

А. В. Болоцкая¹ (✉), к. т. н. М. В. Михеев¹, д. т. н. П. М. Бажин¹,
д. ф.-м. н. А. М. Столин¹, к. т. н. Ю. В. Титова²

¹ ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А. Г. Мерджанова Российской академии наук» (ИСМАН), г. Черноголовка Московской обл., Россия

² ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», г. Самара, Россия

УДК 666.3:620.22-419.8]:[678.027.39:536.46

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ КОМПАКТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Ti–B, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ Si₃N₄

Методом СВС-экструзии получены компактные керамические материалы на основе системы Ti–B, модифицированные 5 мас. % наноразмерных частиц Si₃N₄. Представлены результаты исследований структуры, фазового состава и физико-механических характеристик полученных материалов. Показано, что добавка Si₃N₄ способствует образованию новых фаз, в частности диборида и нитрида титана в конечном продукте. Установлено, что введение модифицирующих наноразмерных частиц Si₃N₄ в исходную шихту приводит к повышению твердости и микротвердости на 15–20 %, а также к повышению трещиностойкости в 1,5 раза в сравнении с немодифицированными образцами.

Ключевые слова: компактные керамические материалы, модифицирование, наноразмерные частицы, СВС-экструзия, СВС-Аз.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день для современной промышленности большой интерес представляют конструкционные и функциональные материалы, обладающие уникальными свойствами. Материалы на основе сплавов титана хорошо зарекомендовали себя в ракетостроении, авиационной технике и машиностроении, благодаря их высокой прочности, коррозионной стойкости и способности работать в агрессивных средах [1–4]. Однако такие материалы обладают невысокой износостойкостью, поэтому все чаще для повышения износостойкости такие сплавы легируют боридами титана [5–7].

Бориды титана являются сверхтвердыми, тугоплавкими, жаропрочными материалами и обладают при этом низким ТКЛР. Бориды титана могут использоваться в качестве конструкционных материалов либо в качестве износостойкой составляющей электродных керамических

материалов с добавкой металлической связки для снижения хрупкости соединения [8, 9]. Материал связки должен обладать ТКЛР, близким к ТКЛР износостойкой составляющей материала, и хорошей химической устойчивостью. Применение таких электродных материалов для создания защитных покрытий может привести к улучшению эксплуатационных характеристик деталей, работающих в агрессивных средах. Одним из методов нанесения таких покрытий является метод электроискрового легирования [10–12].

Методом СВС-экструзии можно получать компактные керамические материалы на основе боридов титана, обладающие минимальной пористостью [13, 14]. Суть метода заключается в сочетании процесса горения и высокотемпературного деформирования материала, за счет чего материал претерпевает значительные структурные изменения. Ранее [15] были исследованы закономерности фазообразования материалов на основе боридов титана в ходе СВС-процесса и влияние добавки наноразмерных частиц Si₃N₄ на фазовый состав и структуру синтезируемых материалов. Было установлено, что введение наноразмерных частиц Si₃N₄ приводит к образованию фазы TiN, которая является центром кристаллизации кубического TiB.



А. В. Болоцкая
E-mail: abolotskaia@mail.ru

Цель данной работы — получение методом СВС-экструзии компактных керамических электродных материалов на основе системы Ti–B с избыточным содержанием Ti, модифицированных 5 мас. % наноразмерных частиц Si₃N₄, а также изучение структуры и свойств полученных материалов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования служили порошковые стехиометрические смеси. Составы и исходные характеристики исходных компонентов приведены в табл. 1. Наноразмерные частицы Si₃N₄, используемые в качестве модификаторов, были получены по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Аз) в Самарском государственном техническом университете (СамГТУ) [16–18].

Исходные порошковые компоненты, предварительно высушенные в сушильном шкафу при 80 °С, взвешивали согласно рассчитанным составам на электронных весах CASMWP-300 и помещали в барабан шаровой мельницы. Соотношение массы шихты и массы мелющих шаров 1:3,5. Шихту перемешивали в течение 4 ч при частоте вращения барабана 0,56 об/с. Для удаления излишней влаги шихту после перемешивания просеивали и помещали в сушильный шкаф на 12 ч.

