

15. Особливості розподілу зерен WC за розмірами в об'ємі виробу з твердого сплаву ВН20, спеченого за одноосьового тиску / В. П. Бондаренко, М. О. Юрчук, О. В. Галков, С. І. Шестаков // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр.- К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2015. – Вып. 18.– С. 408–413.

Надійшла 22.06.17

УДК 539.216:621.762

В. В. Ивженко, О. Н. Кайдаш, кандидаты технических наук, **А. Л. Майстренко**, член корр. НАН Украины, **В. Г. Кулич**, кандидат технических наук, **В. Н. Ткач**, д-р физ.-мат. наук, **Т. А. Косенчук**

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВКИ TiC НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛА SiC–8B₄C, ПОЛУЧЕННОГО ГОРЯЧИМ ПРЕССОВАНИЕМ С ПОСЛЕДУЮЩИМ СИЛИЦИРОВАНИЕМ

Изучено влияние добавки TiC на свойства горячепрессованных материалов SiC–8B₄C, полученных при давлении 10 и 25 МПа с последующим силицированием. Установлено, что предел прочности при изгибе R_{bm} материала состава SiC–7B₄C–15TiC, полученного при давлении 10 МПа, после силицирования повышается на 80% и достигает 410 МПа, трещиностойкость K_{Ic} возрастает до 5,5 МПа·м^{1/2}.

Ключевые слова: карбид кремния, горячее прессование, силицирование, пористость, предел прочности при изгибе, трещиностойкость

Разработка керамических материалов для применения в высокотемпературной технике является одной из наиболее актуальных задач материаловедения. Благодаря использованию материалов на основе тугоплавких соединений в установках по производству базальтовых волокон взамен жаропрочных сплавов и драгоценных металлов можно получить значительный экономический эффект. Для материала фильерного питателя сливного устройства установки наиболее перспективны материалы на основе карбида кремния, а именно системы SiC–B₄C–TiC [1]. Они обладают оптимальным сочетанием физико-механических свойств, а именно: краевой угол смачивания $\Theta = 80^\circ$, удельное электросопротивление $\rho = 0,07 \text{ Ом}\cdot\text{м}$, предел прочности при изгибе $R_{bm} = 380 \text{ МПа}$. Процессы получения, структура и физико-механические свойства этих материалов исследованы в [2].

Цель настоящей работы – исследовать влияние добавки карбида титана на физико-механические свойства материала на основе карбидов кремния и бора, полученного горячим прессованием с последующим силицированием.

Для исследования использовали порошок α -SiC марки M10 производства Запорожского абразивного комбината со средним размером частиц 10 мкм. Исходный порошок содержал не менее 98,0% SiC, не более 0,2% Fe, 1,5% O и 0,4% C_{своб.} В качестве активатора уплотнения карбида кремния использовали карбид бора производства Донецкого завода химических реактивов со средним размером частиц 1,2 мкм. Содержание порошка B₄C

(ТУ6-09-668-76) в исходной шихте составляло 8%¹. В качестве добавки использовали порошок TiC (ТУ 88 УССР ИСМ 689–79) со средним размером частиц 4 мкм. Горячее прессование образцов проводили в графитовых прессформах при температуре 1980–2080 °С в течение 60 и 90 мин под давлением 10 и 25 МПа. Нагревали прессформу индукционным способом. После горячего прессования образцы размером 60×60×(8–10) мм шлифовали алмазным инструментом и пропитывали кремнием в индукционной печи. Пропитку расплавом и парами кремния проводили в безокислительной среде при температуре 2000–2150 °С в течение 15 мин. Плотность и пористость материала определяли по методике, регламентированной ГОСТ 20018-74. Предел прочности при изгибе R_{bm} определяли на универсальной испытательной машине Р5 методом трехточечного изгиба на призматических образцах размером 5×3,5×40 мм с расстоянием между опорами 30 мм. Скорость нагружения составляла $6,5 \cdot 10^{-5}$ м/с. Трещиностойкость (вязкость разрушения K_{Ic}) определяли методом Эванса–Чарльза по длине радиальных трещин с углов отпечатка индентора Виккерса. Поверхность шлифов исследовали сканирующим растровым электронным микроскопом ZEISS EVO 50 XVP. Рельеф поверхности изучали с использованием детектора SE 1-электронов (детектор вторичных электронов (контраст рельефа)), а распределение фаз на поверхности шлифа получали с использованием детектора фазового контраста SZ BSD.

