

СОЗДАНИЕ ТИТАНОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Черниенко В.В., Заболотный О.В., Граменицкий В.А., Тигарев В.М., Шевцов С.М.
(ОНПУ, м. Одеса, ЛТУ, м. Луцьк, Україна)

Some data on the method of forming compounds by independent collection of basic and alloying components are presented. The iron-boron system is the basis of the composition, the alloying components being the transition metals are divided into eight groups depending on the activity of their interaction with iron and boron. The phenomena of an independent regrouping of components at liquid-phase sintering of composition material on the basis of iron and boron is determined. Main factors which influence the integration of atoms in a liquid phase are amount of valence electrons in atoms, their effective charge, natural infusibility and mode of liquid-phase sintering. The concerted exchange of atoms is experimentally confirmed from $d^5(ds^5 - ds^{10})$ or sp^3 - by configurations between iron and boron.

В настоящее время разрабатываются технологии и материалы для создания деталей сложной формы. Одна из таких задач связана с созданием деталей, работающих в условиях повышенной тепловой нагрузки, имеющих сложную форму внутренних поверхностей, но без возможностей их механической обработки изнутри. Решение такого типа задач особенно актуально в двигателестроении при проектировании новых конструкций двигателей.

Нами был запатентован новый тип двигателя [1]. К типу деталей сложной формы, работающих в условиях повышенной тепловой нагрузки, относится форкамера дизельного двигателя [1], которую изготовили из составных частей методом пропитки. Форкамеру изготовили из двух половин с зеркальным отображением внутренних поверхностей в виде пористых каркасов [2], которые пропитали и соединили между собой пропитывающим сплавом на основе железа [3], а затем провели ее испытание на двигателе.

Испытание проводили в форсированном режиме. Полученные результаты позволили создать двигатель (рис. 1), пригодный для работы в форсированном режиме по мощности [4]. Однако, в связи с тем, что форкамера в процессе работы периодически подвергается большому давлению газов, возникла необходимость создания композиционного материала для ее изготовления, который при высокой тепловой нагрузке и давлении мог бы сопротивлялся сжатию. Для этой цели провели испытания ряда композиционных материалов на основе железа, подвергнув их горячему динамическому прессованию, в результате чего установили, что наибольшее сопротивление сжатию оказывают материалы систем Fe - (Fe - TiB₂) и Fe - (Ni - TiCrB₂), у которых объемное сжатие составило 0,2-0,4 %, в то время как у базовой системы Fe - (Fe - B) сжатие достигало 1.5 %. На основе анализа механических и теплофизических свойств материала со столь высокой степенью сопротивления сжатию разработан способ получения композиционных материалов с легирующими добавками титана.

Проведено исследование двух систем: Fe - (Ni - Me, B) и Fe, Me - (Fe, Me - B). В обеих системах титан не вошел в составы боридных соединений, а выделился в отдельную фазу в виде сферообразных включений. На рис. 2 приведены дериватограммы (Т, ТВ, ДТВ, ДТА) спекания композиционного материала системы Fe - (Ni - 12% TiCrB₂). Как видно из рис. 2 на кривой энтальпии (ДТА) в процессе образования эвтектики имеют место переходы от эндотермической к экзотермической реакциям с экстремумами при температурах 1373 К и 1403 К, которые

обуславливаются тем, что в жидкой фазе никелевой эвтектики в составе ее боридной составляющей сначала при $T = 1373$ К растворяется никель, а в ходе дальнейшего нагрева при $T = 1403$ К никель и титан практически полностью замещаются железом в бориде $(Fe, Me)_2B$ и затем при $T = 1573-1623$ К данный борид частично преобразуется в сложный борид $(Fe, Me)B$.

По данным микрорентгеноспектрального анализа (рис. 3) в бориде $(Fe, Me)_2B$ содержание компонентов составляет: Fe - 83,9%; B - 7,2%; Ni - 5,9%; Cr - 2,8%; Ti - 0,1%, а в бориде $(Fe, Me)B$: Fe - 74,4%; B - 11,4%; Ni - 12,4%; Cr - 1,8%; Ti - 0,1%.

