

М. С. Антипов, к. т. н. А. П. Чижиков, А. С. Константинов,
д. т. н. П. М. Бажин (✉)

ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения имени А. Г. Мерджанова Российской академии наук
(ИСМАН)», г. Черноголовка Московской обл., Россия

УДК 669.18.046:621.746.22

МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СТОЙКОСТИ ШИБЕРНЫХ ЗАТВОРОВ

Получен новый металлокерамический материал на основе карбида титана с комплексной связкой, состоящей из никрома и никеля, дополнительно упрочненного карбидом хрома и твердым раствором хрома в карбиде титана. Изучено влияние технологических параметров метода СВС-экструзии (время задержки перед приложением давления, давление прессования, скорость перемещения плунжера прессы) на длину экструдированного стержня, найдены оптимальные параметры. Исследована микроструктура и фазовый состав полученного материала, измерены физико-механические характеристики, приведено сравнение с аналогами. Показано, что микроструктура, фазовый состав и параметры кристаллических решеток фаз не изменяются в зависимости от диаметра экструдированного стержня.

Ключевые слова: СВС-экструзия, металлокерамический материал, шиберный затвор, карбид титана.

ВВЕДЕНИЕ

В современной технологии непрерывной разливки стали применяют шиберные затворы, в которых в качестве заслонок используются плиты из огнеупорных и износостойких материалов [1, 2]. Проблема эксплуатации таких затворов заключается в небольшом сроке службы, выход из строя которых сопровождается потерями разливаемой стали и остановкой технологической линии для их замены плит. Плиты в процессе эксплуатации испытывают экстремальные термические и механические нагрузки. Материал, из которого изготавливаются шиберные плиты, должен обладать стойкостью к разбеданию расплавом стали и шлака, достаточной прочностью к истиранию под действием потока металла, стойкостью к тепловому растрескиванию и устойчивостью к окислению свободным кислородом в металле или воздухе, который может попадать через поверхность плит.

На сегодняшний день получение новых композиционных материалов, имеющих уникальные физико-механические свойства, играет весомую роль в развитии машиностроительной промышленности [3–6]. Широко известны традиционные твердые сплавы на основе карбида вольфрама?

такие как ВК6, ВК8 и др. [7, 8]. Данные сплавы имеют высокие физико-механические характеристики и широко применяются в промышленности. К более дешевым сплавам относятся безвольфрамовые, которые по своим физико-механическим свойствам не уступают вольфрамовым [9].

На данный момент для получения композиционных материалов известен широкий спектр технологических методов, таких как горячее прессование, литье под давлением, прокатка и т. д. К наиболее перспективным методам можно отнести СВС-экструзию [10]. Преимущества данного метода обусловлены тем, что синтез материала и формование изделий протекают за десятки секунд, в отличие от традиционной порошковой металлургии (формование длится несколько часов) и в одну технологическую стадию, при этом отпадает необходимость проведения вспомогательных технологических операций и внешнего нагрева.

Цель настоящей работы — получение методом СВС-экструзии новых материалов на основе карбида титана с комплексной связкой никрома (ПХ20Н80), изучение влияния технологических параметров (время задержки перед приложением давления, давление прессования, скорость перемещения плунжера прессы) на длину экструдированного стержня, изучение физико-механических свойств полученных материалов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для проведения СВС-экструзии были подготовлены исходные заготовки из предварительно



П. М. Бажин
E-mail: bazhin@ism.ac.ru

перемешанных порошков титана, сажи и нихрома. Исходный состав шихты, мас. %: Ti 56, C 14, Cr_{1,12}Ni_{2,88} 30. Заготовка имела следующие характеристики: диаметр 28 мм, высота 40 мм, масса 78 г. Были изучены температура и скорость горения материалов на основе TiC с разным содержанием металлической связки (нихром), на основе чего были определены оптимальный состав и относительная плотность (0,62 %), при которой достигается максимальная температура горения.

Методом СВС-экструзии [10] были получены длинномерные стержни длиной до 300 и диаметром 3 и 5 мм. Использовали матрицы с углом заходной части 120° и высотами 15 мм (для диаметра 3 мм) и 20 мм (для диаметра 5 мм).

Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA. Анализ структуры полученного стержня осуществляли при помощи автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения Carl Zeiss Ultrapluss. Твердость измеряли на твердомере TH500-01 при нагрузке 60 Н по шкале HRA. Измерение предела прочности при изгибе проводили на Instron 1195 согласно ГОСТ 20419-75.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из важных технологических параметров метода СВС-экструзии, существенным образом влияющим на способность композиционного материала к пластическому деформированию и, как следствие, к экструзии, является время задержки t_z , которое отсчитывается от момента инициирования химической реакции и до момента приложения давления. На основе экспериментальной зависимости длины экструдированного стержня от t_z (рис. 1, а) установлены оптимальные интервалы, при которых длина экструдированного стержня максимальна (см. рис. 1, а, пунктирные линии). Эти зависимости носят экстремальный характер. При малых значениях t_z синтезированный материал не успевает консолидироваться и выдавливается в виде отдельных частей, а при больших t_z материал остывает, теряет свои пластичные свойства и экструзия прекращается.

Зависимость длины экструдированного стержня от скорости плунжера пресса также является экстремальной (рис. 1, б). При малых скоростях материал остывает и теряет свои пластичные свойства в большей степени, чем при больших скоростях. При этом следует отметить, что существует предельное значение скорости плунжера пресса, при превышении которой длина экструдированного стержня резко падает. Это больше заметно при экструзии стержней с меньшим диаметром (3 мм), так как скорость остывания после экструдирования у них выше, чем у стержней большего диаметра (5 мм).

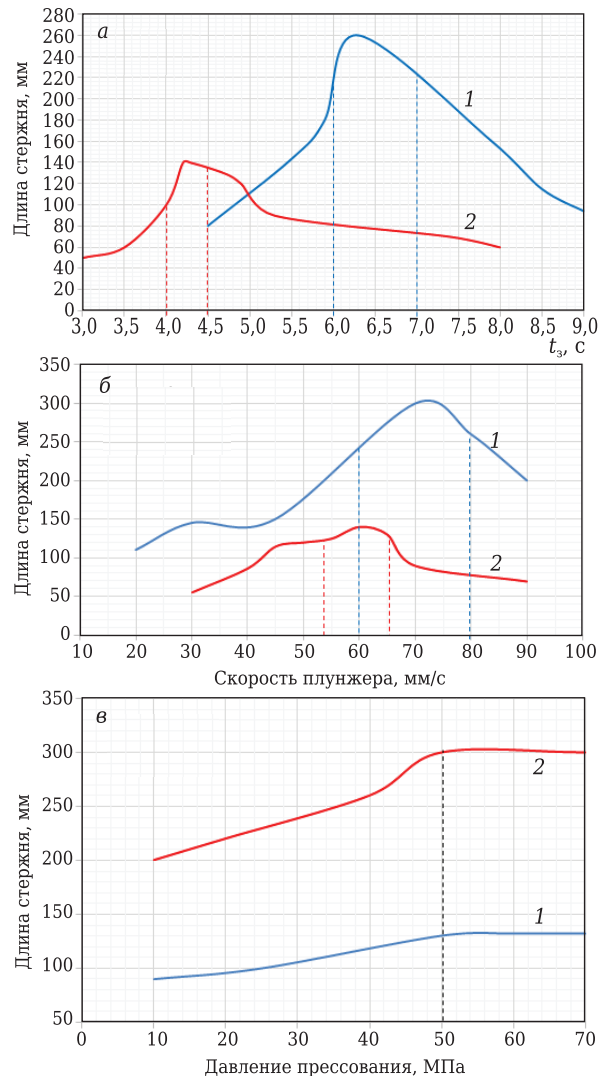


Рис. 1. Зависимость длины экструдированного стержня диаметром 3 (1) и 5 мм (2) от t_z (а), скорости плунжера (б) и давления прессования (в)

В отличие от предыдущих, зависимость длины экструдированного стержня от давления прессования имеет пороговое значение (рис. 1, в). При давлении до 50 МПа зависимость имеет линейный характер: с увеличением давления прессования увеличивается длина экструдированного стержня. При повышении давления прессования более 50 МПа оно уже не оказывает влияния на длину стержня. Синтезированный материал имеет пластичные свойства в определенном температурном диапазоне, поэтому для его деформирования достаточно относительно невысокого давления (менее 50 МПа).