Результаты исследования физико-механических свойств материалов, полученных из порошков SiC дисперсностью 10 мкм горячим прессованием при температуре 1980–2080 °С, давлении 10 и 25 МПа, а также свойства горячепрессованных материалов после пропитки кремнием (силицирования) приведены в табл. 1.

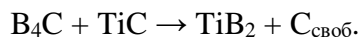
Таблица 1. Физико-механические свойства горячепрессованных (ГП) материалов на основе SiC до и после пропитки (ПР) кремнием.

№ обр.	Состав, % масс.	Параметры ГП			П, %		R_{bm} , МПа		K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}		
		T, °С	P, МПа	t, мин.	до ПР	после ПР	до ПР	после ПР	после ГП	после пропитки	
										центр	край
1	SiC–8B ₄ C	2080	25	60	3,5	9,0	400	390	3,8	3,8	3,6
2	SiC–8B ₄ C	1980	10	90	21,6	7,3	240	330	<2	2,7	3,4
3	SiC–7B ₄ C–15TiC	2080	25	60	6,5	8,1	380	390	4,4	4,4	5,4
4	SiC–7B ₄ C–15TiC	2080	10	60	19,7	5,5	245	400	<2	3,7	5,5
5	SiC–7B ₄ C–15TiC	1980	10	90	25,4	4,3	230	410	<2	3,7	4,9

Примечание: Пористость П, предел прочности при изгибе R_{bm} , трещиностойкость K_{Ic} .

¹ Здесь и далее содержание добавок приведено в % (по массе).

Результаты исследований показали, что в горячепрессованных материалах, полученных при давлении 25 МПа, 15% добавки TiC приводит к повышению пористости материала с 3,5 до 6,5%, что обусловлено дезактивирующей ролью карбида титана в процессе уплотнения при спекании материалов системы SiC–B₄C [2]. При спекании карбида бора и титана взаимодействуют на межзеренных границах с образованием диборида титана и свободного углерода согласно реакции



В горячепрессованных материалах, полученных при давлении 10 МПа, 15% добавки TiC также приводит к повышению пористости материала с 21,6 до 25,4%, а с повышением температуры горячего прессования до 2080 °С материала SiC–7B₄C–15TiC пористость уменьшается до 19,7%.

После силицирования пористость плотных материалов SiC–8B₄C, SiC–7B₄C–15TiC повышается соответственно до 9,0 и 8,1%, что обусловлено разложением карбида кремния вследствие реакции диссоциации [3]. При этом пористость в материале SiC–7B₄C–15TiC ($\Delta\Pi = 1,6\%$) значительно меньше, чем в SiC–8B₄C ($\Delta\Pi = 5,5\%$). В горячепрессованных материалах SiC–7B₄C–15TiC, полученных при давлении 10 МПа, пористость после пропитки кремнием снижается с 19,7 до 5,5% при $T_{\text{ГП}} = 2080$ °С, и с 25,4 до 4,3% при $T_{\text{ГП}} = 1980$ °С.

В результате исследования установили, что в образцах материала SiC–7B₄C–15TiC после отжига в расплаве и парах кремния происходит усадка. Линейная усадка составляет:

– 1,0–1,5% в образцах материала с исходной пористостью 6,5% и полученных при $P = 25$ МПа, $T_{\text{ГП}} = 2080$ °С;

– 4,4–6,1% – с исходной пористостью 19,7% и полученных при $P = 10$ МПа, $T_{\text{ГП}} = 2080$ °С;

– 3,6–5,4% с исходной пористостью 25,4% и полученных при $P = 10$ МПа, $T_{\text{ГП}} = 1980$ °С. Усадка образцов после отжига при температуре 2000–2150 °С обусловлена появлением достаточного количества жидкой фазы в результате плавления эвтектики на основе кремния.