Исследовали характеристики горения (температуру и скорость) выбранных составов для прогнозирования поведения материала в процессе СВС-экструзии. Эксперименты выполняли на установке, моделирующей реальные условия синтеза протекающей в пресс-форме СВС-экструзии. В предварительно спрессованных образцах устанавливали вольфрам-рениевые термопары (BP5-BP20 диаметром 200 мкм), после чего вольфрамовой спиралью инициировали горение с неизолированного верхнего торца шихтовой заготовки, фронт горения, который, передвигаясь к противоположному торцу заготовки, проходил через термопары. Термопары подключали к 16-канальному АЦП LTR-U1, сигнал с которого обрабатывали на компьютере в режиме реального времени.

Для проведения СВС-экструзии из полученной шихты прессовали цилиндрические заготовки. Прессование проводили в металлической пресс-форме на гидравлическом прессе с задаваемой величиной нагрузки. Давление предварительного прессования выбирали из соображений получения относительной плотности заготовок 0,6 от плотности компакта. Полученные заготовки диаметром 25 мм заворачивали в асбестовую теплоизолирующую ткань толщиной 2 мм таким образом, чтобы торцы заготовки оставались незаизолированными. Готовые заготовки до проведения СВС-экструзии помещали в сушильный шкаф.

Таблица 1. Характеристики исходных порошковых компонентов

Компонент	Содержание компонента, мас. %	Марка порошка	Содержание основного вещества, мас. %, не менее	Размер частиц основной фракции, мкм
Ti	83–87	ПТОМ-1	98,8	45
B	12–13	Б-99А	99,5	20
Si ₃ N ₄	<5	СВС-Аз	97,0	0,08–0,12

Образцы исследовали с помощью оборудования Распределительного центра коллективного пользования ИСМАН: фазовый состав образцов определяли на рентгенофазовом дифрактометре ДРОН-3М, микроструктуру поперечных шлифов — на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) LEO 1450 VP, Carl Zeiss. Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3 по ГОСТ 9450–76 при нагрузке 100 г, твердость по Роквеллу — по ГОСТ 9013–59 (ИСО 6508–86) на твердомере ТН500-01, твердость по Виккерсу — по ГОСТ 2999–75 на твердомере ТН500-01 при нагрузке 10 кгс в течение 30 с. Трещиностойкость K_{Ic} определяли по формуле

$$K_{Ic} = 0,048 \left(\frac{l}{a} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{HV}{E\Phi} \right)^{\frac{2}{5}} \left(\frac{HV \cdot a^{\frac{1}{2}}}{\Phi} \right),$$

где l — длина трещин, мкм; a — длина полудиagonalи отпечатка, мкм; HV — твердость, ГПа; E — модуль упругости, ГПа; Φ — фактор ограничения, $\Phi = 3$ (const).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [15] были проведены исследования характеристик горения состава без добавки наноразмерных частиц и с добавкой 5 мас. % наноразмерных частиц Si₃N₄. Установлено, что добавка 5 мас. % Si₃N₄ не влияет на скорость горения (для обоих составов она составляла 12 мм/с), однако температура горения при этом повышается от 1800 до 1950 °С. Это увеличивает температурно-временной интервал, при котором синтезированный материал обладает способностью к экструдированию.

В ходе проведения экспериментов по СВС-экструзии в результате отработки и оптимизации технологических параметров были получены компактные керамические материалы без добавки и с добавкой наноразмерных частиц Si₃N₄. Для образцов без добавки максимальная длина электродов составляла 200 мм, с добавкой 5 мас. % Si₃N₄ 180 мм.

На рис. 1 показаны результаты СЭМ поперечного сечения шлифа, а также результаты рентгенофазового анализа (РФА) компактных керамических материалов на основе системы Ti–B. Видно, что характерная структура материалов без добавки представляет собой виске-