Установлено, что в зависимости от диаметра полученного стержня фазовый состав и параметры кристаллических решеток не изменяются (табл. 1, рис. 2). Материал состоит из 4 фаз: TiC, Cr_{0,2}Ti_{0,8}C, Cr_{1,12}Ni_{2,88}, Ni. При съемке рентгенограмм на малых углах дополнительно была выявлена упрочняющая фаза Cr₃C₂ в небольшом количестве (3 мас. %).

Таблица 1. Параметры кристаллических решеток

Фаза	Вид решетки	Размер, Å
TiC	Кубическая	$a = 4,3178$
$Cr_{0,2}Ti_{0,8}C$	»	$a = 4,299$
$Cr_{1,12}Ni_{2,88}$	»	$a = 3,54$
Ni	»	$a = 3,5238$
Cr_3C_2	Ромбическая	$a = 5,532,$ $b = 2,829,$ $c = 11,471$

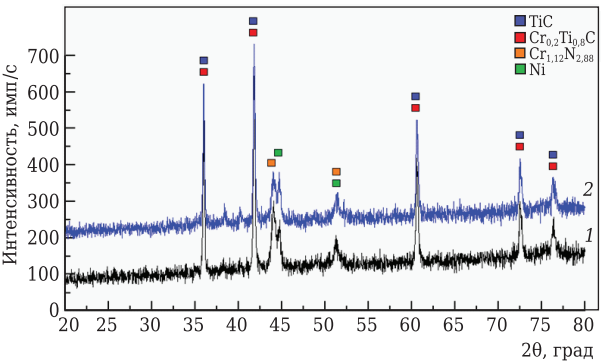


Рис. 2. Результаты РФА полученных стержней диаметром 3 (1) и 5 мм (2)

Микроструктура полученных материалов (рис. 3) представлена в виде округлых зерен TiC (см. рис. 3, темные области), расположенных в матрице ($Cr_{1,12}Ni_{2,88}$) и никеля. Средний размер зерен TiC для стержней диаметром 3 и 5 мм составил 3,8 мкм. Данное сходство в размере зерен является следствием того, что при формировании микроструктуры происходил равномерный отвод тепла от зоны Z1 (самой горячей) к зоне Z3 (самой холодной). Местами в объеме материала наблюдаются области с упрочняющей фазой карбида хрома (см. рис. 3, темно-серые области). Наличие в материале комплексной матрицы позволяет повысить жаропрочность, пластичность и стабильность формы [11]. Аналогичный композиционный материал широко применяется в работе деталей и узлов в агрессивных средах [12–14].

Измеренные значения физико-механических свойств полученных материалов находятся на уровне значений для вольфрамовых и безвольфрамовых твердых сплавов (табл. 2). Предел прочности при изгибе у полученных материалов зависит от их пористости и составляет от 1080 (пористость 1,5 %) до 1800 МПа (пористость ме-