Аналогичные результаты получены при спекании композиционного материала (Fe - 1% ПХ18Н9Т) - (Fe - 1,5% Nb - 3% Mo - 4% B). Образование эвтектического сплава в этой системе (рис. 4 и 5) отличается от образования его в предыдущей системе только тем, что титан в ней находится в составе порошка ПХ18Н9Т, а образование и преобразование сложных боридов протекает при тех же температурах. Небольшое повышение температуры при образовании борида $(Fe, Me)_2B$ связано с необходимостью расплавления частиц стального порошка, чтобы его компоненты (Cr и Ni) имели возможность войти в состав борида.

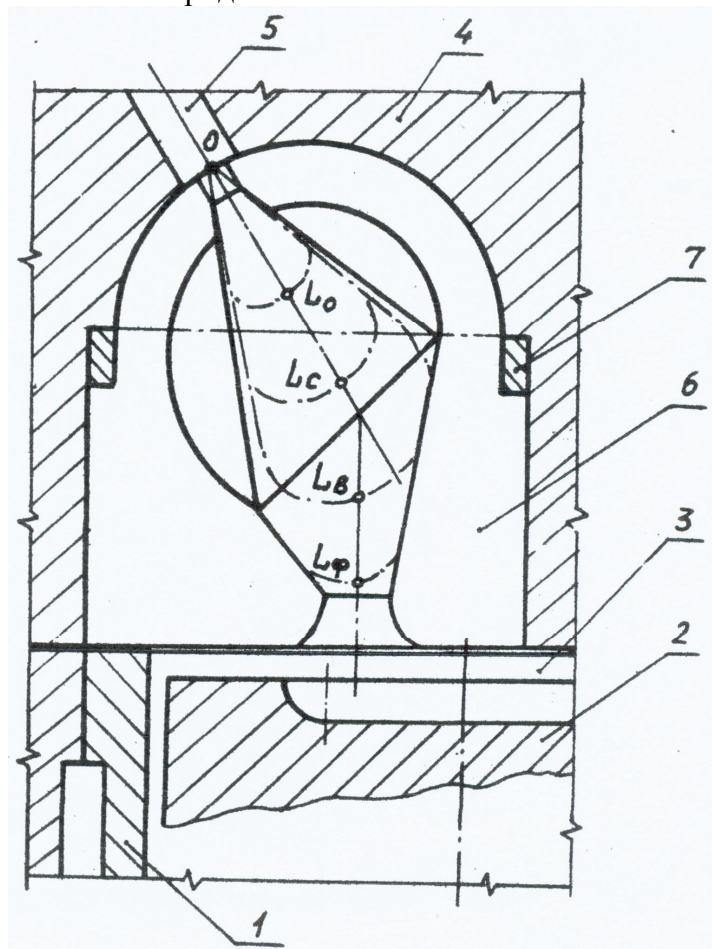


Рис. 1. Двигатель внутреннего сгорания с воспламенением от сжатия с опытной форкамерой: 1- цилиндр; 2- поршень; 3- надпоршневой объем; 4- головка блока; 5- форсунка; 6- форкамера; 7- соединительное кольцо для центровки полуформ

В созданном классе композиционных материалов, благодаря наличию титановой фазы, обеспечиваются высокие механические и теплофизические свойства (табл. 1-4).

1. Повышается пластичность композиционных материалов Fe - $(Fe - TiB_2)$ и

Fe - (Fe - TiCrB₂), по сравнению с базовой системой Fe - (Fe - B), в 1,5-2 раза (табл. 1), а композиционного материала, в котором матрица выполнена из проволоки 08X20H10Г6 с эвтектико- составляющей Ni(Co) - TiCrB₂ - в пять раз (табл. 2), по сравнению с композициями, в составы которых входят только ниобий и молибден.

2. Достигается более высокое сопротивление объемному сжатию (с одинаковой долевой работой) путем динамического горячего прессования, которое в 5-6 раз выше, чем у базовой системы (табл. 3).