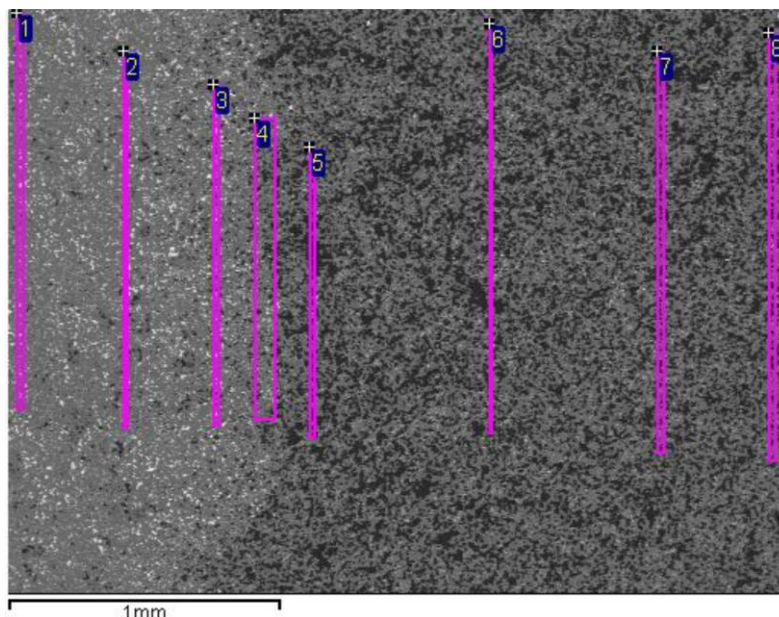
Результаты исследования механических свойств материалов после силицирования показали, что предел прочности при изгибе материалов, полученных при давлении 10 МПа, увеличивается на 35–40% без добавления TiC, на 60–80% с добавлением TiC и достигает 400–410 МПа. С добавлением TiC обеспечивается повышение прочности пористого материала после пропитки кремнием на 20–25%. При исследовании трещиностойкости материалов после силицирования установили, что с добавлением TiC существенно повышается K_{1c} : с 3,6–3,8 до 4,4–5,4 МПа·м^{1/2} материалов, полученных при $P = 25$ МПа; с 2,7–3,4 до 3,7–5,5 МПа·м^{1/2} материалов, полученных при $P = 10$ МПа. Установили также, что трещиностойкость образцов материала SiC–7B₄C–15TiC повышается от центра к периферии: с 4,4 до 5,4 МПа·м^{1/2} образцов, полученных при $P = 25$ МПа; с 3,7 до 4,9÷5,5 МПа·м^{1/2} образцов, полученных при $P = 10$ МПа. Такое повышение обусловлено:

– более эффективной пропиткой кремнием в периферийной части образцов пористых материалов;

– образованием более вязкой структуры в поверхностном слое образца плотного материала, полученного при $P = 25$ МПа, после силицирования.

Как засвидетельствовали результаты исследования микроструктуры поверхностного слоя образца после силицирования при температуре 2000–2150 °С и границы между ним и основным материалом (см. рисунок, табл. 2), поверхностный слой обогащен титаном и

кремнием, причем их содержание увеличивается более чем в два раза, а содержание углерода вдвое уменьшается.



Электронное изображение микроструктуры границы раздела между поверхностным слоем образца и основным материалом $\text{SiC-7B}_4\text{C-15TiC}$, полученным горячим прессованием при давлении 25 МПа и температуре 2080 °С с последующим силицированием.

