

Д. т. н. А. В. Хмелёв (✉)

Рижский технический университет,
Институт силикатных материалов, г. Рига, Латвия

УДК 666.762.11:666.9.022.6]:66.046.44

ПОЛУЧЕНИЕ МУЛЛИТ–TiC–TiN-МАТЕРИАЛОВ ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВЫМ СПОСОБОМ И ИХ СВОЙСТВА

Исследован состав фаз синтезированных порошков TiC и TiN, микроструктура, относительная плотность, открытая пористость, линейная усадка, модуль упругости, твердость по Виккерсу, предел прочности при сжатии и линейная зависимость модуля упругости и предела прочности при сжатии муллит–TiC–TiN-образцов с различным соотношением TiC и TiN, спеченных плазменно-искровым способом в интервале 1200–1600 °C с нагрузкой прессования 30 МПа.

Синтезированные порошки характеризуются интенсивной кристаллизацией TiC и TiN. Спеченные образцы с различным соотношением TiC и TiN показывают интенсивную муллитизацию в диапазоне 1200–1600 °C. Образцы с соотношениями TiC/TiN 50/50, 70/30 и 90/10 мол. % показывают постепенный рост TiC от 1200 до 1400 °C по сравнению с более интенсивным увеличением TiC от 1400 до 1600 °C. Увеличение концентрации TiC и уменьшение содержания TiN в спекаемых смесях порошков при 1500 °C способствуют формированию равномерной, плотно спекшейся микроструктуры с наличием пор небольших размеров. Образцы с соотношениями TiC/TiN 50/50 и 70/30 мол. % показывают более интенсивное увеличение относительной плотности и линейной усадки; снижение открытой пористости и увеличение модуля упругости, твердости по Виккерсу и предела прочности при сжатии. Это приводит к увеличению стойкости к трещинообразованию в образцах с формированием микротрещин с относительно прямолинейной траекторией распространения (состав M50TiC50TiN) и отсутствием микротрещин (состав M70TiC30TiN) вокруг отпечатков вдавливания, с наибольшей линейной зависимостью модуля упругости и предела прочности при сжатии образцов в интервале 1200–1600 °C.

Ключевые слова: муллит–TiC–TiN, плазменно-искровое спекание, свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Получение бескислородных материалов однофазного состава, в частности карбида, нитрида титана и циркония, нитрида бора с развитой кристаллизацией безоксидных фаз, с высокими показателями относительной плотности (степени спекания), твердости по Виккерсу, предела прочности при изгибе и сжатии при высокой температуре, плазменно-искровым или горячим изотактическим спеканием сопряжено с определенными трудностями: развитием твердофазного спекания бескислородных порошков без их перехода в вязкотекучее (пластическое) состояние; неоднородным заполнением пор веществом и спеканием частиц в продольном и/или поперечном направлении форм спекаемых порошков, особенно цилиндрической конфигурации; формированием не полностью и неравномерно спекшейся микроструктуры образца из-за выраженных ковалентных связей и низкого коэффициента диффузии в спекаемых порошках

[1–4]. Это снижает стойкость материалов к трещинообразованию в ходе определения показателей физико-механических свойств, что указывает на их хрупкость и недостаточную упругость (эластичность) [2–4]. Для улучшения показателей вышеуказанных свойств и снижения хрупкости материалов применяется плазменно-искровое спекание смесей безоксидных порошков, в частности TiN и BN, TiC и ZrC, в температурном интервале 1500–2100 °C, с формированием твердых растворов (фаз внедрения) [5–7]. Однако свойства таких материалов во многом зависят от соотношений безоксидных порошков и размера катионных радиусов различных металлов, входящих в состав соединений, при этом не всегда обеспечивается получение максимально спеченных материалов [5–7].

В этой связи используется другой подход, связанный с плазменно-искровым спеканием относительно небольшого количества смеси безоксидного порошка с оксидным порошком, например корундовым, муллитовым [8–11], или смеси безоксидных порошков, в частности TiC и ZrC, в различных пропорциях с порошками Al_2O_3 и SiO_2 [12]. При этом изначально спекаются частицы оксидного порошка, способствуя переносу вещества к границам частиц оксидного и безоксидного по-



А. В. Хмелёв

E-mail: aleksejs.hmelov44@gmail.com
aleksejs.rtu1@inbox.lv

рошков и в результате стимулируя спекание частиц бескислородного порошка с ростом температуры [8–11]. Такой механизм спекания обусловлен высоким коэффициентом диффузии и развитыми пластическими свойствами оксидного порошка [8, 10]. В результате интенсивнее образуются безоксидные фазы, формируется равномерно спеченная микроструктура с минимальным количеством пор. Это способствует снижению внутренних напряжений в объеме спеченных материалов, повышению стойкости к трещинообразованию и улучшению упругих и физико-механических свойств [8, 9, 11]. При спекании смеси бескислородных порошков с порошками Al_2O_3 и SiO_2 указанные процессы и свойства материалов зависят от соотношений безоксидных порошков [12].

Цель работы — получение муллита-TiC-TiN-образцов плазменно-искровым методом в диапазоне 1200–1600 °C с усилием прессования 30 МПа из приготовленных смесей порошков Al_2O_3 , SiO_2 , TiC и TiN, определение состава фаз синтезированных порошков TiC и TiN, изучение фазового состава, микроструктуры, относительной плотности, открытой пористости, линейной усадки, модуля упругости, твердости по Виккерсу и предела прочности при сжатии образцов с различным соотношением TiC и TiN.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика получения смеси порошков Al_2O_3 и SiO_2 , TiC и TiN

Для приготовления смеси порошков Al_2O_3 и SiO_2 использовали Al_2O_3 (Aldrich, Бельгия, чистота 97,5 %) и SiO_2 (Merck, Германия, чистота 97,5 %). Компоненты тщательно взвешивали в массовой пропорции (см. таблицу), отвечающей стехиометрии муллита, равной 3:2, и перемешивали в планетарной мельнице (RETSCH PM 400) в течение ~10 мин с получением однородной смеси.