3. Повышается длительная прочность композиционных материалов, которые содержат титан, например, в системе (Fe - 12% ПХ18Н9Т) - (Fe - 3 % Nb - - 4% Mo - 4% B), которая на два порядка выше, чем у композициях, что содержат только ниобий и молибден (табл. 4).

Таблица 1. Механические свойства композиционных материалов

№	Состав материалов	σ_B , МПа	δ , %	Твердость, HRC
1.	Fe - (Fe – 1.5% TiB ₂ -3.5%B)	230-270	8-11	
2.	Fe - (Fe – 5% TiCrB ₂)	300-310	10-11	
3.	Fe - (5.5% TiCrB ₂)	280-310	11-18	
4.	Fe - (Ni – 12% TiCrB ₂)	440-480	0,9-1,0	19-23
5.	Fe - (Ni – 30% Co – 12% TiCrB ₂)	500-510	1,5-1,6	18-19

Таблица 2. Свойства композиционных материалов системы «Каркас из стальных игл 08X20H10Г6 - эвтектический сплав»

№	Состав эвтектического сплава	σ_B , МПа	δ , %
1.	Fe - 6% Mo-4%B)	700-710	1,5-2,0
2.	Fe – 1,5%Nb – 4,5%Mo – 4%B	490-540	1,7-2,0
3.	Ni - 25% Co – 12% TiCrB ₂	400-460	8-10

Таблица 3. Уплотнение композиционных материалов горячим динамическим прессованием после нагрева в диссоциированном аммиаке

№ п. п.	Состав материалов	Объем материала после ДТП, см ³	Объем облоя после ДТП, см ³	Удельная работа ДТП, кгм\см	Объемное уплотнение материала, %
1	Fe-(Fe-2,8% TiB ₂ -3% B)	6,7	0,17	36,7	0,2
2	Fe-(Ni-12% TiCrB ₂)	6,4	0,09	38,0	0,4
3	(Fe-10%ПХ18Н9Т)-(Fe-20% ПХ18Н9Т-4% Mo-4% B)	6,48	0,16	36,8	0,3
4	Fe-(Fe-30% Bal)	6,89	0,16	35,7	0,7
5	Fe-(Fe-4% B)	6,89	0,17	35,7	1,5
6	Fe-(Fe-3%Ni-4%B)	6,79	0,17	36,3	1,4
7	Fe-(Fe-5%Ni-4%B)	6,77	0,20	36,4	1,8
8	Fe-(Fe-8% W-4% B)	6,55	0,25	37,5	1,9
9	Fe-(Fe-1,5% Nb-4,5% Mo-	6,90	0,16	35,7	2,1
10	Fe-(Fe-4% ВД2-4% B)	6,96	0,09	35,4	2,4
11	(Fe-15% ПХ18Н9Т)-(Fe-5% Mo-4% B)	8,00	0,10	41,0	2,8

Таблица 4. Длительная прочность композиционных материалов

№	Состав материалов	T, K	Нагрузка МПа	Время до разрушения
1.	Fe-(Fe-1,5% Nb-4,5% Mo-4% B)	1023	150	1,0
2.	Fe-(Fe-4% ВД2-4% В)	1023	150	7,5
3.	(Fe-12% ПХ18Н9Т)-(Fe-3% Nb – 4% Mo-4% В)	973	100	Образец снят без разрушения

