

И. А. Румянцев (✉), к. т. н. С. Н. Перевислов (✉)

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.798.2-486

ОБЛЕГЧЕННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ КЕРМЕТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ТИТАНИРОВАНИЯ

Методом горячего прессования получены композиционные армированные керметы на основе SiC, TiC и TiB₂. В качестве металлической связки использовали титан, введенный в состав материала на стадии перемешивания компонентов. Плотность полученных материалов в 1,5–2,0 раза ниже плотности спеченных керамометаллических материалов при соизмеримых уровнях механических свойств.

Ключевые слова: керамометаллические материалы (керметы), титанирование, SiC, TiC, TiB₂, борные волокна.

В настоящее время идут активное развитие и модернизация науки и техники. Осуществление различных проектов требует создания новых материалов с повышенным уровнем характеристик, в связи с чем актуальным является применение композиционных материалов в различных отраслях промышленности. Композиционный материал состоит из двух или нескольких компонентов, которые различаются по своей природе или химическому составу и объединены в единую монолитную структуру с границей раздела между структурными составляющими. Оптимальное сочетание компонентов позволяет получить комплекс физико-химических и механических свойств, отличающихся от свойств отдельных составляющих.

Одним из перспективных видов композиционных материалов являются материалы с керамической матрицей. По сравнению с металлическими керамические материалы обладают комплексом уникальных свойств: способностью сохранять уровень свойств в окислительной среде при температурах выше 1200 °С, хорошей износостойкостью, отличными коррозионными свойствами, малой плотностью, низким ТКЛР. Однако ограниченность ресурсов, составляющих сплавы, существенно снижает эффективность и экономическую рентабельность их применения [1, 2]. В основе получения таких материалов на базе керамических матриц лежит процесс изменения фазового состояния системы в результате образования центров кристаллизации и роста кристаллов (зерен) в процессе твердо- и жидкофазного

спекания, а также горячего прессования. Такие материалы готовят путем смешения компонентов (порошков) в различных установках с последующим формованием заготовок методом литья, что позволяет получать изделия сложной геометрической формы.

Широкое распространение нашли также керамометаллические материалы (керметы), полученные путем пропитки керамической матрицы металлами [3]. Керметы получают спеканием смесей порошков неметаллических компонентов — тугоплавких оксидов, карбидов, боридов и металлов. В качестве металлической составляющей используют металлы подгруппы железа (Ti, Co, Cr, Fe, Ni). Такие материалы обладают рядом ценных свойств, присущих как керамике (высокие твердость и прочность, малая ползучесть), так и металлу (высокая теплопроводность, стойкость к ударным нагрузкам). Важным преимуществом керметов является также пониженная температура спекания, что предполагает упрощение технологии и уменьшение энергозатрат на производство изделий [4].

Керметы разделяют на несколько групп: оксидные (оксид – металл), карбидные (карбид – металл), нитридные (нитрид – металл) и боридные (борид – металл). Неметаллические вещества придают керметам требуемые эксплуатационные свойства — твердость, жаропрочность и износостойкость, а металлическая фаза объединяет кермет в монолитный материал, обеспечивая изделиям необходимые прочность и пластичность [5, 6]. В научно-технической литературе широко описаны методы получения и исследования свойств керметов. Так, отмечено, что металлы Fe, Ni и Co хорошо смачивают частицы карбида кремния [7]. За счет этого добавки металлов позволяют повысить вязкость разрушения материалов на основе SiC, а также снизить температуру жидкофазного спекания. В статье [8] приведены свойства материалов на основе SiC при пропитке металлами Fe,



И. А. Румянцев
E-mail: f1n_xek@bk.ru

С. Н. Перевислов
E-mail: perevislov@mail.ru

Ni, Co, Ti, Mo и вероятность образования силицидов и карбидов на границе раздела фаз (рис. 1). Образование, например, тугоплавкого карбида титана при пропитке расплавом Ti может сопровождаться увеличением жаропрочности и жаростойкости материалов, а образование MoSi₂ увеличивает окислительную стойкость при температурах выше 1500 °C.

В статье [9] описаны результаты исследований прочностных характеристик при ударно-волновом нагружении кермета на основе диборида титана с металлической связкой в виде железа по сравнению со сталью 20. Прочность сплава TiB₂-Fe (50/50 мас. %) в 4,5 раза больше прочности стали 20 ($\sigma_{ст} = 330$ МПа) при меньшей на 25 % массе. Таким образом, из результатов анализа прочностных свойств металлов и сплавов видна целесообразность разработки состава керметов для достижения высоких значений жаропрочности. Свойства керметов, полученных свободным спеканием в системе TiC-Ni(Fe) в сравнении с керамическими материалами и сплавами, приведены в табл. 1 [10, 11]. Высокий уровень механических свойств материалов TiC-Me показывает превосходство керметов над керамическими и металлическими материалами.

