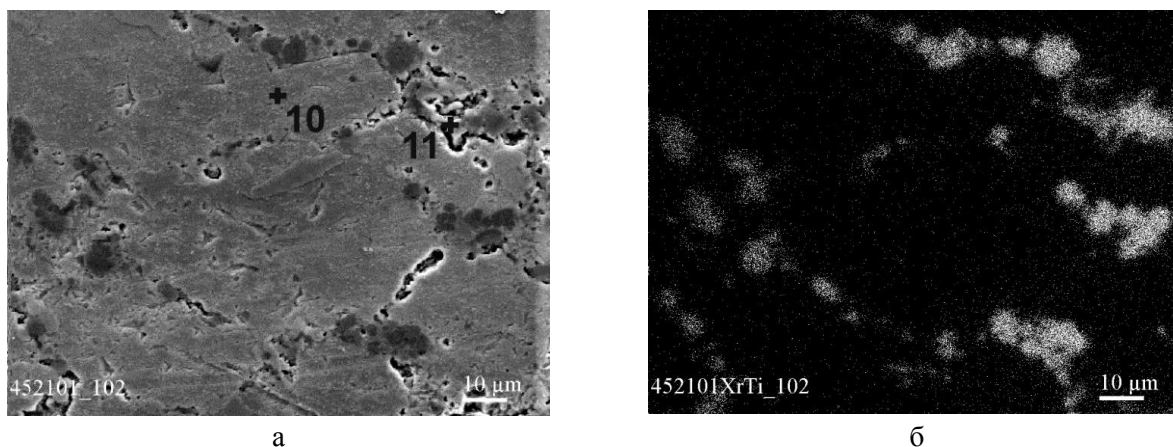


Рис. 5. Структура и характер распределения алюминия и диборида титана в композите Fe–15%Al–2%TiB₂ после горячей штамповки (верхний ряд) и отжига при 1300 °С (нижний ряд): б, д – распределение алюминия; в, е – распределение диборида титана

Таблица 2

Локальный анализ фаз композита Fe–15Al–2TiB₂ после горячей штамповки и последующего отжига при 1300 °С

Номер спектра	Элементы, вес, %			
	Fe	Al	O	Ti
Горячая штамповка				
5	87,11	12,68	–	0,21
6	31,15	29,77	37,89	1,18
Горячая штамповка + отжиг при 1300 °С				
7	86,75	12,80	–	0,45
8	34,18	31,42	34,28	0,12
9	33,59	22,28	38,35	5,78



а

б

Рис. 6. Структура и характер распределения диборида титана в композите Fe–15%Al–4%TiB₂ после горячей штамповки

Таблица 3

Локальный анализ фаз композита Fe–15Al–4TiB₂ после горячей штамповки

Номер спектра	Элементы, вес, %			
	Fe	Al	O	Ti
Горячая штамповка				
10	87,34	12,44	–	0,22
11	49,72	15,59	34,45	0,24

Появление оксидных фаз в сплавах должно проявиться на показателях характеристики удельного электросопротивления, которая косвенно отражает качество межчастичного взаимодействия в материале. Действительно, электросопротивление полученного интерметаллида Fe–15Al после штамповки составило 146 мкОм·см и дальнейшее проведение отжигов не сильно повлияло на данную характеристику (рис. 7, а). Аналогичная ситуация наблюдается и для композита Fe–15Al–2TiB₂. В случае с композитом Fe–15Al–4TiB₂, удельное электросопротивление образцов после штамповки составляет 128 мкОм·см и наблюдается его снижение при проведении отжигов до 110 мкОм·см. По нашему мнению, отличие указанного параметра композита с 4 % диборида титана от двух других материалов в наибольшей степени связано с особенностями структуры (морфология и размер частиц, наличие оксидной прослойки), хотя может оказывать влияние количество и распределение тугоплавкой компоненты.

В работе [8] показано, что интерметаллид аналогичный по составу к исследуемому с упорядоченной фазой B₂ (как и в нашем случае после штамповки), но полученный вакуумным переплавом с последующей горячей прокаткой слитка, характеризуется удельным электросопротивлением равным 130–135 мкОм·см, в то время как после длительного температурного отжига, который позволил получить упорядоченную структуру типа D0₃, электросопротивление снижается до 100–110 мкОм·см. Если сравнивать исследуемые сплавы с другими порошковыми интерметаллидами Fe₃Al, то уровень удельного электросопротивления такого материала по данным [9] после горячего изостатического прессования (ГИП) составляет 149 мкОм·см. В случае же компактирования ГИП [9] предварительно распыленного в воду порошка интерметаллида с неравноосными частицами 5–30 мкм, его электросопротивление достигает 167 мкОм·см. Именно из-за распыления в воду данный порошок приобретает покрытие из оксида алюминия, который впоследствии выступает в качестве дискретного изолятора в проводящей Fe–Al матрице. Похожую ситуацию наблюдаем и в настоящем исследовании, где после размолва и штамповки порошков вокруг металлических частиц образовались окислы. Но в исследуемом сплаве получили более низкий уровень электросопротивления, что может быть связано с разной остаточной пористостью материалов после ГИП и горячей штамповки, разной

морфологией и зернистостью компактируемых порошков, а значит и существенно разной протяженностью границ, а также различной электропроводимостью разных окислов.