Синтез порошков TiC и TiN проводили в плазмохимической установке в вакууме при 1600 °C в течение 1 ч с использованием порошков TiO_2 (Aldrich, Бельгия, чистота 98,0 %), углерода (Merck, Германия, чистота 97,5 %) и азота (Aldrich, Бельгия, чистота 99,5 %) по реакциям:



Порошки TiC и TiN перемешивали в массовых пропорциях, указанных в таблице, в плане-

тарной мельнице (RETSCH PM 400) в течение ~10 мин с получением однородных смесей.

Полученную смесь порошков Al_2O_3 и SiO_2 перемешивали с приготовленной смесью порошков TiC и TiN в планетарной мельнице (RETSCH PM 400) в течение ~10 мин с получением однородной смеси для спекания. Смеси компонентов насыпали в графитовую пресс-форму диаметром 30 мм и спекали плазменно-искровым методом (SPS, Summimoto, модель SPS 825. CE, Dr. Sinter, Япония) в вакууме (6 Па) с усилием прессования 30 МПа и выдержкой 2 мин в диапазоне 1200–1600 °C со скоростью нагрева 100 °C/мин.

Методика определения показателей свойств полученных порошков и спеченных образцов

Фазовый состав синтезированных порошков и спеченных образцов определяли с помощью рентгенофазового анализа (модель PANalytical X'Pert PRO) с $Cu K_\alpha$ -излучением, интервалом сканирования $2\theta = 10\text{--}60^\circ$ и скоростью вращения гониометра 2° в минуту.

Микроструктуру спеченных образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе (SEM-analysis модель JSM - T200, Япония).

Относительную плотность образцов определяли как отношение кажущейся плотности образцов к их теоретической плотности и рассчитывали по формуле

$$\rho = (\rho_{\text{каж}}/\rho_{\text{теор}}) \cdot 100,$$

где ρ — относительная плотность, %; $\rho_{\text{каж}}$ — кажущаяся плотность, г/см³, определяемая гидростатическим взвешиванием (методом Архимеда); $\rho_{\text{теор}}$ — теоретическая плотность, г/см³, муллита 3,17, TiC 4,93, TiN 5,22.

Открытую пористость образцов определяли гидростатическим взвешиванием (методом Архимеда) и рассчитывали по формуле

$$\varphi = (m_0 - m_1/m_0) \cdot 100,$$

где φ — открытая пористость, %; m_0 — масса образца, насыщенного водой, г; m_1 — масса сухого образца, г.

Линейную усадку рассчитывали как разницу размеров диаметра образцов до и после спекания и определяли по формуле

$$\Delta l = (l_0 - l_1/l_0) \cdot 100,$$

где Δl — линейная усадка, %; l_0 — диаметр образца до плазменно-искрового спекания, мм, l_1 =

Массовые пропорции компонентов в исходных смесях системы муллит-TiC-TiN*

Показатели	Обозначение состава				
	M10TiC90TiN	M30TiC70TiN	M50TiC50TiN	M70TiC30TiN	M90TiC10TiN
Содержание, мол. %:					
TiC	10	30	50	70	90
TiN	90	70	50	30	10
Масса компонентов TiC/TiN, г, на 100 г. смеси	9,7 / 90,3	29,32 / 70,68	49,26 / 50,74	69,23 / 30,77	89,69 / 10,31
* Отношение $3Al_2O_3/2SiO_2$, г, на 100 г смеси для всех составов 71,8/28,2.					

= 30 мм; l_1 — диаметр образца после плазменно-искрового спекания, мм.

Данные об относительной плотности, открытой пористости и линейной усадки для каждого из спеченных составов (см. таблицу) при конкретной температуре отображали как среднее значение результатов 5 измерений.

Модуль упругости определяли регистрированием звуковых волн, вызываемых ударом маленького полимерного «молоточка» со стальным шариком диаметром 4 мм на конце по поверхности данного образца, находящегося на двух параллельных металлических опорах, покрытых мягким полимерным слоем, и распространяющихся через испытуемый образец. Создаваемые звуковые волны записывались специальным микрофоном и анализировались с использованием преобразователя Фурье. Для определения модуля упругости применяли оборудование Buzz-o-Sonic (BuzzMac International, LLC, U.S.). Для расчета модуля упругости использовали формулу

$$E = 0,9465\rho f^2 L^4 T_1 / t^2,$$

где E — модуль упругости, ГПа; ρ — плотность образца, г/см³; f — частота звуковых волн, Гц; L — диаметр образца, мм; T — фактор коррекции, зависящий от размеров образца; t — толщина образца, мм.

Для определения твердости по Виккерсу в образец правильной квадратной формы вдавливали алмазную пирамидку с углом между ее гранями 136° с выдержкой при нагрузке 10–15 с. С помощью установки «MicroDuromat 3500» получали фото отпечатков вдавливания при нагрузке. Твердость по Виккерсу рассчитывали по формуле

$$HV = P/S = 1,8544P/d^2,$$

где HV — твердость по Виккерсу, ГПа; P — нагрузка, приложенная к поверхности испытуемого образца, кг/см², $P = 0,5$ МПа (5 кг/см²); S — площадь поверхности отпечатка, оставленного после вдавливания пирамидки, мм²; d — длина диагонали отпечатка, мм.