В статье [12] показано влияние добавки Mo (в количестве до 15 мас. %) на механические свойства материала на основе TiC. Значения предела прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ и твердости по Виккерсу HV в зависимости от концентрации Mo показаны на рис. 2. При повышении концентрации Mo в составе материала на основе карбида титана значения $\sigma_{изг}$ и HV повышаются. Оптимальной является добавка 10 мас. % Mo (см. рис. 2), при которой HV = 17,4 ГПа. Влияние количества металлической связки Ni-Cr [13], Ni-Mo [14, 15] и Fe-Cr [16-18] на свойства материалов на основе TiC и TiB₂ [19] показано в табл. 2. При увеличении количества металлической связки повышаются плотность, уровень прочности при изгибе и вязкости разрушения (пористость полученных материалов < 7 %). Твердость по Виккерсу снижается при повышении содержания металлической связки, имеющей более низкую твердость, чем TiC и TiB₂. Уровень механических свойств керметов выше, чем у спеченных материалов в системе TiC-TiB₂-SiC [20, 21]. В связи с этим открываются перспективы для использования таких материалов в условиях повышенных механических нагрузок.

Для получения керметов в данной работе использовали порошки SiC (марки М 40) с размером частиц $d_{0,5} = 29,0$ мкм, TiC с $d_{0,5} = 42,3$ мкм и TiB₂

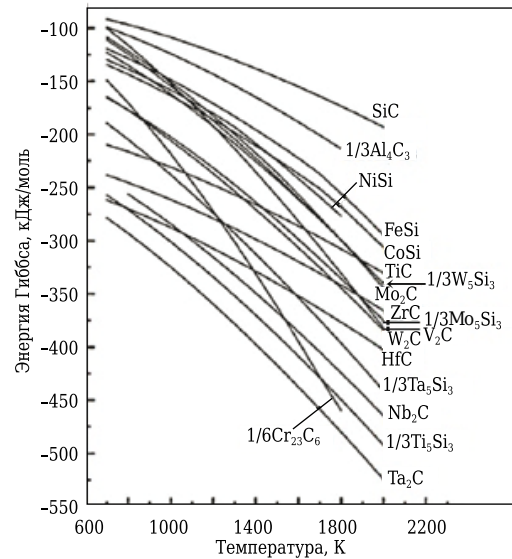


Рис. 1. Свободная энергия Гиббса образования основных карбидов и силицидов

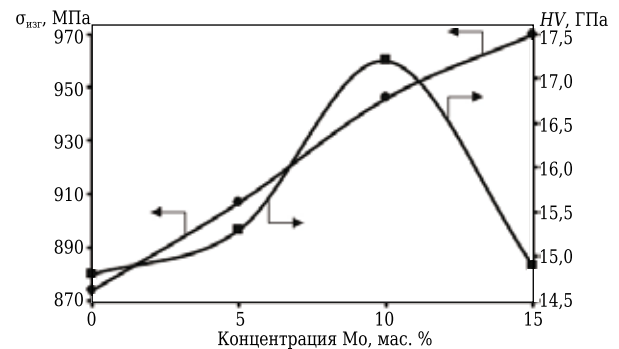


Рис. 2. Зависимости $\sigma_{изг}$ и HV материала на основе TiC от концентрации Mo

с $d_{0,5} = 23,8$ мкм. Порошок титана (марки ПТК-1) с $d_{0,5} = 64,7$ мкм измельчали в планетарной мельнице до $d_{0,5} = 1,4$ мкм. Исходные порошки из 80 об. % SiC (TiC, TiB₂) + 10 об. % Ti перемешивали в барабанном смесителе в среде этилового спирта в течение 10 ч. Для упрочнения кермета в состав

Таблица 1. Сравнительные свойства керметов и керамических материалов

Материал	Температура испытания, °C	Предел прочности, МПа		Твердость по Виккерсу HV, ГПа	Вязкость разрушения K _{IC} , МПа·м ^{1/2}
		при сжатии	при изгибе		
TiC-Ni	20	2750	950	15,0-16,0	10,5
	600	2300	900	-	-
	975	945	800	-	-
TiC-Fe	20	2490	610	15,0-16,0	8,9
	600	2000	590	-	-
	975	750	450	-	-
Сплав на основе Ni	20	1500	1700	8,4	13,8
	600	1100	1200	-	-
	975	700	820	-	-
Сплав на основе Fe	20	940	1550	7,2	17,3
	600	690	950	-	17,6
	975	-	-	-	-
TiC	20	1380	520	27,0	9,7
	600	-	-	-	-
	975	875	450	-	-
SiC	20	1900	380	22,0	4,5
Si ₃ N ₄	20	2300	750	18,0	5,5