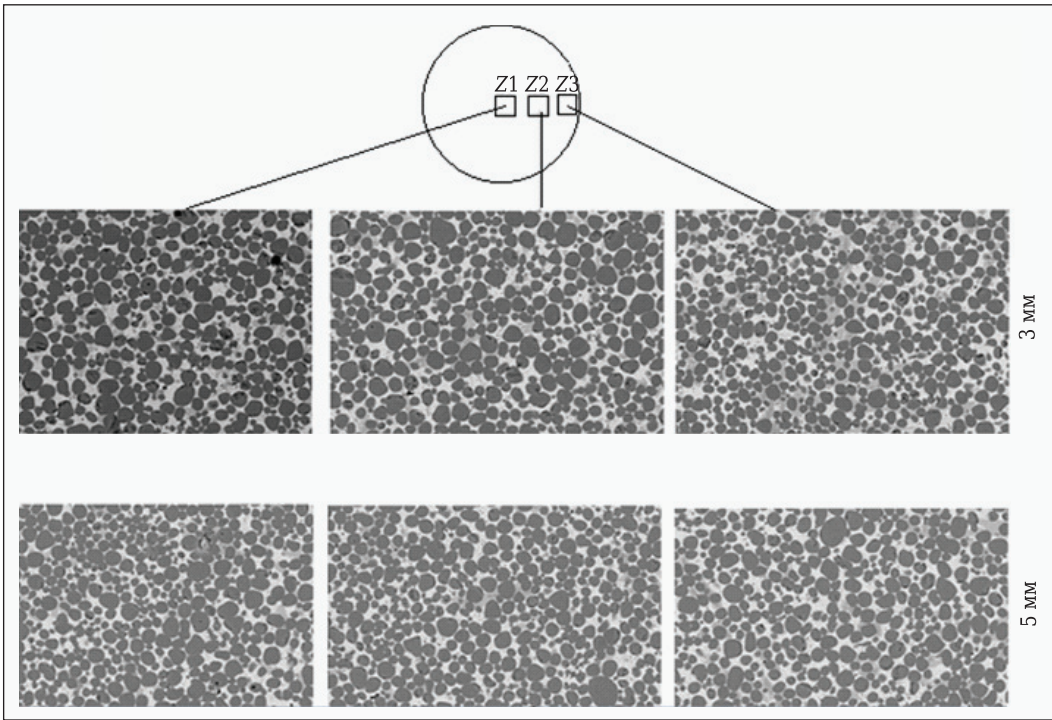


Рис. 3. Микроструктура полученных стержней

Таблица 2. Физико-механические характеристики полученных материалов в сравнении с аналогами

Название	Химический состав, мас. %	Предел прочности при изгибе, МПа	Твердость HRA	Плотность, кг/м ³
СТИМ-2/30НХ[М]	68TiC–20Cr _{1,12} Ni _{2,88} –9Ni–3Cr ₃ C ₂	1080–1800	85,5	5,6–5,8
ТН20	74TiCN–6,5Mo–19,5Ni	1050	90	5,5–6,0
ВК3	97WC–3Co	1176	89,5	15,0–15,3
ВК6	94WC–6Co	1519	88,5	14,6–15,0
ВК8	92WC–8Co	1670	87,5	14,6
Т30К4	30TiC–66Co–4WC	980	92	9,5–9,8
Т15К6	15Ti–79Co–6WC	1176	90	11,1–11,6

нее 0,5 %). Учитывая, что пористость и, как следствие, физико-механические свойства регулируются технологическими параметрами метода СВС-экструзии, в результате их изменения можно получать материал с заданной структурой и набором свойств.

Полученный металлокерамический материал предполагается использовать в качестве электродов для нанесения защитных покрытий методами электроискрового легирования и электродуговой наплавки на поверхность шибера затвора. Повышенные физико-механические характеристики электродного материала позволят увеличить в разы износостойкость обрабатываемых деталей при их работе при повышенных температурах и воздействиях агрессивных сред.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом СВС-экструзии был получен новый металлокерамический материал на основе карбидов титана и хрома с комплексной связкой,

состоящей из нихрома и никеля. Установлены оптимальные технологические параметры СВС-экструзии (время задержки перед приложением давления, давление прессования, скорость перемещения плунжера пресса) для получения стержней максимальной длины. Установлено, что с изменением диаметра экструдированного стержня микроструктура, фазовый состав и параметры кристаллических решеток фаз в материале не изменяются.

Полученный материал является перспективным для его использования в качестве электродов для нанесения защитных покрытий методами электроискрового легирования и электродуговой наплавки на поверхность шибера затвора.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых — докторов наук № МД-2909.2021.4.