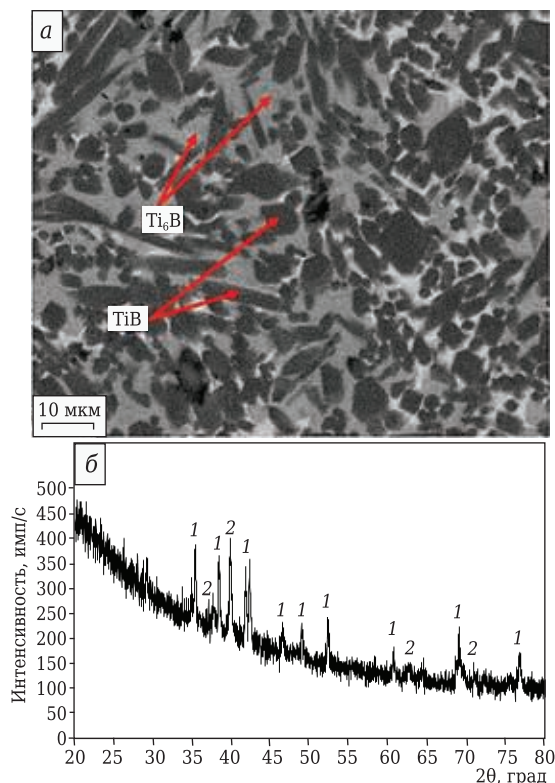


Рис. 1. СЭМ-микроструктура (а) и дифрактограмма (б) образца на основе системы Ti–B без добавки наноразмерных частиц Si_3N_4 : 1 — TiB; 2 — Ti_6B

ры моноборида титана (темно-серые области), расположенные в титановой матрице (см. рис. 1, а). Результаты РФА (см. рис. 1, б) показывают

наличие основной фазы TiB, расположенной в Ti-матрице, в которой растворено небольшое количество бора.

На рис. 2, а, б показаны результаты СЭМ поперечного сечения шлифа и результаты РФА компактных керамических материалов состава Ti–B с добавкой 5 мас. % Si_3N_4 . Видно, что структура материалов сильно изменилась относительно немодифицированных материалов. Результаты РФА (см. рис. 2, в) показывают присутствие четырех фаз: основной фазы TiB (в виде двух модификаций — орторомбической и кубической), TiB_2 и небольших включений BN; все фазы расположены в твердом растворе B в Ti. Однако, опираясь на результаты СЭМ и химического анализа, можно сделать вывод, что в образце еще присутствует пятая фаза TiN. Поскольку пики TiN и TiB имеют близкий параметр ячейки, то на дифракционном поле они накладываются друг на друга, что подтверждается результатами ранее проведенных исследований [15].

В табл. 2 приведены результаты измерения характеристик материалов состава Ti–B. Видно, что в материале с добавкой 5 мас. % Si_3N_4 твердость и микротвердость выше, чем у немодифицированных материалов, в среднем на 15–20 %. Это можно объяснить, опираясь на результаты анализа структуры и фазового состава полученных материалов. При введении в материал наноразмерных частиц Si_3N_4 происходит образование новых, более твердых фаз, таких как нитрид титана и диборид титана.