Площадь поверхности отпечатка рассчитывали следующим образом:

$$S = d^2/2 \cdot \sin(136^\circ/2) = d^2/1,8544.$$

Предел прочности при сжатии спеченных образцов определяли с использованием оборудования «TONI Technik TT 0995». Для испытаний использовали образцы цилиндрической формы высотой 3 см и диаметром 30 мм с плоскопараллельными поверхностями, испытания проводили под нагрузкой 0,5 Н/(мм²·с).

Твердость по Виккерсу и предел прочности при сжатии измеряли при 20 ± 2 °С, результаты, полученные для каждого из спеченных составов (см. таблицу) при конкретной температуре, отображали как среднее значение показателей 5 измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Состав фаз порошков карбида титана и нитрида титана, синтезированных плазмохимическим способом, показан на рентгенограммах (рис. 1). Состав фаз синтезированных порошков представлен в основном интенсивными дифракционными максимумами TiC и TiN с незначительным количеством оксикарида титана. Данная фаза является нестехиометрическим составом карбида титана и содержит определенное количество непрореагировавших порошков TiO₂ и С.

Фазовый состав образцов, спеченных из смесей исходных компонентов плазменно-искровым методом в диапазоне 1200–1600 °С, показан на рис. 2, а–д.

Повышение температуры от 1200 до 1600 °С способствует активной муллитизации образцов с различным соотношением TiC и TiN, причем наиболее интенсивно при 1200 и 1300 °С. Это объясняется вязкотекучим (пластическим) состоянием спекаемых порошков Al₂O₃ и SiO₂ и связанным с этим более активным переносом вещества между частицами порошков. С повышением температуры от 1400 до 1600 °С наблюдается прирост муллита, что объясняется структурированием и формированием его стехиометрического состава. По рентгенограммам образцов (см. рис. 2, а–д) видно, что взаимодействия муллита с TiC и TiN в диапазоне 1200–1600 °С не происходит, поскольку не образуется продуктов распада муллита, продуктов окисления (восстановления) карбида титана и нитрида титана.

В образцах (M50TiC50TiN, M70TiC30TiN и M90TiC10TiN) от 1200 до 1400 °С наблюдается постепенный рост содержания TiC по сравнению с наибольшим увеличением количества TiC в диапазоне 1400–1600 °С (см. рис. 2, в–д). Интенсивный рост содержания TiC при 1400–1600 °С связан с более развитым упорядочиванием и структурированием кристаллической решетки TiC в силу его наибольшей диффузии. Однако в образцах составов M10TiC90TiN и M30TiC70TiN и в образцах с различным соотношением TiC и TiN (см. таблицу) наблюдается постепенный

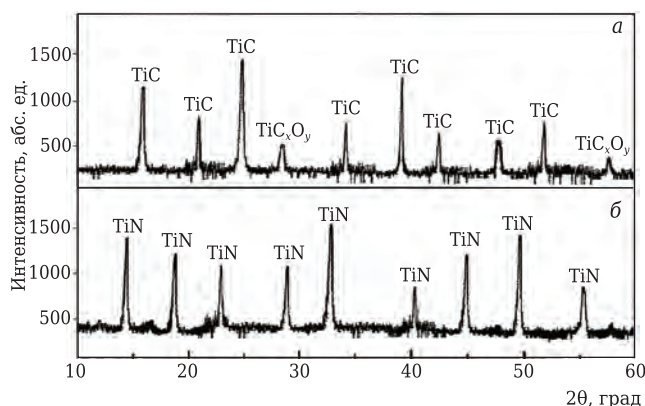
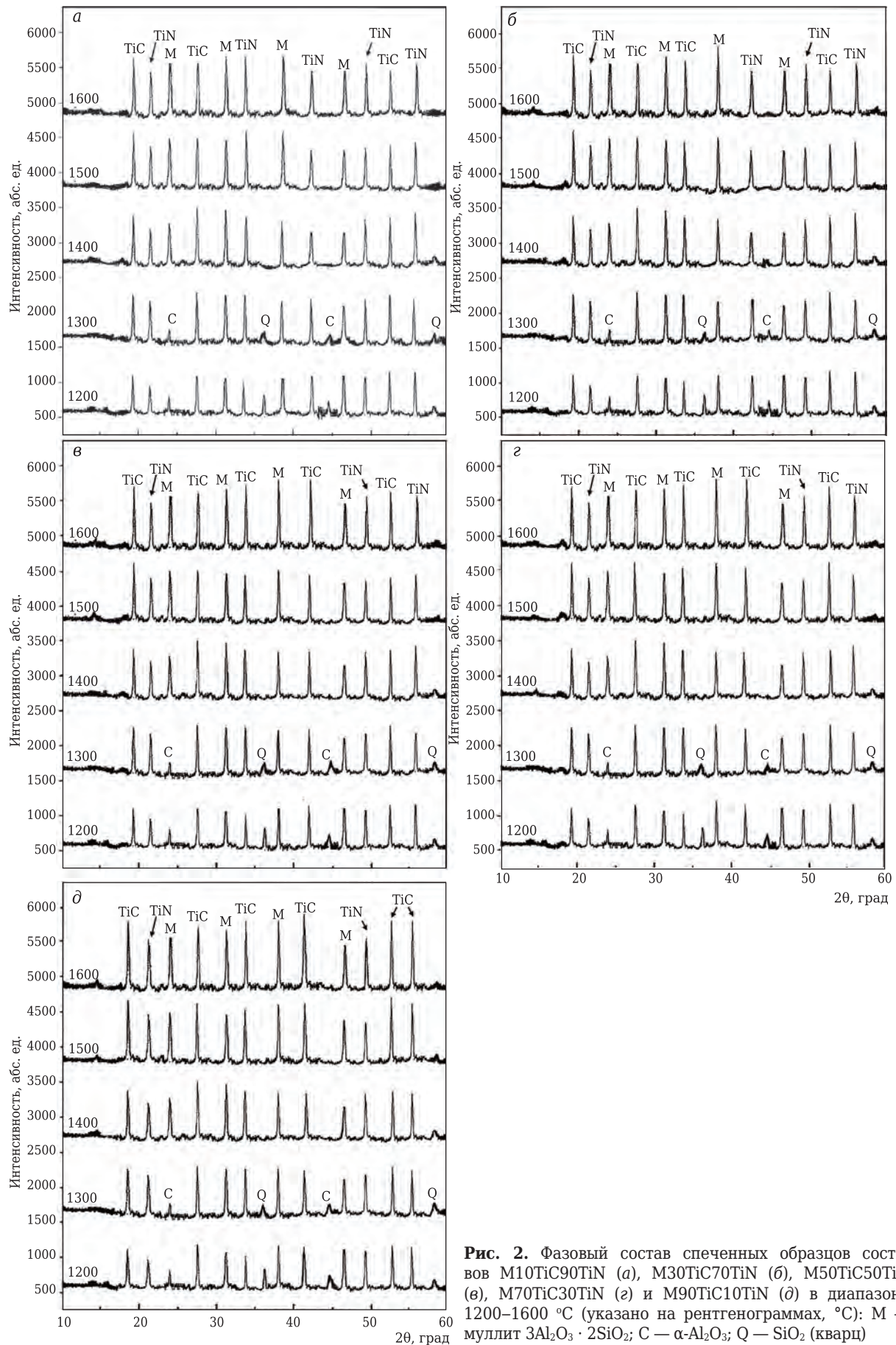