Библиографический список

1. **Franco-Rendon, C. M.** Failure analysis of fillet welds with premature corrosion in 316L stainless steel slide gates using constitution diagrams / *C. M. Franco-Rendon, H. Leon-Henao, A. D. Bedoya-Zapata* [et al.] // *UIS INGENIERIAS*. — 2020. — Vol. 19. — P. 141–148.
2. **Lee, H. J.** Thermal stress cracking of slide-gate plates in steel continuous casting / *H. J. Lee, B. G. Thomas, S. H. Kim* // *Metall. Mater. Trans. B*. — 2016. — Vol. 47. — P. 1453–1464.
3. **Lee, J. H.** Study on burr formation and tool wear in drilling CFRP and its hybrid composites / *J. H. Lee, J. C. Ge, J. H. Song* // *Appl. Sci.-Basel*. — 2021. — Vol. 11. — Article № 384.
4. **Tian, Y. B.** Development of novel high-shear and low-pressure grinding tool with flexible composite / *Y. B. Tian, L. G. Li, J. G. Han* [et al.] // *Mater. Manuf. Process*. — 2020. — Vol. 36. — P. 479–487.
5. **Zhu, Z. L.** High-quality and high-efficiency machining of stone-plastic composite with diamond helical cutters / *Z. L. Zhu, D. Buck, X. L. Guo* [et al.] // *J. Manuf. Process*. — 2020. — Vol. 58. — P. 914–922.
6. **Mohring, H. C.** Intelligent lightweight structures for hybrid machine tools / *H. C. Mohring, M. Muller, J. Krieger* [et al.] // *Prod. Eng.-Res. Dev*. — 2020. — Vol. 14. — P. 583–600.
7. **Asnaashari, S.** Preparation and characterization of composite WC/Co through rapid omnidirectional compaction / *S. Asnaashari, M. Ghambari* // *J. Alloys Compd*. — 2021. — Vol. 859. — Article № 157764.
8. **Laptiev, A.** Some trends in improving WC–Co hardmetals. II. Functionally graded hardmetals / *A. Laptiev* // *Powder Metall. Met. Ceram*. — 2019. — Vol. 58. — P. 170–183.
9. **Mohanavela, V.** Microstructure and mechanical properties of hard ceramic particulate reinforced AA7075 alloy composites via liquid metallurgy route / *V. Mohanavel, S. Suresh Kumar, T. Sathish* [et al.] // *Mater. Today: Proceed*. — 2018. — Vol. 5. — P. 26860–26865.
10. **Stolin, A. M.** SHS extrusion: an overview / *A. M. Stolin, P. M. Bazhin* // *Int. J. Self Propag. High Temp. Synth*. — 2014. — Vol. 23. — P. 65–73.
11. **Zhang, W.** Evolution of microstructure in TiC/NiCr cermet induced by electropulsing / *W. Zhang, M. L. Sui, Y. Z. Zhou* [et al.] // *J. Mater. Res*. — 2003. — Vol. 18. — P. 1543–1550.
12. **Li, J. L.** Intergranular passivation of the TiC coating for enhancing corrosion resistance and surface conductivity in stainless-steel bipolar plates / *J. L. Li, Z. L. Xu, Y. J. Li* [et al.] // *J. Mater. Sci*. — 2021. — Vol. 56. — P. 8689–8703.
13. **Акимов, В. В.** Жаростойкость безвольфрамовых твердых сплавов TiC–TiNi в зависимости от объемного состава композиции при нагреве до высоких температур / *В. В. Акимов, А. Ф. Мишуров, Е. В. Акимова* // *Изв. вузов. Черная металлургия*. — 2016. — Т. 59. — С. 688–691.
14. **Акимов, В. В.** Heat resistance of tungstenfree TiC–TiNi hard alloys in dependence on volumetric compound of composition at heating up to high temperatures / *V. V. Akimov, A. F. Mishurov, E. V. Akimova* // *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. — 2016. — Vol. 59. — P. 688–691.
15. **Saeedi, R.** Optimization and characterization of laser cladding of NiCr and NiCr–TiC composite coatings on AISI 420 stainless steel / *R. Saeedi, R. Razavi, S. Bakhshi* [et al.] // *Ceram. Int*. — 2021. — Vol. 47. — P. 4097–4110. ■

Получено 05.04.21

© М. С. Антипов, А. П. Чижиков,
А. С. Константинов, П. М. Бажин, 2021 г.