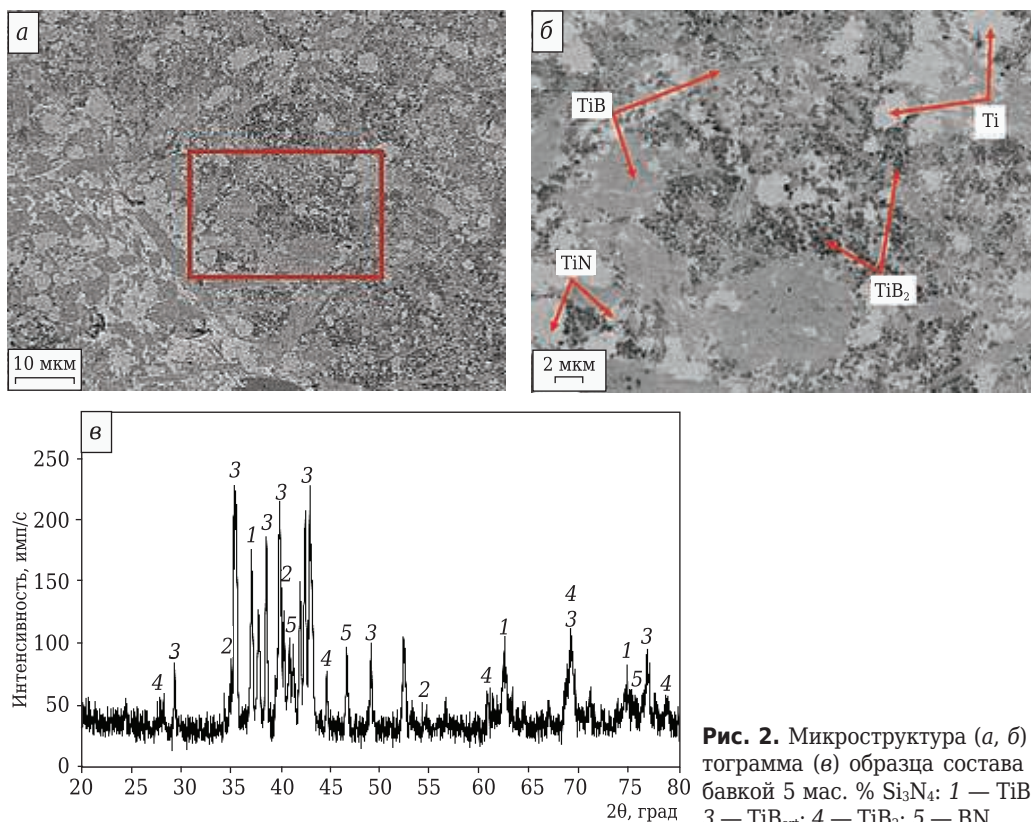


Рис. 2. Микроструктура (а, б) и дифрактограмма (в) образца состава Ti–B с добавкой 5 мас. % Si_3N_4 : 1 — TiB_{cub} ; 2 — Ti; 3 — TiB_{ort} ; 4 — TiB_2 ; 5 — BN

Таблица 2. Результаты измерения физико-механических характеристик материалов состава Ti–B

Состав материала	Микротвердость, кг/мм ²	Твердость		Трещиностойкость K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}
		по Виккерсу HV 10/30, МПа	по Роквеллу HRC	
Ti–B:				
без добавки	760–1504	907	67	3,36
с добавкой 5 мас. % Si ₃ N ₄	1064–1682	1097	75	5,67

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом СВС-экструзии получены компактные керамические материалы на основе системы Ti–B без добавки и с добавкой 5 мас. % Si₃N₄ (размер частиц 80–120 нм). Установлено, что модифицирование наноразмерными частицами нитрида кремния системы Ti–B приводит к повышению твердости и микротвердости материалов на 15–20 %, повышению трещиностойкости более чем в 1,5 раза по сравнению с материалами без

добавки Si₃N₄. Это связано с образованием новых, более твердых фаз в модифицированных образцах. Материал без добавки представлял собой композицию из зерен борида титана в титановой матрице. При введении в материал добавки наноразмерного Si₃N₄ образуются диборид титана, нитрид титана, небольшие включения нитрида бора, а борид титана представлен в двух модификациях — орторомбической и кубической.

