

Д. П. Данилович, Р. А. Каюмов, И. З. Мухамедова

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА ТИТАНА И КАРБИДОВ КРЕМНИЯ И БОРА

Ключевые слова: температура, эксперимент, спекание, композит, напряжение.

Разработана методика определения прочности керамических композитов при высоких температурах. Методом "свободного" спекания (без приложения внешнего давления) проанализирована взаимосвязь между температурой спекания, плотностью и микроструктурой полученных композитов. Предложен метод горячего прессования на основе которого получены плотные материалы, которые можно рекомендовать к использованию в качестве конструкционных, жаростойких и жаропрочных материалов и материалов, работающих в условиях высокого абразивного износа.

Keywords: temperature, experiment, sintering, composite, stress.

The technique of determining the strength of ceramic composites at high temperatures. Method of "free" sintering (without application of external pressure) analyzed the relationship between the sintering temperature, density and microstructure of the composites. Proposed a method of hot pressing on the basis of which dense materials that can be recommended for use as structural, heat-resistant and heat-resistant materials and those working in high abrasive wear.

Введение

Для успешного развития современной техники необходимо создание новых материалов, способных работать в экстремальных условиях и обладающих сложным комплексом физико-технических свойств: тугоплавкостью, жаростойкостью, высокими характеристиками упругости и твердости, стойкостью к агрессивным средам.

Наиболее перспективными материалами в этом отношении являются композиционные материалы на основе ковалентных соединений в системе Si-B-C-N, а также соединений переходных металлов IV-VI группы с бором, углеродом, азотом. Керамика на их основе завоевывает все большее признание за счет сочетания уникальных электрофизических и механических свойств, обладая при этом высокой химической и термической устойчивостью.

Ряд интересных температурных и механических свойств боридов, например – общая для всех них высокая температура плавления и высокая твердость, уже исследованы и успешно эксплуатируются в таких областях как износостойкие изделия. Тем не менее, общий интерес к боридам существенно возрос одновременно с растущими фундаментальными знаниями о технической керамике. Исследование материалов с исключительными механическими, химическими, электрическими и температурными свойствами выявило, что соединения бора являются прекрасными кандидатами для использования в высокотехнологичных областях, наряду с хорошо известными оксидными керамическими материалами, а также нитридом кремния, карбидом кремния и твердыми сплавами.

В тройной системе $B_4C-SiC-TiB_2$ возможно создание керамических материалов различного назначения, свойства которых можно регулировать через параметры структуры и технологии.

Экспериментальная часть

Характеристика веществ и материалов, использованных при проведении исследований, приведены в таблице 1.

Выбор соотношения компонентов осуществлялся на основании расчетной поверхности ликвидуса в трёхкомпонентной диаграмме состояния $SiC-B_4C-TiB_2$. Для исследования выбрано 4 состава (табл. 2):

- состав I – эвтектический состав;
- состав II – эквивалентный состав;
- состав III – состав, лежащий на середине линии, соединяющей тройную эвтектику системы $SiC-B_4C-TiB_2$ и двойную эвтектику системы B_4C-TiB_2 ;
- состав IV – состав, лежащий на середине линии, соединяющей тройную эвтектику системы $SiC-B_4C-TiB_2$ и двойную эвтектику системы $SiC-B_4C$.

Таблица 1 – Характеристика основных исходных веществ

Наименование материала	Химич. формула	Марка, ГОСТ, ТУ	Производитель
Карбид кремния	SiC	FCP 15 RTP	Saint-Gobain, Норвегия
Карбид бора	B_4C	ТУ 6-09-668-76	ООО «Реактив», г. Донецк, Украина
Диборид титана	TiB_2	ТУ 6-09-03-7-75	ООО «Реактив», г. Донецк, Украина

Обработка режимов спекания композитов

Компоненты в выбранных соотношениях вместе с временной технологической связкой (парафин, в количестве 2% от массы компонентов) измельчались в вибромельнице в среде бензине в течение 80 часов. Измельченные порошки высушивались в вакуумном сушильном шкафу и гранулиро-

вались протиркой через сито № 0125. Из пресс-порошка одноосным прессованием при давлении 1т/см^2 получали образцы цилиндрической формы ($\varnothing 20\text{мм}$ и высотой 10мм).