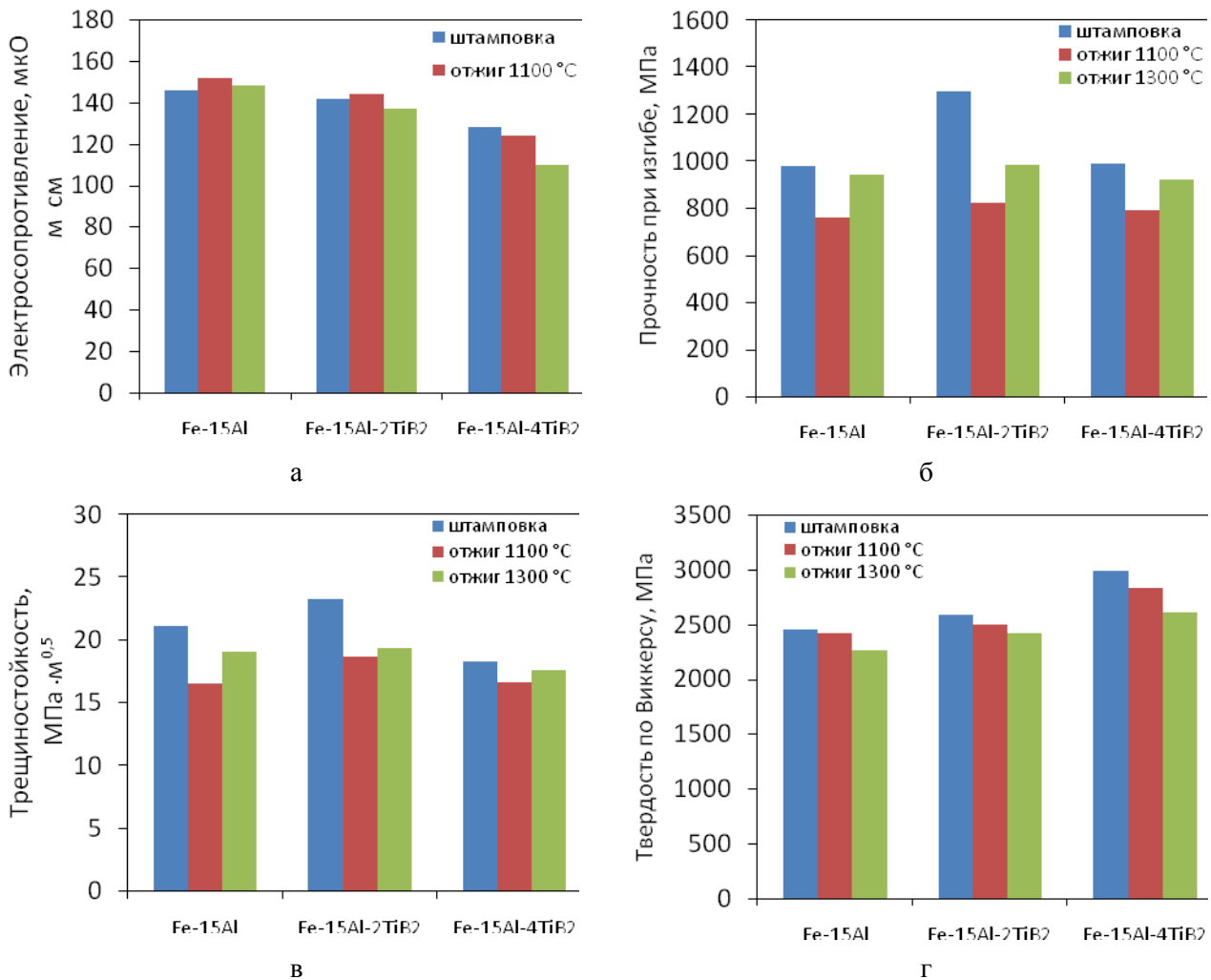


Рис. 7. Физико-механические характеристики интерметаллида и композитов на его основе после горячей штамповки и последующих отжигов