Рис. 1. Состав фаз порошков карбида титана (а) и нитрида титана (б), синтезированных плазмохимическим способом при 1600 °С, TiC_xO_y — оксикарид титана



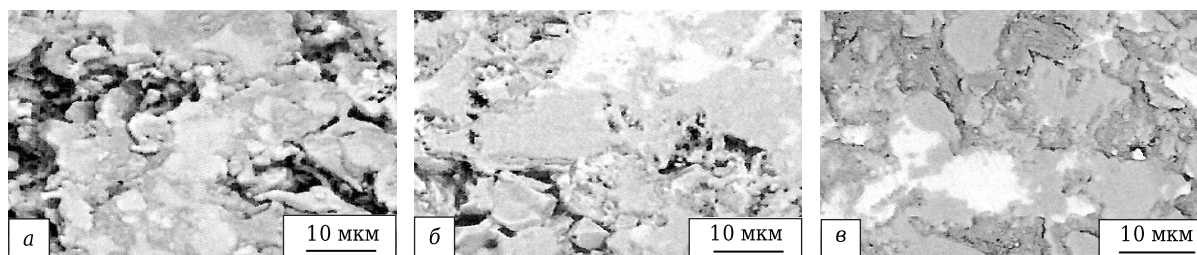


Рис. 3. Микроструктуры спеченных образцов составов M30TiC70TiN (а), M50TiC50TiN (б), M70TiC30TiN (в) при 1500 °С

рост содержания TiC (рис. 2, а, б) и TiN (рис. 2, а–д) в диапазоне 1200–1600 °С. При этом формирования новых дифракционных максимумов TiC и TiN в диапазоне 1200–1600 °С на рентгенограммах образцов не наблюдается. Образцы различаются количественным соотношением дифракционных максимумов TiC и TiN (см. рис. 2, а–д) в зависимости от пропорций TiC и TiN в спекаемых составах (см. таблицу).

Микроструктура спеченных плазменно-искровым способом при 1500 °С образцов показана на рис. 3.

Увеличение концентрации TiC и уменьшение содержания TiN в спекаемых смесях порошков способствует формированию микроструктур образцов, состоящих из равномерно и плотно спекшихся областей муллита в виде расплава в силу его наиболее развитых пластических свойств, достаточно спеченных областей

муллита и зерен TiC и TiN, относительно спекшихся зерен TiC и TiN. Формирование достаточно спеченных областей муллита и зерен TiC и TiN обусловлено интенсивно возрастающей диффузией TiN в совокупности с диффузией TiC и активным переносом вещества через расплав муллита с более полным заполнением пор веществом при 1500 °С.

Результаты определения относительной плотности, открытой пористости, линейной усадки, модуля упругости, твердости по Виккерсу, предела прочности при сжатии и отпечатки вдавливания на образцах с различным соотношением TiC и TiN в диапазоне 1200–1600 и при 1500 °С показаны на рис. 4–6.

Увеличение относительной плотности, линейной усадки и снижение открытой пористости образцов составов M50TiC50TiN и M70TiC30TiN примерно до 1350 °С относительно интенсивное