Таблица 2. Состав и свойства материалов на основе TiC и TiB₂

Химический состав, мас. %						Плотность ρ , г/см ³	$\sigma_{изг}$, МПа	K_{ic} , МПа·м ^{1/2}	HV, ГПа
TiC	Ni	Cr	Mo	Fe	TiB ₂				
60	32	8	—	—	—	6,2	1,3–1,4	4,4	9,5
50	40	10	—	—	—	6,5	1,6–1,7	5,7	7,9
35	52	13	—	—	—	6,9	1,7–1,8	9,1	5,9
85	12	—	3	—	—	5,2	0,9–1,0	3,2	12,3
75	20	—	5	—	—	5,7	1,0–1,1	3,8	11,5
85	—	3	—	12	—	5,0	1,0–1,1	3,2	11,8
75	—	5	—	20	—	5,4	1,1–1,2	3,9	11,0
—	12	—	3	—	85	4,8	0,8–0,9	3,0	14,5
—	20	—	5	—	75	5,4	0,9–1,0	3,6	12,5

Таблица 3. Свойства горячепрессованных композиционных керметов

Исходный состав материалов	$\rho \pm 0,02$, г/см ³	$P \pm 0,1$, %	$\sigma_{изг} \pm 10$, МПа	$K_{ic} \pm 0,2$, МПа·м ^{1/2}	$HV \pm 0,1$, ГПа
80 об. % SiC + 10 об. % Ti + 10 об. % B _f	2,88	11,3	630	6,8	9,5
80 об. % TiB ₂ + 10 об. % Ti + 10 об. % B _f	3,87	9,8	595	6,0	10,4
80 об. % TiC + 10 об. % Ti + 10 об. % B _f	4,16	10,4	780	8,2	9,8

материала вводили борные волокна — 10 об. % B_f (диаметр 140 мкм, длина 0,5–2,0 мм). Смесь порошков SiC (TiC, TiB₂) + Ti + B_f перемешивали в барабанном смесителе в течение 5 ч. Суспензии сушили, порошки гранулировали. Керметы получали методом горячего прессования при температуре 1600 °С и давлении 30 МПа в вакууме. Полученные керметы разрезали на образцы размерами 5×5×20÷25 мм, на которых определяли физико-механические характеристики.

Плотность и пористость спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания, предел прочности при изгибе — на разрывной машине «Shimadzu AG-300kNX», твердость по Виккерсу — на твердомере «Shimadzu HNV-G», вязкость разрушения материалов — по длине трещин, исходящих из диагоналей отпечат-

ка Виккерса. Микроструктуру образцов исследовали на электронном микроскопе «Quanta 200». Свойства материалов представлены в табл. 3, микроструктура показана на рис. 3.

Титан, пропитывая пористую заготовку, частично растворяет борные волокна (см. рис. 3). При увеличении количества титана в исходном материале повышается вероятность растворения волокон B_f, что будет снижать уровень механических свойств. Температуры горячего прессования (1600 °С) достаточно для равномерного распределения титана между

зернами основной фазы и максимального уплотнения материала (см. табл. 3). Хаотичное распределение волокон по объему материала затрудняет смачивание титановым расплавом исходной заготовки, что приводит к повышенной пористости спеченных керметов. Полученные материалы достигают высокого уровня прочности при изгибе: $\sigma_{изг}$ материала 80 об. % SiC + 10 об. % Ti + 10 об. % B_f составляет (630±10) МПа, что на 30 % выше, чем у материала состава 80 об. % SiC + 20 об. % YAG [22] ($\sigma_{изг} = 450 \div 470$ МПа).

Разрушение материала идет частично по интеркристаллитному, частично по транскристаллитному механизму. Трещина, доходя до твердого зерна, стремится обогнуть или разрушить его, снижая энергию. Огибая волокна в составе композиционного кермета, трещина увеличивает свой путь, что повышает (по сравнению с керамометаллическими материалами [7, 13–19]) уровень вязкости разрушения; $K_{ic} = (8,2 \pm 0,2)$ МПа·м^{1/2} для материала состава 80 об. % TiC + 10 об. % Ti + 10 об. % B_f. Твердость материалов зависит от твердости входящих в них компонентов и общей пористости. При введении волокон для керметов с высокой пористостью наблюдается заниженный уровень твердости по Виккерсу (см. табл. 3) по сравнению с твердостью спеченных материалов (без волокон и металлической связки) [20–22].