Однако, низкая пористость и электросопротивление исследуемых интерметаллидов не гарантируют прочной механической связи между частицами в материале. Поэтому достаточно важной для таких материалов являются характеристика прочности, в частности, предел прочности при изгибе. Испытания сплавов на изгиб показало, что наибольшей прочностью, равной 1298 МПа, обладают образцы композита Fe-15Al-2TiB₂ после штамповки (рис. 7 б), тогда как два других сплава находятся примерно на одном уровне прочности. Однозначно объяснить полученный максимум сложно, но, скорее всего, связано это с особенностями структуры и, в частности, с сопротивлением продвижению трещины. Проведение отжигов привело к выравниванию прочности материалов. Причем после более низкотемпературного отжига прочность материалов уменьшилась до значений порядка 800 МПа, из-за устранения при термической обработке последствий деформационного наклепа и термических напряжений, в то время как после более высокотемпературной обработки прочность осталась на уровне штампованных образцов – 950–1000 МПа, что может быть связано с улучшением качества и прочности межфазных границ по сравнению с более низкими температурами отжига, что косвенно подтверждается и уменьшением удельного электросопротивления сплавов.

Анализ поверхности разрушения образцов интерметаллида и композитов на его основе после штамповки и последующей термообработки показывает (рис. 8), что на изломах

присутствуют как элементы разрушенных сколом частиц, так и фрагменты межграницного разрушения. Причем элементов отражающих межкристаллитное прохождение трещины больше наблюдается на отожженных образцах. Рассматривая фрактографии композита Fe–15Al–2TiB₂ необходимо обратить внимание на более тонкие частицы по сравнению с двумя другими материалами, что могло сказаться и на уровне разрушающего напряжения.

Трещиностойкость продемонстрировала похожий с прочностью характер изменения. Единственное, что обращает внимание, это более низкие значения трещиностойкости для композита Fe–15Al–4TiB₂ (рис. 7, в), что может быть связано с влиянием частиц твердой фазы.