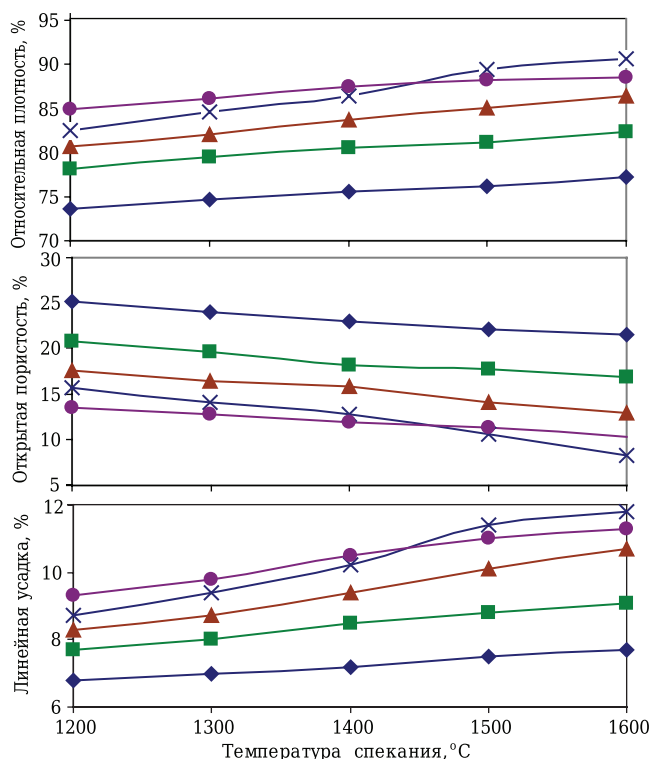


Рис. 4. Увеличение относительной плотности, открытой пористости и линейной усадки образцов с различным соотношением TiC и TiN в диапазоне 1200–1600 °С: ♦ — M10TiC90TiN; ■ — M30TiC70TiN; ▲ — M50TiC50TiN; × — M70TiC30TiN; ● — M90TiC10TiN

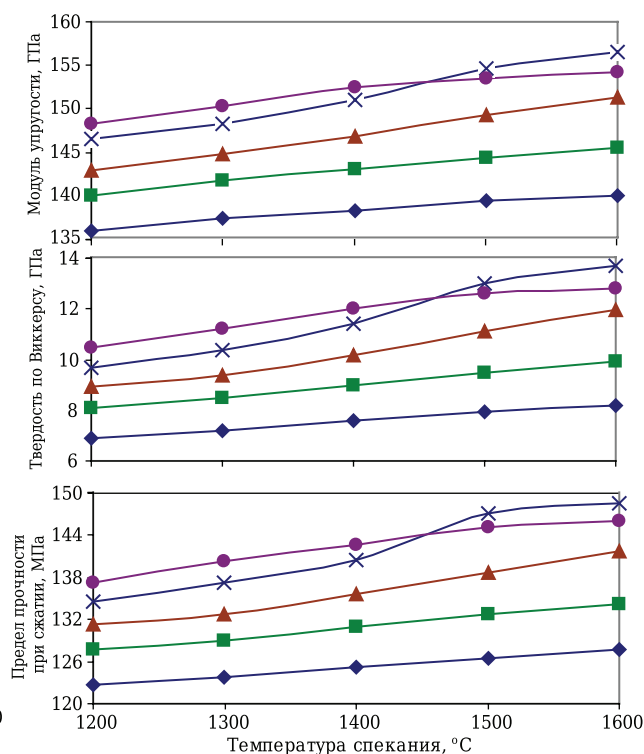


Рис. 5. Рост модуля упругости, твердости по Виккерсу (HV) и предела прочности при сжатии образцов в диапазоне 1200–1600 °С с различным соотношением TiC и TiN: ♦ — M10TiC90TiN; ■ — M30TiC70TiN; ▲ — M50TiC50TiN; × — M70TiC30TiN; ● — M90TiC10TiN

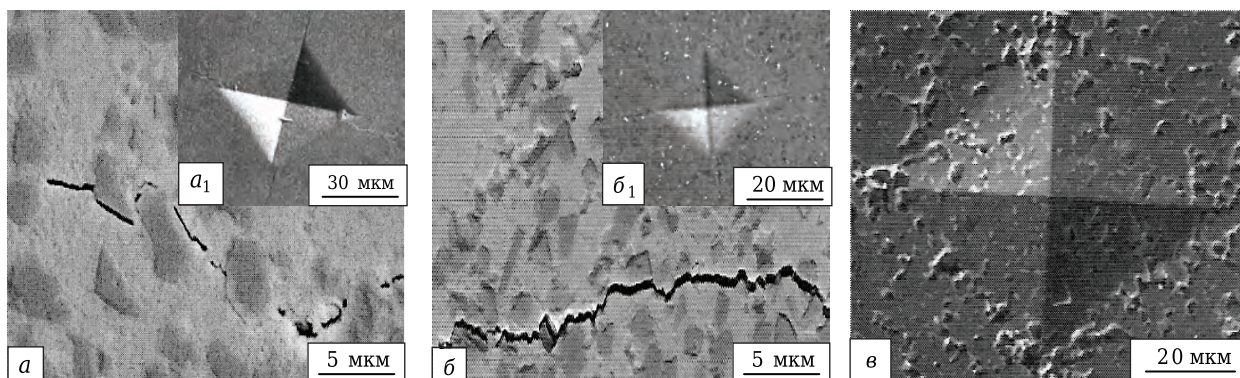


Рис. 6. Отпечатки вдавливания при измерении твердости по Виккерсу на спеченных образцах составов М30TiC70TiN (а), М50TiC50TiN (б) и М70TiC30TiN (в) с траекторией распространения микротрещины на образцах составов М30TiC70TiN и М50TiC50TiN при 1500 °С

по сравнению с наиболее активным ростом показателей свойств в диапазоне 1350–1600 °С. Различие объясняется разными механизмами спекания в каждом из температурных диапазонов.

При спекании составов до ~1350 °С поры заполняются в ходе вязкого течения порошков Al_2O_3 и SiO_2 , диффузии муллита с его частичным переходом в вязкотекучее состояние и незначительной диффузии TiC. При температурах от 1350 до 1600 °С наиболее активно возрастает вязкое течение муллита в поры, обусловленное его более развитыми пластическими свойствами, и интенсивно возрастает диффузия TiN.

В то же время рост относительной плотности и линейной усадки образца состава М70TiC30TiN интенсивнее увеличения этих показателей образца состава М50TiC50TiN в диапазоне 1350–1600 °С. Это объясняется наиболее активно возрастающей диффузией TiN в спекаемом образце состава М70TiC30TiN. При этом возрастающая диффузия TiN в спекаемых составах способствует росту содержания TiN в диапазоне 1400–1600 °С (см. рис. 2, в, г), что связано с возрастанием упорядочивания и структурирования кристаллической решетки TiN.