Таблица 2 – Соотношение компонентов выбранных составов

№ состава	SiC	B ₄ C	TiB ₂	SiC	B ₄ C	TiB ₂
	Мольные %			Массовые %		
I	37,4 0	44,7 0	17,7 0	28,8 0	47,3 0	23,7 0
II	54,4 0	28,1 0	17,5 0	44,1 0	31,3 0	24,6 0
III	18,0 0	60,0 0	22,0 0	12,9 8	59,5 4	27,4 9
IV	53,0 0	22,0 0	23,0 0	43,0 4	24,5 9	32,3 7

Образцы дополнительно гидростатически обжимались при давлении 10т/см^2 . Подготовленные образцы спекались:

- методом свободного спекания в печи сопротивления в среде аргона;
- методом горячего прессования.

Для составов II, III, IV наблюдается активная рекристаллизация материала при спекании. Состав I, в силу, очевидно, эвтектического состава, имеет размер фаз в среднем в 3 раза меньше, чем другие составы. Однако, этот состав, также имеет высокую пористость в спеченном состоянии.

Разница в микроструктуре материалов, спеченных при 2050 и 2100°C невелика. При $T_{\text{сп}}=2150^\circ\text{C}$ все составы сильно оплавилась и полностью потеряли первоначальную форму.

Получение плотноспеченных материалов на основе системы SiC-B₄C-TiB₂ свободным спеканием затруднено узкой температурной зоной спекания, близкой к температуре появления эвтектического расплава и высокой склонностью материала к рекристаллизации. При понижении температуры спекания материалы имеют высокую остаточную пористость.

Для получения плотноспеченных материалов на основе системы SiC-B₄C-TiB₂ необходим тщательный подбор концентрации активаторов спекания (углерод, бор) и режимов механоактивации исходных порошков.

Горячее прессование проводилось при температуре $2100-2125^\circ\text{C}$ при давлении 35МПа , со скоростью подъема температуры $400^\circ/\text{час}$. Для горячего прессования проводился отдельный совместный помол компонентов без использования временной технологической связки.

Материалы, полученные горячим прессованием, показали наибольшую плотность после спекания и дальнейшие измерения механических свойств проводились на образцах, приготовленных методом горячего прессования.

Проанализировав полученные результаты можно сделать вывод о том, что наилучшими физи-

ко-механическими свойствами обладают материалы состава I, II и IV.

Методика определения прочности керамических композитов при высоких температурах

Испытания по определению высокотемпературной прочности проводились на модифицированной установке по измерению крипа, позволяющей испытывать образцы на изгиб при температурах до 1300°C в воздушной атмосфере.

Образцы укладывались в установку при комнатной температуре, затем производился нагрев до заданной температуры испытаний со скоростью $600^\circ/\text{час}$, изотермическая выдержка $5-10$ мин (для гарантированного равномерного прогрева образца и всей системы) и подавалась нагрузка на образец. Затем производилась замена образца на следующий и подогрев его до температуры испытаний.

Высокотемпературная прочность материалов

Получены результаты проведенных испытаний по определению высокотемпературной прочности материалов системы SiC-B₄C-TiB₂.