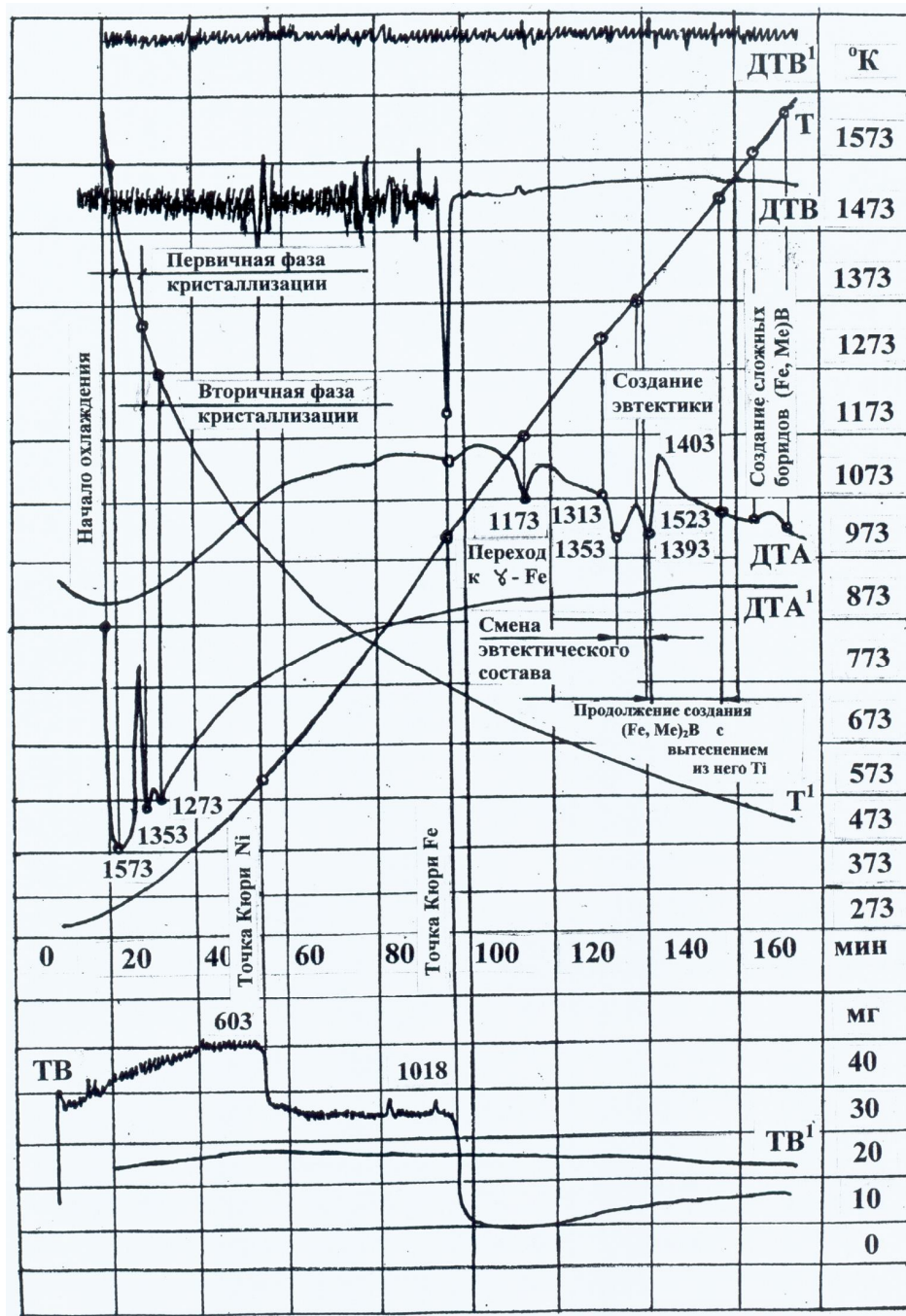


Рис. 2. Дериватограммы (T, TV, DTV, DTA) композиционного материала системы Fe-(Ni-12%TiCrB₂)