С увеличением интенсивности спекания возрастает вследствие роста активности переноса вещества рекристаллизация частиц, снижающая показатели свойств материалов [3]. В данном случае при относительно интенсивном спекании образцов составов М50TiC50TiN и М70TiC30TiN от 1200 до 1350 °С рекристаллизация частиц TiC и TiN незначительна. В ходе стремительного спекания образцов данных составов при 1350–1600 °С рост частиц TiC и TiN в каждом из них различный, исходя из интенсивности спекания составов. В то же время не наблюдается ухудшения физико-механических свойств образцов (см. рис. 5), а напротив, в образце состава М70TiC30TiN заметен более интенсивный рост показателей свойств, чем в образце состава М50TiC50TiN. Это указывает на менее активный рост частиц TiC и TiN в спе-

каемом образце состава М70TiC30TiN по сравнению с большей рекристаллизацией частиц в образце состава М50TiC50TiN. При спекании состава М70TiC30TiN TiC и TiN расходуются в основном на спекание, при спекании состава М50TiC50TiN диффузия TiC и TiN распределяется между спеканием и ростом частиц. При этом в последнем случае не наблюдается существенного уменьшения спекания. В то же время образец состава М70TiC30TiN спекается интенсивнее образца состава М90TiC10TiN в диапазоне 1350–1600 °С. Это связано с различиями рекристаллизации частиц TiC в спекаемых составах.

Образец состава М90TiC10TiN спекается активно в интервале 1200–1350 °С, равномерно заполняя поры веществом, с уменьшением интенсивности спекания в диапазоне 1350–1600 °С. Такой эффект обусловлен главным образом значительной рекристаллизацией, т. е. ростом частиц TiC в ходе наибольшей диффузии TiC при 90 мол. % от 1350 до 1600 °С, которая уменьшается при температуре ниже 1350 °С. В результате при температуре от 1200 до 1350 °С рост частиц TiC незначительно влияет на спекание образца данного состава. Активному росту частиц TiC от 1350 до 1600 °С способствует перенос вещества по границам некоторых слабоспекшихся зерен TiC и TiN. Это обусловлено соответственно сочетанием менее активного и недостаточного спекания частиц TiC и TiN при 90 и 10 мол. % соответственно. Таким образом, данный состав спекается менее интенсивно по сравнению с ростом частиц TiC в интервале 1350–1600 °С.

Наиболее постепенным ростом спекания образцы составов М10TiC90TiN и М30TiC70TiN характеризуются в интервале 1200–1600 °С. Это связано с наименее активной диффузией TiC при малом его содержании (10, 30 мол. %) и постепенно возрастающей, неполной диффузией TiN при его высокой концентрации (90, 70 мол. %) наряду с выраженными в TiN ковалентными связями в спекаемых составах. В результате рекристаллизация частиц TiC минимальна, рост

частиц TiN в спекаемых составах в указанном температурном диапазоне отсутствует.

Интенсивность спекания образцов с различным соотношением TiC и TiN (см. рис. 4) влияет на рост показателей физико-механических свойств (см. рис. 5). Образцы с соотношениями TiC и TiN 50/50, 70/30 и 90/10 мол. % имеют большие значения показателей по сравнению с характеристическими образцами, в которых соотношения TiC и TiN 10/90 и 30/70 мол. %.

Однако рост твердости по Виккерсу и предела прочности при сжатии образцов составов M50TiC50TiN, M70TiC30TiN и M90TiC10TiN в интервале 1350–1600 °C существенно различается. Это связано с увеличением модуля упругости образцов. Наибольшее увеличение модуля упругости в данном температурном диапазоне показывает образец состава M70TiC30TiN. Это обусловлено наиболее интенсивно возрастающей диффузией TiN и TiC (рис. 2, з) и равномерным заполнением пор (см. рис. 4), формированием при 1500 °C более равномерной, плотно спеченной микроструктуры (см. рис. 3, в) и наименее активной рекристаллизацией частиц TiC и TiN. Незначительный рост частиц TiC и TiN существенно предотвращает образование и накопление внутренних напряжений на границах оксидной фазы и зерен TiC, TiN, а также зерен TiC, TiN, о чем можно судить по отсутствию микротрещин на рис. 6, в.

В свою очередь, наблюдаемая в образце состава M50TiC50TiN микротрещина распространяется вдоль границ оксидной фазы и зерен TiC, TiN по относительно прямолинейной траектории, имеющей некоторые изгибы (см. рис. 6, б), с небольшой длиной их распространения и незначительным количеством (см. рис. 6, б₁) вокруг отпечатка вдавливания. Такая характеристика микротрещины обусловлена равномерным спеканием и минимальным наличием границ оксидной фазы и зерен TiC, TiN в образце.

В диапазоне 1200–1350 °C наблюдается интенсивный рост физико-механических показателей

образца состава M90TiC10TiN по сравнению с их плавным увеличением от 1350 до 1600 °C. В первом случае это объясняется активным заполнением пор веществом и связанным с этим ростом относительной плотности (см. рис. 4). Во втором случае влияет рекристаллизация частиц TiC, снижающая интенсивность спекания образца (см. рис. 4). В результате показатели свойств данного образца меньше значений, характерных для образца состава M70TiC30TiN в интервале 1350–1600 °C.