В диапазоне температур $1000-1200^\circ\text{C}$ образцы всех исследованных составов демонстрируют экстремум прочности на изгиб. Данный интервал температур составляет $0,6-0,7$ от температуры тройной эвтектики, что соотносится с данными полученными при исследовании высокотемпературной прочности в других системах. При этих температурах в материалах рассматриваемой системы проявляются механизмы пластического течения, которые вызваны увеличением пластичности межзеренных границ. Это способствует релаксации внутренних напряжений, возникающих при воздействии на материал. Данная релаксация напряжений препятствует образованию и распространению трещин в материале, именно поэтому в интервале температур $1000-1200^\circ\text{C}$ наблюдается легкое увеличение прочности на изгиб. При повышении температуры выше 1200°C наблюдается значительное снижение прочности, обусловленное термическим разупрочнением материала.

Наибольшими значениями прочности в рассматриваемой системе обладает состав I, в котором компоненты находятся в эвтектическом соотношении. Максимум прочности достигается при температуре 1200°C и составляет 505 МПа .

Заключение

Методом “свободного” спекания (без приложения внешнего давления) проанализирована взаимосвязь между температурой спекания, плотностью и микроструктурой полученных композитов.

Методом горячего прессования получены плотные материалы, причем для эвтектического состава: $\sigma_{\text{изг}}^{20^\circ\text{C}}=478\text{ МПа}$ и $\sigma_{\text{изг}}^{1200^\circ\text{C}}=505\text{ МПа}$. Твердость полученного материала при комнатной температуре составляет 30 ГПа , трещиностойкость $7,2\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$.

Полученные материалы можно рекомендовать к использованию в качестве конструкцион-

ных, жаростойких и жаропрочных материалов и материалов, работающих в условиях высокого абразивного износа.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (соглашение 14.В37.21.2018).

Литература

1. Петров А.П. Активированное спекание керамических композиционных материалов системы Ti-B-Si-C / А.П.Петров, Ю.В. Левинский // Цветные металлы. – 1997. – №10. – с. 57-61.
 2. Кингери У.Д. Введение в керамику. – М.: Стройиздат, 1967. – 499 с.
 3. Орданьян С.С. О строении системы SiC-B₄C-LaB₆ / С.С.Орданьян, Д.Д.Несмелов, С.В.Вихман // Огнеупоры и техническая керамика. – 2006, № 5. – С. 2-5.
 4. Эванс А.Г., Лэнгдон Т.Г. Конструкционная керамика. М.: "Металлургия", 1980. 256 с.
 5. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. М.: Металлургия, 1977. – 215 с.
 6. Каюмов Р.А. Моделирование поведения пленочно-тканевого материала при воздействии эксплуатационных факторов/ Р.А. Каюмов, А.М. Сулейманов, И.З. Мухамедова // Механика композиционных материалов и конструкций. 2005. – т.11. – №4. – С.519-530.
 7. Каюмов, Р.А. Физически нелинейная модель тканевых материалов, обработанных в потоке высокочастотной плазма / Р.А. Каюмов, И.Ш. Абдуллин, М.Н. Серазутдинов, В.В. Хамматова, И.З. Мухамедова, Е.В. Кумпан, А.М. Шакирова // Вестник Казанского технологического университета. № 6; Федеральное агентство по образованию, Казан. гос. технол. ун-т. – Казань: КГТУ, 2010. – С. 42 – 53.
 8. Каюмов, Р.А. Математическое моделирование деформирования текстильных материалов с содержанием полимерных волокон / Р.А. Каюмов, В.В. Хамматова // Вестник Казанского технологического университета. № 14; Федеральное агентство по образованию, Казан. гос. технол. ун-т. – Казань: КГТУ, 2012. – С. 154 – 156.
-
- © Д. П. Данилович – старший преподаватель ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технический университет, ceramic-department@yandex.ru; И. З. Мухамедова – к.ф.-м.н., доцент. кафедры Сопротивления материалов и основ теории упругости КГАСУ, muhamedova-inzilija@mail.ru, Р. А. Каюмов – проф., д.ф.-м.н., зав. каф. сопротивления материалов и основ теории упругости КГАСУ, проф. каф. дизайн КНИТУ, kayumov@rambler.ru.