Библиографический список

1. Дуюнова, В. А. Вклад ВИАМ в разработку легких сплавов и борьбу с коррозией изделий ракетно-космической техники / В. А. Дуюнова, А. А. Леонов, С. В. Молодцов // Труды ВИАМ. — 2020. — № 2 (86). — С. 22–30.
2. Shi, Y. Development status and prospect of aviation materials in China / Y. Shi // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. — 2021. — Vol. 632, № 5. — P. 052038–052046.
3. Антупов, В. В. Перспективы развития алюминиевых, магниевых и титановых сплавов для изделий авиационно-космической техники / В. В. Антупов // Авиационные материалы и технологии. — 2017. — № 5. — С. 186–194.
4. Афонькин, М. Г. Производство заготовок в машиностроении : уч. пособие / М. Г. Афонькин, В. Б. Звягин ; 2-е изд., доп. и перераб. — СПб. : Политехника, 2011. — 380 с.
5. Otte, J. A. Ultrahigh aspect ratio TiB nanowisker-reinforced titanium matrix composites as lightweight and low-cost replacements for superalloys / J. A. Otte, Zou, J. Y. Huang, M. S. Dargusch // ACS Applied Nano Materials. — 2020. — Vol. 3, № 8. — P. 8208–8214.
6. Hu, Y. Laser engineered net shaping of quasi-continuous network microstructural TiB reinforced titanium matrix bulk composites: microstructure and wear performance / Y. Hu, F. Ning, H. Wang [et al.] // Optics & Laser Technology. — 2018. — Vol. 99. — P. 174–183.
7. Wang, X. Roles of reinforcements in twin nucleation and nano-α precipitation in the hybrid TiB/TiC-reinforced titanium matrix composites during high-temperature fatigue / X. Wang, S. Li, Y. Han [et al.] // Scripta Mater. — 2021. — Vol. 196. — P. 113758–113763.
8. Zharebtsov, S. Evolution of microstructure and mechanical properties of Ti-based metal-matrix composites during hot deformation / S. Zharebtsov, M. Ozerov, M. Klimova [et al.] // MATEC Web of Conferences. EDP Sciences. — 2020. — Vol. 321. — P. 12016–12020.
9. Sun, K. Study on microstructure and properties of TiB_w/Ti–V–Al light weight high temperature shape memory composite / K. Sun, X. Yi, B. Sun [et al.] // J. Alloys Compd. — 2021. — Vol. 851. — P. 156837–156845.
10. Корешков, А. В. Нанесение антифрикционных и износостойких многокомпонентных покрытий на титановые сплавы электроискровым легированием / А. В. Корешков, Л. В. Денисов, А. Г. Бойцов // Современные материалы, техника и технологии. — 2018. — № 6 (21). — С. 99–106.
11. Иванов, В. И. Использование современных ресурсосберегающих методов при изготовлении и ремонте деталей на примере электроискрового легирования (ЭИЛ) / В. И. Иванов, В. А. Денисов, Д. А. Игнатъев // Изв. Юго-Западного гос. ун-та. — 2020. — Т. 23, № 6. — С. 8–20.
12. Кудряшова, Е. Ю. Наноструктурирование поверхностного слоя методом электроискрового легирования / Е. Ю. Кудряшова, И. А. Шемберев, Р. Н. Задорожний // Технический сервис машин. — 2020. — № 1. — С. 113–121.
13. Bolotskaya, A. V. Preparation by SHS-extrusion method of compact ceramic electrode materials based on Ti–B–Fe system modified with nanosized AlN particles / A. V. Bolotskaya, M. V. Mikheev // Refract. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 61, № 3. — С. 336–340.
14. Болоцкая, А. В. Получение методом СВС-экструзии компактных керамических электродных материалов на основе системы Ti–B–Fe, модифицированных наноразмерными частицам AlN / А. В. Болоцкая, М. В. Мухеев // Новые огнеупоры. — 2020. — № 6. — С. 51–55.
15. Bolotskaia, A. V. The effect of aluminum nitride nanoparticles on the structure, phase composition and properties of materials of the Ti–B–Fe system obtained by SHS-extrusion / A. V. Bolotskaia, M. V. Mikheev, P. M. Bazhin [et al.] // Letters on Materials. — 2020. — Vol. 10, № 1. — С. 43–47.
16. Kovalev, D. Y. Phase formation in the SHS of a Ti–B mixture with the addition of Si₃N₄ / D. Y. Kovalev, A. S. Konstantinov, S. V. Konovalikhin [et al.] // Combustion, Explosion, and Shock Waves. — 2020. — Vol. 56, № 6. — С. 648–654.
17. Тутова, Ю. В. Получение керамических нанопорошковых композиций по азидной технологии СВС / Ю. В. Тутова, Д. А. Майдан, Г. С. Белова [и др.] // Металлургия машиностроения. — 2019. — № 6. — С. 41–44.
18. Тутова, Ю. В. Получение нанопорошковой композиции TiN–SiC при горении смеси «xSi + 6NaN₃ + (NH₄)₂TiF₆ + xC + Ti» в режиме СВС / Ю. В. Тутова, Д. А. Майдан // Новые вызовы в новой науке : сб. статей. — 2020. — С. 92–96.
19. Белова Г. С. Получение нановолокон нитрида кремния по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Г. С. Белова, Ю. В. Тутова, Д. А. Майдан, Е. А. Амосов // Вестник Самар. гос. техн. ун-та. Серия «Технические науки». — 2016. — № 3 (51). — С. 109–116. ■

Получено 11.04.21

© А. В. Болоцкая, М. В. Мухеев, П. М. Бажин, А. М. Столин, Ю. В. Тутова, 2021 г.