Образцы составов M10TiC90TiN и M30TiC70TiN характеризуются постепенным ростом и низкими значениями показателей физико-механических свойств в диапазоне 1200–1600 °C. Это обусловлено трудностями инициации и роста спекания составов, содержащих 90 и 70 мол. % TiN, в сочетании с ковалентными связями TiN (см. рис. 4), образованием слабоспеченных областей муллита и зерен TiC, TiN (см. рис. 3, а, состав M30TiC70TiN). В результате микротрещина распространяется вдоль границ оксидной фазы и зерен TiC, TiN по извилистой траектории (см. рис. 6, а). Количество и длина распространения микротрещин увеличиваются вокруг отпечатка вдавливания (см. рис. 6, а₁). Такое продвижение микротрещины обусловлено неравномерным спеканием и большим количеством границ оксидной фазы и зерен TiC, TiN в образце состава M30TiC70TiN вследствие наименее активной диффузии TiC и постепенно возрастающей, неполной диффузии TiN в диапазоне 1350–1600 °C (см. рис. 4). На отпечатке вдавливания образца (рис. 6, а₁) заметны небольшие повреждения (сколы). Это указывает на повышенную хрупкость образца состава M30TiC70TiN (рис. 3, а) из-за неравномерного спекания, снижается также стойкость образца к трещинообразованию (см. рис. 6, а).

Результаты линейной корреляции модуля упругости и предела прочности при сжатии спеченных образцов показаны на рис. 7.

Для оценки влияния процессов, происходящих на микроструктурном уровне спекаемых образцов, на рост их показателей физико-механических свойств, в частности модуля упругости и предела прочности при сжатии, а также для определения точности полученных данных использована линейная корреляция модуля упругости и предела прочности при сжатии образцов. Величины достоверности аппроксимации R^2 для каждого образца рассчитаны из соответствующей линейной корреляции указанных показателей.

Формирование равномерно спеченной микроструктуры образца (см. рис. 3, M70TiC30TiN) наибольшим образом способствует росту упругости и стойкости образца к внешней приложенной нагрузке (см. рис. 5), что видно по максимальному повышению линейной корреляции модуля упругости и предела прочности при

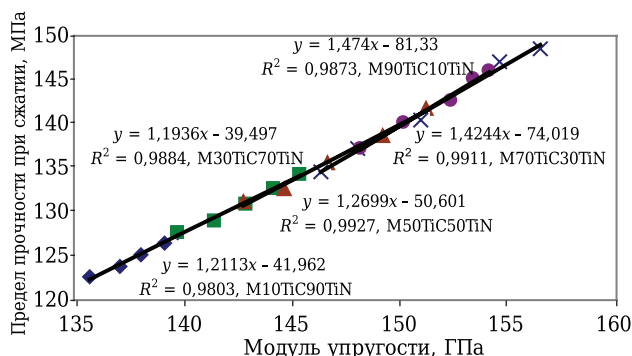


Рис. 7. Линейная корреляция модуля упругости и предела прочности при сжатии образцов при температуре от 1200 до 1600 °C: ◆ — M10TiC90TiN; ■ — M30TiC70TiN; ▲ — M50TiC50TiN; x — M70TiC30TiN; ● — M90TiC10TiN

сжатии образца с увеличением R^2 и точности полученных данных. Практически аналогичные результаты получены для образца состава M50TiC50TiN. Наибольшая линейная корреляция показателей свойств образцов обусловлена также незначительной рекристаллизацией частиц TiC и TiN в них с ростом температуры от 1200 до 1600 °C. В то же время наблюдается большее отклонение линейной прямой относительно точек (значений) модуля упругости и предела прочности при сжатии образца состава M90TiC10TiN, снижение линейной корреляции данных показателей с уменьшением R^2 и точности их определения. Это указывает на образование менее равномерно спеченной микроструктуры образца и связано с наибольшим ростом частиц TiC и TiN в диапазоне от 1350 до 1600 °C (см. рис. 4). Аналогичные величины R^2 с незначительным отклонением линейных прямых относительно точек (значений) модуля упругости и предела прочности при сжатии получены для образцов составов M10TiC90TiN и M30TiC70TiN, что обусловлено неравномерно спекшейся микроструктурой с наличием границ областей муллита и зерен TiC, TiN в образце (рис. 3, M30TiC70TiN). Наблюдается постепенное увеличение упругости и стойкости образцов к внешней приложенной нагрузке в интервале 1200–1600 °C (см. рис. 5). В результате образцы с 10 и 30 мол. % TiC характеризуются большими линейной корреляцией и точностью определения модуля упругости и предела прочности при сжатии. Образец с 10 мол. % TiC характеризуется меньшим значением R^2 по сравнению с величиной R^2 для образца с 30 мол. % TiC. Это объясняется различием роста указанных показателей свойств образцов. Показатели образцов находятся на одной линии, что указывает на примерно схожие процессы, развивающиеся на микроструктурном уровне образцов спекаемых составов в диапазоне от 1200 до 1600 °C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показан состав фаз синтезированных порошков карбида титана и нитрида титана, приведены результаты определения фазового

состава, микроструктуры, относительной плотности, открытой пористости, линейной усадки, модуля упругости, твердости по Виккерсу, предела прочности при сжатии и линейной корреляции модуля упругости и предела прочности при сжатии образцов системы муллит–TiC–TiN с различным соотношением TiC и TiN, спеченных плазменно-искровым способом при 1200–1600 °C с усилием прессования 30 МПа.

Синтезированные порошки TiC и TiN характеризуются интенсивной кристаллизацией и содержат незначительное количество непрореагировавшего оксикарида титана в порошке TiC.