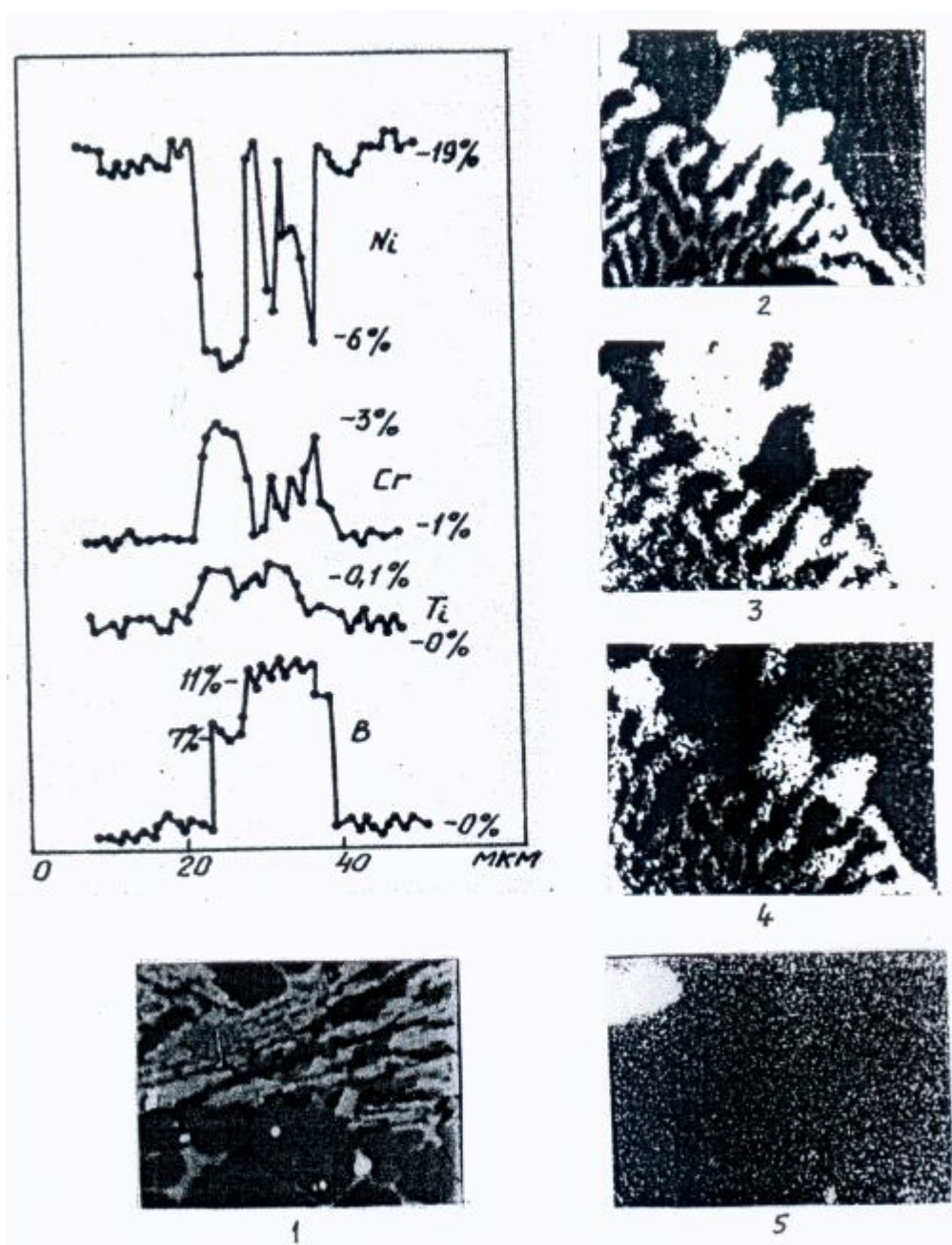


Рис 3. График распределения элементов в композиционном материале системы Fe - (Ni - 12% TiCrB₂) и микроструктура: 1- в поглощенных электронах; (Ni), 3(Cr), 4 (Ti) - в рентгеновском излучении; 5 - в электронном излучении. Увеличение: 1000 (1-4); 13300 (5)