Поэлементный фазовый микроанализ трех участков доказал: 1) соответствие фазы участка 1 (см. рис. 3) составу карбида кремния с небольшими примесями кислорода (табл. 4); 2) в составе фазы участка 2, помимо титана, присутствуют бор и кремний, что указывает на частичное растворение волокон B_f и небольшое растворение частиц SiC в титановом расплаве; 3) состав фазы участка 3 включает небольшое количество Ti (см. табл. 4), что указывает на взаимную растворимость титана в поверхностном слое борных волокон.

Полученные керметы обладают пониженной плотностью при умеренной пористости (см. табл. 3). Более высокие механические характеристики кер-

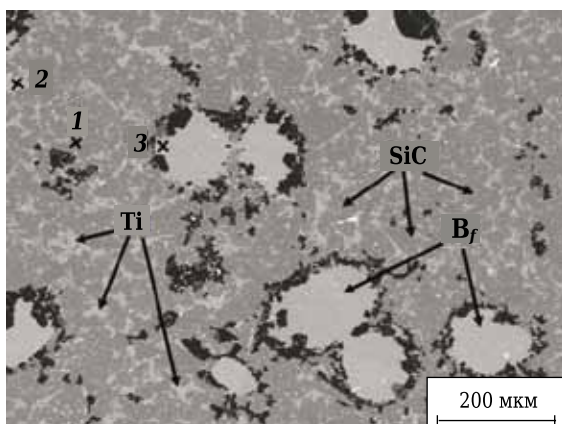


Рис. 3. Микроструктура материала состава 80 об. % SiC + 10 об. % Ti + 10 об. % B_f; обозначения — в тексте

Таблица 4. Элементный состав кермета (80 об. % SiC + 10 об. % Ti + 10 об. % B_f)

Участок на рис. 3	Содержание элемента в материале, мас. %				
	Si K	C K	O K	Ti K	B K
1	69,12	28,94	1,94	0	0
2	0,20	0	2,74	78,43	18,63
3	0	0	0,85	0,81	98,34

метов ($\sigma_{изг}$, K_{IC}) по сравнению со спеченными материалами позволяют использовать керметы в качестве облегченных конструкционных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании данных из научно-технической литературы можно подтвердить, что керамометаллические материалы используются в различных отраслях промышленности. Такие материалы отличаются высокой плотностью (6,0–6,5 г/см³), улучшенными механическими свойствами и низкой температурой спекания, что позволяет сократить затраты энергоресурсов на производство. Методом горячего прессования получены облегченные ар-

мированные керметы на основе SiC, TiC и TiB₂. В качестве металлической связки использован титан, введенный в состав материала на стадии перемешивания компонентов. Плотность полученных материалов в 1,5–2,0 раза ниже плотности спеченных керамометаллических материалов при соизмеримых уровнях механических свойств. Керметы можно считать перспективными материалами за счет комбинации свойств металлов и керамики.

Авторы выражают благодарность м. н. с. М. В. Томкович за исследование образцов методом электронной микроскопии.