Спеченные образцы с различным соотношением TiC и TiN характеризуются интенсивной муллитизацией в диапазоне 1200–1600 °C. В образцах с соотношением TiC/TiN 50/50, 70/30 и 90/10 мол. % наблюдается постепенный рост содержания TiC до 1400 °C и более интенсивный от 1400 до 1600 °C. В образцах с соотношением TiC/TiN 10/90 и 30/70 мол. % происходит постепенный рост содержания TiC и TiN в интервале 1200–1600 °C. Увеличение концентрации TiC и уменьшение содержания TiN в спекаемых смесях порошков способствуют формированию при 1500 °C микроструктуры образца, состоящей из равномерных плотно спеченных областей муллита, муллита и зерен TiC, TiN с наличием пор небольших размеров. Образцы с соотношениями TiC/TiN 50/50 и 70/30 мол. % характеризуются более интенсивным увеличением относительной плотности, линейной усадки, снижением открытой пористости и имеют их более высокие показатели по сравнению с образцами, в которых соотношение TiC/TiN 90/10, 30/70 и 10/90 мол. %, в диапазоне 1350–1600 °C. Это способствует наибольшему увеличению модуля упругости, твердости по Виккерсу и предела прочности при сжатии образцов, что повышает их стойкость к трещинообразованию, микротрещины формируются с относительно прямолинейной траекторией распространения и с отсутствием их вокруг отпечатков вдавливания. В результате образцы составов M70TiC30TiN и M50TiC50TiN характеризуются наибольшей линейной корреляцией модуля упругости и предела прочности при сжатии в интервале 1200–1600 °C.

Библиографический список

1. **Ryu, H. J.** Sintering behaviour and microstructures of carbides and nitrides for the inert matrix fuel by spark plasma sintering / H. J. Ryu, Y. W. Lee, S. H. Hong // J. Nucl. Mat. — 2006. — Vol. 352, № 1–3. — P. 341–348.
2. **Sciti, D.** Spark plasma sintering of ultra refractory compounds / D. Sciti, M. Nygren // J. Mat. Sci. — 2008. — Vol. 43, № 5. — P. 6414–6421.
3. **Cheng, L.** Densification and mechanical properties of TiC by SPS-effects of holding time, sintering temperature and pressure condition / L. Cheng, Z. Xie, G. Liu, W. Liu

// J. Europ. Ceram. Soc. — 2012. — Vol. 32, № 12. — P. 3399–3406.

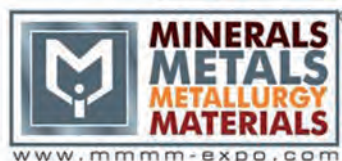
4. **Wei, X.** Zirconium carbide produced by spark plasma sintering and hot pressing: densification kinetics, grain growth, and thermal properties / X. Wei, Ch. Back, O. Izhvanov [et al.] // Mat. — 2016. — Vol. 577, № 9. — P. 1–16.

5. **Hotta, M.** Spark plasma sintering of TiN – cubic BN composites / M. Hotta, T. Goto // J. Ceram. Soc. Jap. — 2010. — Vol. 118, № 2. — P. 137–140.

6. **Li, Y.** Spark plasma sintering of TiC–ZrC composites / Y. Li, H. Katsui, T. Goto // *Ceram. Int.* — 2015. — Vol. 41, № 5. — P. 7103–7108.
7. **Niu, B.** Effect of solid solution formation on densification of spark plasma sintered ZrC ceramics with TiC as sintering aid / B. Niu, F. Zhang, W. Ji, J. Y. Zhang // *Adv. Appl. Ceram.* — 2016. — Vol. 115, № 1. — P. 55–59.
8. **Hotta, M.** Densification and microstructure of Al₂O₃ – cubic BN composites prepared by spark plasma sintering / M. Hotta, T. Goto // *J. Ceram. Soc. Jap.* — 2008. — Vol. 116, № 6. — P. 744–748.
9. **Hotta, M.** Densification, phase transformation and hardness of mullite-cubic BN composites prepared by spark plasma sintering / M. Hotta, T. Goto // *J. Ceram. Soc. Jap.* — 2010. — Vol. 118, № 2. — P. 157–160.
10. **Ghahremani, D.** Densification, microstructure and mechanical properties of mullite – TiC composites prepared by spark plasma sintering / D. Ghahremani, T. E. Ebadzadeh // *Ceram. Inter.* — 2015. — Vol. 41, № 2. — P. 1957–1962.
11. **Klimczyk, P.** Al₂O₃–cBN composites sintered by SPS and HPHT methods / P. Klimczyk, M. E. Cura, A. M. Vlaicu // *J. Europ. Ceram. Soc.* — 2016. — Vol. 36, № 7. — P. 1783–1789.
12. **Хмелёв, А. В.** Получение муллит–TiC–ZrC-керамических материалов плазменно-искровым способом и их свойства / А. В. Хмелёв // *Новые огнеупоры.* — 2016. — № 12. — С. 36–41.
- Хмелов, А. В.** Preparation of mullite–TiC–ZrC ceramic materials by a plasma – ARC method and their properties / A. V. Hmelov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2017. — Vol. 57, № 6. — P. 645–650. ■

Получено 29.05.17
© А. В. Хмелёв, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



12th International Exhibition & Conference
29 - 31 August 2018
Pragati Maidan, New Delhi, India



MINERALS, METALS, METALLURGY & MATERIALS 2018 (MMMM)

12-я Международная выставка металлургической и горнодобывающей промышленности

29–31 августа 2018 г.
г. Дели, Индия

Тематика:

- оборудование и технологии для производства металлов
- сталелитейное оборудование
- прокатные станы
- производство алюминия, меди, цинка, свинца
- производства нержавеющей стали
- производство труб и трубопроводов
- производство и обработка листового металла
- огнеупоры
- оборудование и технологии для горнодобывающей промышленности
- подъемно-транспортное оборудование
- технологии металлообработки
- оборудование для литья, формовки иковки металлов
- обработка поверхностей и защита от коррозии
- оборудование и технологии для сварки и резки
- системы автоматизации
- контрольно-измерительное оборудование
- технологии безопасности и средства защиты и др.

<http://www.mmmm-expo.com/>