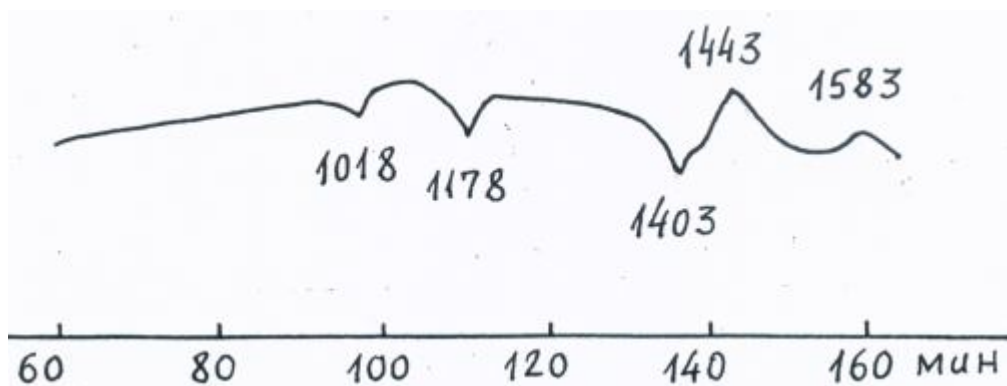


Рис. 4. Дериватограмма (ДТА) композиционного материала системы (Fe - 15% ПХ18Н9Т) - (Fe- 1,5% Nb – 5% Mo - 4% В)