Таблица 2. Результаты микрорентгеноспектрального анализа границы раздела образца из материала $\text{SiC-7B}_4\text{C-15TiC}$, полученного горячим прессованием при давлении 25 МПа и температуре 2080 °С с последующим силицированием

Номер спектра	Содержание элемента, % масс.					
	Si	C	B _{стат}	O	Ti	Fe, Al
1	60,54	29,30	Да	2,29	5,78	2,09
2	58,49	31,35	Да	2,14	5,70	2,32
3	50,04	39,39	Да	2,48	6,47	1,62
4	40,92	50,39	Да	2,80	4,62	1,26
5	28,55	64,01	Да	4,08	2,70	0,66
6	30,15	63,42	Да	3,27	2,49	0,68
7	31,15	62,01	Да	3,27	2,93	0,63
8	30,56	62,29	Да	2,97	3,43	0,75

В поверхностном слое образца при силицировании произошла диссоциация первичного карбида кремния с образованием свободного углерода и вторичного карбида кремния, что

способствовало увеличению содержания фазы диборида титана и кремния. Эти структурные изменения привели к повышению трещиностойкости в поверхностном слое образца.

Выводы

1. Исследовано влияние добавки TiC на физико-механические свойства материала SiC–8B₄C, полученного методом горячего прессования с последующим силицированием.
2. Предел прочности при изгибе R_{bm} горячепрессованного материала состава SiC–7B₄C–15TiC, полученного при давлении 10 МПа, после силицирования повысился на 80% и достиг 410 МПа.
3. При добавлении TiC повышается трещиностойкость K_{Ic} с 3,6–3,8 до 4,4–5,4 МПа·м^{1/2} материалов, полученных при $P = 25$ МПа; с 2,7–3,4 до 3,7–5,5 МПа·м^{1/2} материалов, полученных при $P = 10$ МПа.
4. Установлено, что после силицирования трещиностойкость повышается от центра к периферии: с 4,4 до 5,4 МПа·м^{1/2} образцов материала состава SiC–7B₄C–15TiC, полученного при $P = 25$ МПа; с 3,7 до 4,9–5,5 МПа·м^{1/2} образцов материала, полученного при $P = 10$ МПа.

Вивчено вплив добавки TiC на властивості гарячепресованих матеріалів SiC–8B₄C, отриманих під тиском 10 і 25 МПа з подальшим силіціюванням. Встановлено, що границя міцності під час згинання R_{bm} матеріалу складу SiC–7B₄C–15TiC, отриманого під тиском 10 МПа, після силіціювання підвищується на 80% і досягає 410 МПа, тріщиностійкість K_{Ic} зростає до 5,5 МПа·м^{1/2}.

Ключові слова: карбід кремнію, гаряче пресування, силіціювання, пористість, границя міцності під час згинання, тріщиностійкість

STUDY OF THE INFLUENCE OF TiC ADDITIVE ON PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF SiC-8B₄C-MATERIAL PRODUCED BY HOT PRESSING WITH FOLLOWING SILICONIZING

The effect of the TiC additive on properties of hot-pressed SiC–8B₄C materials, obtained at a pressure of 10 and 25 MPa and following siliconizing has studied. It is found that, the flexural strength of R_{bm} of SiC–7B₄C–15TiC material increases by 80% and reaches 410 MPa, the fracture toughness of K_{Ic} increases to 5.5 MPa·m^{1/2}.

Key words: silicon carbide, hot pressing, siliconizing, porosity, bending strength, fracture toughness

Литература

1. Исследование и разработка материалов на основе карбида кремния для фильерного питателя установки по производству базальтовых волокон / В. В. Ивженко, О. Н. Кайдаш, І. П. Фесенко, Г. Ф. Сарнавская // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля, НАН Украины, 2016. – вып. 19. – С. 402–409.
2. Получение и свойства горячепрессованных материалов на основе карбида кремния с добавками карбидов бора и титана / В. В. Ивженко, О. Н. Кайдаш, Г. Ф. Сарнавская и др. // Сверхтвердые материалы. – 2016. – № 5. – С. 25–34.
3. Конструкционные карбидокремниевые материалы / А. П. Гаршин, В. В. Карлин, Г. С. Олейник, В. И. Островерхов. – Л.: Машиностроение, 1975. – 152 с.

Поступила 15.05.17