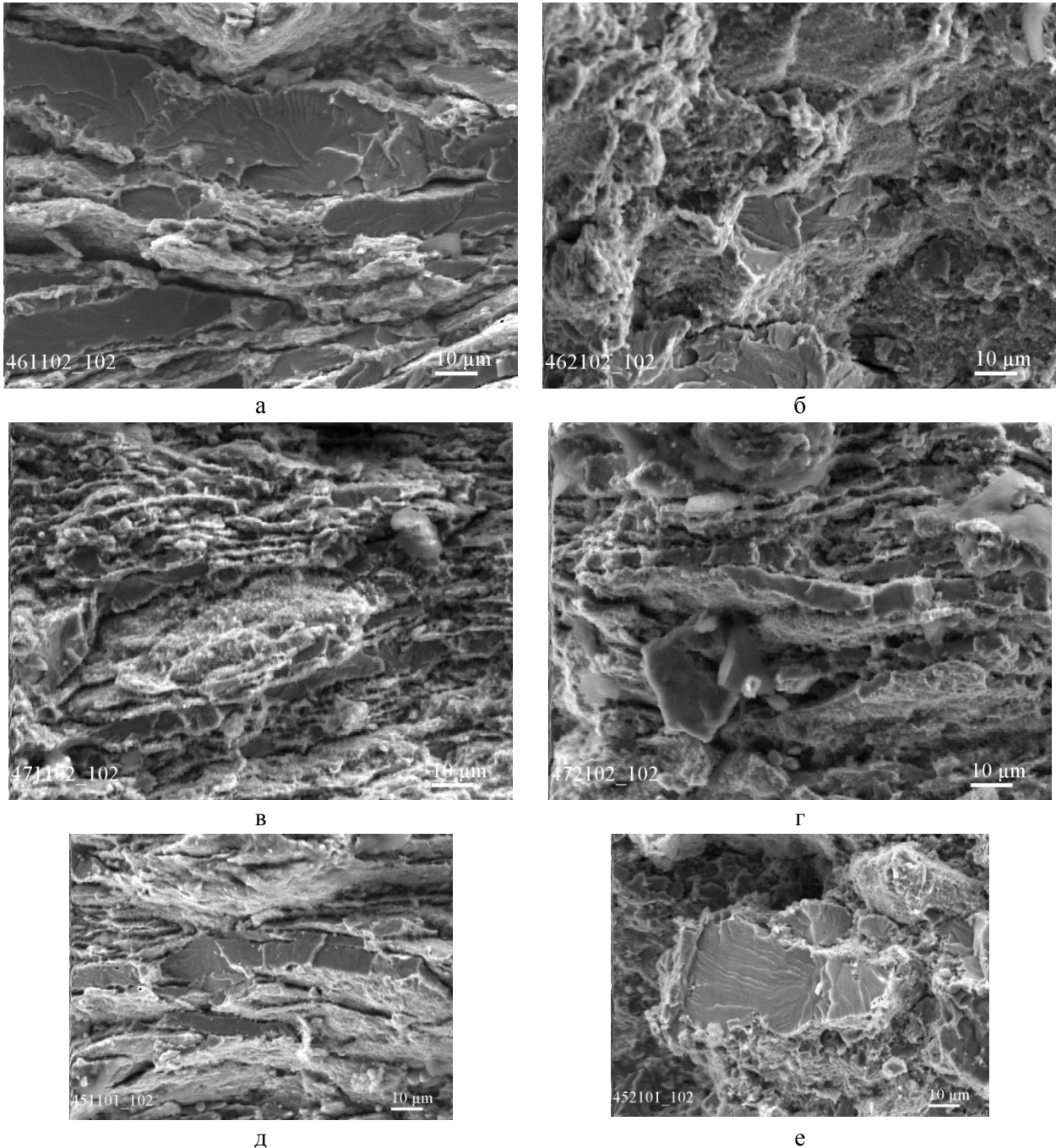


Рис. 8. Поверхность разрушения образцов интерметаллида и композитов на его основе после штамповки (левый столбец) и последующего отжига при 1300 °С (правый столбец): а, б – Fe–15Al; в, г – Fe–15Al–2TiB₂; д, е – Fe–15Al–4TiB₂

Сравнение с работой [10], где интерметаллиды и композиты на его основе уплотнялись горячим прессованием при температуре 1100 °С, показывает, что прочность и трещиностойкость составляют соответственно 780 МПа и 15,9 МПа·м^{1/2} для сплава Fe–16Al, а также 1361 МПа и 19,0 МПа·м^{1/2} для композита Fe–16Al–5ZrO₂ (5,5 об.%ZrO₂), в то время как в исследуемом композите Fe–15Al–4TiB₂ объемная доля твердой фазы составляет 5,8%.

Твердость исследуемых материалов показала рост с увеличением количества твердой компоненты (рис. 7, г). Отжиги образцов как интерметаллида, так и композитов на его основе приводят к снижению твердости, что может быть связано некоторыми изменениями как геометрических параметров структуры, так фазовыми изменениями.

Выводы

1. Предварительная обработка исходной смеси элементарных порошков железа и алюминия в планетарной мельнице существенно изменяет морфологию как исходной шихты, так и структуры горячештампованных интерметаллидов и композитов на его основе.
2. Введение в интерметаллид частиц TiB₂ привело к некоторому улучшению характеристик прочности и трещиностойкости образцов после горячей штамповки, а проведение последующих отжигов привело к выравниванию свойств интерметаллида и композитов на его основе.
3. Твердость материалов увеличивается с увеличением в них боридной составляющей. Наибольшей твердостью отличаются интерметаллид и композит на его основе после горячей штамповки. Отжиг штампованных образцов снижает их твердость, причем чем выше температура отжига, тем больше снижается твердость как интерметаллида, так и композита на его основе.

1. Stoloff N. S. Iron aluminides: present status and future prospects // Materials Science and Engineering A. – 1998. – Vol. 258. – P. 1–14.
2. Liu C. T., George E. P., Maziasz P. J., Schneibel J. H. Recent advances in B2 iron aluminide alloys: deformation, fracture and alloy design // Mater. Sci. Eng., 1998, A258, P. 84–98.
3. Deevi S. C., Sikka V. K. Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications // Intermetallics, 1996, v.4, P. 351–315.
4. Peng L.M., Li H., Wang J.H., Gong M. High strength and high fracture toughness ceramic–iron aluminide (Fe₃Al) composites // Materials Letters. – 2006. – Vol. 60. – P. 883– 887.
5. Park B.G., Ko S.H., Park Y.H., Lee J.H. Mechanical properties of in situ Fe₃Al matrix composites fabricated by MA–PDS process // Intermetallics. – 2006. – Vol. 14. – P 660–665.
6. Krein R., Schneider A., Sauthoff G., Frommeyer G. Microstructure and mechanical properties of Fe Al-based alloys with strengthening boride precipitates // Intermetallics – 2007. – Vol. 15. – P. 1172–1182.
7. Wang J., Xing J., Qiu Z., Zhi X., Cao L. Effect of fabrication methods on microstructure and mechanical properties of Fe₃Al-based alloys // Journal of Alloys and Compounds 488 (2009) 117–122
8. Pazourek A., Pfeiler W., Sima V. Dependence of electrical resistivity of Fe–Al alloys on composition // Intermetallics. – 2010. – Vol. 18. – P 1303–1305.
9. Пат. США US5620651 // Iron aluminide useful as electrical resistance heating elements // Sikka V. K., Deevi S. C., Fleischhauer G. S., Hajaligol M. R., Lilly A. C. Publ. Apr. 15, 1997.
10. Peng L.M., Li H., Wang J.H., Gong M. High strength and high fracture toughness ceramic–iron aluminide (Fe₃Al) composites // Materials Letters. – 2006. – Vol. 60, No. 7. – P. 883– 887.

Стаття надійшла до редакції 28.04.2015.