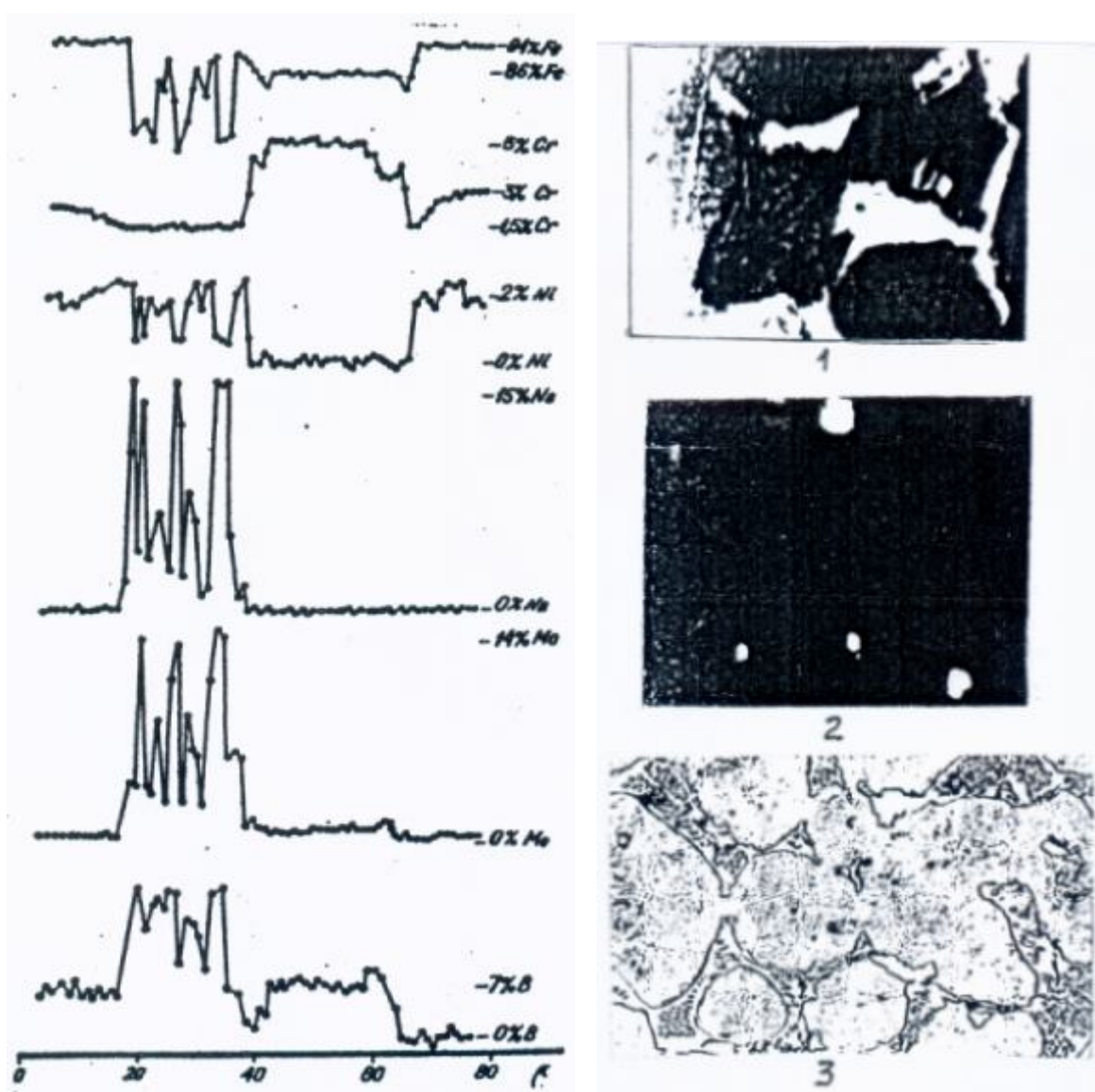


Рис. 5. График распределения элементов в композиционном материале системы (Fe - 15% ПХ18Н9Т) - (Fe - 1,5% Nb - 3% Mo - 4% В) и микроструктура: 1 - в поглощенных электронах (x1000); 2 (Ti) - в рентгеновском излучении (x1000); 3 - в световых лучах (x320)

Заключение

1. Разработана форкамера дизельного двигателя, которая обеспечивает возможность его форсирования по мощности.
2. Создан композиционный материал на основе железа с высокой степенью сопротивления сжатию в условиях повышенной температуры и давления.
3. Раскрыто явление структуризации боридных соединений типа TiB_2 и $TiCrB_2$, обусловленное несоответствием кристаллической структуры и меньшим числом валентных электронов, чем у железа и большим, чем у бора.
4. Раскрыто явление сферидизации титана в железе, который после замещения его железом в боридных соединениях выделяется в отдельную фазу в виде включений.
5. Выявлены неизвестные ранее свойства формирования титаносодержащих композиционных материалов:
 - изменение температуры плавления боридов в эвтектике (1473 К), например у борида TiB_2 она в два раза ниже его тугоплавкости (2980 К);
 - изменение химического состава боридов TiB_2 и $TiCrB_2$, вызываемое преобразованием в новые бориды $(Fe, Me)_2B$ и $(Fe, Me)B$;
 - изменение фазового состава пропитывающих сплавов, вызываемое одновременным образованием боридной и титановой фаз;
 - изменение структурного состава композиционных материалов, вызываемое образованием титановой фазы;
 - изменения, связанные с созданием условий распознавания электронной структуры, энергетического потенциала и валентного родства взаимодействующих атомов, которые, в свою очередь, зависят от числа валентных электронов, эффективного заряда атомов, кристаллической структуры компонентов в α и γ - состояниях, тугоплавкости компонентов и режима спекания.

Список литературы: 1. А.с. СССР 1367604 МК F 02 В 19 \ 08 Двигатель внутреннего сгорания с воспламенением от сжатия \ Барсуков С.И., Возненко О.П., Черниенко В.В. и др. \ -Опубл. 15.09.1987. 2. А.с. СССР 1367288 МК В 22 F 3 \ 02 В 30 В 15 \ 02 Пресс-форма для прессования изделий из порошка \ Черниенко В.В., Барсуков С.И., Затынайко Л.Л. \ - Опубл. 15.09.1987. 3. А.с. СССР 325271 МК С22 С 33 \ 02 Металлокерамический материал \ Машков А.К., Черниенко В.В. - Опубл. 07.01.1972. Бюл. № 3. 4. А.с. СССР 1482287 МК F 02 В 19 \ 08 Двигатель внутреннего сгорания с воспламенением от сжатия \ Черниенко В.В., Барсуков С.И., Кислый П.С. - Опубл. 22.01. 1989.

Сдано в редакцию 27.01.2009