Библиографический список

1. **Кабалов, Е. Н.** Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы / Е. Н. Кабалов, Д. В. Гращенков [и др.] // ВИАМ : Российский химический журнал. — 2010. — № 4. — С. 20–35.
2. **Карабасов, Ю. С.** Новые материалы / Ю. С. Карабасов. — М. : МИСиС, 2002. — 736 с.
3. **Кербер, М. Л.** Композиционные материалы / М. Л. Кербер // Соросовский образовательный журнал. — 1999. — № 4. — С. 33–41.
4. **Ключникова, Н. В.** Керамометаллические композиционные материалы с высоким содержанием алюминия / Н. В. Ключникова // Современные проблемы науки и образования. — 2011. — № 6. — С. 107–113.
5. **Кислый, П. С.** Керметы / П. С. Кислый, Н. И. Боднарук [и др.] — Киев : Наукова думка, 1985. — 272 с.
6. **Михайлов, А. Г.** Применение огнеупорных материалов в топках газотрубных котлов / А. Г. Михайлов, П. А. Батраков // Омский научный вестник. — 2011. — № 3. — С. 138, 139.
7. **Родимов, О. И.** Керамика на основе карбида кремния с добавками металлов подгруппы железа / О. И. Родимов, Н. А. Макаров // Успехи в химии и химической технологии. — 2016. — № 7. — С. 96, 97.
8. **Liu, G. W.** Survey on wetting of SiC by molten metals / G. W. Liu, M. L. Muolo, F. Valenza, A. Passerone // Ceram. Int. — 2010. — Vol. 36, № 4. — P. 1177–1188.
9. **Белов, Н. Н.** Исследование методом компьютерного моделирования прочностных свойств металлокерамики на основе диборида титана при ударно-волновом нагружении / Н. Н. Белов, Н. Т. Югов [и др.] // Математика и механика. — 2009. — № 3. — С. 68–80.
10. **Мамлеев, Р. Ф.** Износостойкие изделия из керметов на основе карбида титана / Р. Ф. Мамлеев // Заготовительные производства в машиностроении. — 2010. — № 11. — С. 41–46.
11. **Мамлеев, Р. Ф.** Износостойкие керметы на основе карбида титана / Р. Ф. Мамлеев // Материалы в машиностроении. — 2014. — № 6. — С. 47–52.
12. **Li, Y.** Effect of Mo addition on the microstructure and mechanical properties of ultra-fine grade TiC–TiN–WC–Mo₂C–Co cermets / Y. Li, N. Liu, X. Zhang, C. Rong // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. — 2008. — Vol. 26, № 3. — P. 190–196.
13. **Квон, Св. С.** Влияние состава металлической связки на свойства материалов на основе карбида ти-

- тана / Св. С. Квон, Т. С. Филиппова, Е. А. Сидорина // Сборник трудов КарГТУ. — 2012. — № 4. — С. 21–24.
14. **Kong, J. H.** Sintering properties of TiC–Ni–Mo cermet using nanosized TiC powders / J. H. Kong, Z. Fu, R. Koc // Advances in solid oxide fuel cells and electronic ceramics II: Ceramic engineering and science proceedings. — 2016. — Vol. 37, № 3. — P. 39, 40.
15. **Zhilyaev, V. A.** Regularities of the contact interaction of titanium carbide with Ni and Ni–Mo melts / V. A. Zhilyaev, E. I. Patrakov, V. V. Fedorenko // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 243–250.
16. **Kiviö, M.** Interfacial phenomena in Fe–TiC systems and the effect of Cr and Ni / M. Kiviö, L. Holappa, T. Yoshikawa, T. Tanaka // High Temp. Mater. Processes (London). — 2012. — P. 645–656.
17. **Olejnik, E.** Hardness and wear resistance of TiC–Fe–Cr locally reinforcement produced in cast steel / E. Olejnik, Ł. Szymański, P. Kurtyka, T. Tokarski // Archives of foundry engineering. — 2016. — Vol. 16, № 2. — P. 89–94.
18. **Umanskyi, O. P.** Wetting and interfacial behavior of Fe-based self-fluxing alloy–refractory compound systems / O. P. Umanskyi, M. V. Pareiko, M. S. Storozhenko, V. P. Krasovskyy // Journal of superhard materials. — 2017. — Vol. 39, № 2. — P. 99–105.
19. **Gu, M.** Effect of (Ni, Mo) and TiN on the microstructure and mechanical properties of TiB₂ ceramic tool materials / M. Gu, C. Huang, B. Zou, B. Liu // Mater. Sci. Eng., A. — 2006. — Vol. 433, № 1. — P. 39–44.
20. **Zhao, G.** Microstructure and mechanical properties at room and elevated temperatures of reactively hot pressed TiB₂–TiC–SiC composite ceramic tool materials / G. Zhao, C. Huang, N. He [et al.] // Ceram. Int. — 2016. — Vol. 42, № 4. — С. 5353–5361.
21. **Yu, Z.** Single-source-precursor synthesis, microstructure and high temperature behavior of TiC–TiB₂–SiC ceramic nanocomposites / Z. Yu, Y. Pei, S. Lai [et al.] // Ceram. Int. — 2017. — Vol. 43, № 8. — С. 5949–5956.
22. **Перевислов, С. Н.** Влияние активирующих добавок алюмоиттриевого граната и магнезиальной шпинели на уплотняемость и механические свойства SiC керамики / С. Н. Перевислов, В. Д. Чупов, М. В. Томкович // Вопросы материаловедения. — 2011. — № 1. — С. 123–129. ■

Получено 05.06.17

© И. А. Румянцев, С. Н. Перевислов, 2017 г.