

Исследование износостойкости композиционного керамического материала системы TiC-SiC, полученного плазменно-искровым спеканием

*М. Н. Каченюк^а, О. В. Сомов^а, Н. Б. Асташина^а,
К. Э. Андраковская^а, **Н. В. Морозова^б

^аФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»,
Комсомольский пр-т, 29, г. Пермь, 614990, Россия, *e-mail: max@pm.pstu.ru
^бРоссийская медицинская академия последипломного образования (РМАПО),
ул. Баррикадная, 2/1, г. Москва, 123995, Россия, **e-mail: bkrit@mail.ru

Определено влияние содержания карбида кремния и температуры плазменно-искрового спекания на пористость и износостойкость композиционного материала. С увеличением содержания карбида кремния пористость возрастает с 4 до 12%. Влияние температуры на пористость проявляется выше 1200°C. Материал состоит из матрицы, представленной зернами карбида титана с размером 1–3 мкм, и зерен карбида кремния с размерами 10–30 мкм. Установлено, что наибольшей износостойкостью, в двенадцать раз превышающей износостойкость горячепрессованного карбида кремния, обладает состав TiC-20% SiC.

Ключевые слова: плазменно-искровое спекание, карбид титана, карбид кремния, износостойкость, пористость.

УДК 621.762.04

ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых материалов для использования в парах трения является актуальной задачей, поскольку позволяет снизить потери энергии в узлах трения и повысить ресурс работы узлов и механизмов различного оборудования. Пары трения применяют, в частности, в торцевых уплотнениях центробежных насосов системы охлаждения двигателей в автомобилестроении. В настоящее время материалом, стойким к износу, коррозии и широко применяемым в ответственных узлах трения, является карбид кремния, получаемый различными методами консолидации [1–5], поэтому износостойкость разрабатываемого материала сравнивалась с ним. Однако получение изделий из карбида кремния является трудоемким и энергоемким процессом, и изделия из него обладают повышенной хрупкостью и низкой ударной прочностью.

Для повышения износостойкости материала на основе карбида кремния исследователи используют различные добавки [6–8]. Карбид титана является легким, недорогим, высокопрочным материалом [3], в связи с чем может рассматриваться в качестве составляющей для получения более износостойкого и прочного материала на основе композиции TiC-SiC.

Плазменно-искровое спекание (ПИС) – это разновидность консолидации порошковых материалов с одновременным воздействием температуры и механического давления. ПИС обладает повышенной производительностью и меньшей

энергоемкостью по сравнению с горячим прессованием. Кроме того, с помощью ПИС, за счет быстрого нагрева и непродолжительной выдержки, возможно спекание нанопорошков с незначительным ростом размеров зерна [9, 10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения экспериментальных образцов в качестве исходных материалов использовали порошок карбида титана фракции менее 100 мкм, порошок карбида кремния SiC «зеленый» фракции менее 125 мкм.

В работе исследовались три состава, масс: TiC-10%SiC, TiC-20%SiC, TiC-40%SiC. Данные соотношения в составах выбраны, исходя из цели работы: получение более износостойкого и более прочного материала на основе карбида титана. Введение карбида кремния в количестве менее 10%, вероятно, не окажет существенного влияния на свойства материала. При добавлении более 40% (например, 50%) карбида кремния получится материал на основе карбида кремния, а не титана.

Механоактивацию шихты из карбида титана с различным содержанием карбида кремния проводили в планетарной мельнице «САНД» при частоте вращения барабана 240 мин⁻¹ в атмосфере вакуума ($P < 10$ Па) в течение 3 часов. Соотношение масс мелющих тел и обрабатываемого материала соответствовало 7,5:1. Средний размер частиц после размол составил 2 мкм. Для исключения загрязнения

материала при размоле использовалась оснастка, изготовленная из титана.

Плазменно-искровое спекание порошковых композиций проводилось на установке Dr. Sinter SPS-1050b в графитовой пресс-форме, обрабатываемый материал отделялся от графитовой оснастки молибденовой фольгой. Температура варьировалась в пределах 1100–1400°C, изотермическая выдержка составляла 5 мин, механическое давление – 30 МПа [11]. Температура измерялась пирометром на внешней стороне графитовой матрицы, обернутой, для уменьшения тепловых потерь и выравнивания температуры, графитовым войлоком. Средняя скорость нагрева составляла 80 С/мин. Величина тока для образцов диаметром 20 мм – 1000–1300 А в зависимости от конечной температуры спекания.

Пористость консолидированных образцов определяли гидростатическим взвешиванием по стандартной методике [2, с. 1]. Рентгенофазовый анализ синтезированных порошков и материалов на их основе проводили на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu) в λ -Co излучении. Микроскопические исследования осуществлялись на оптическом микроскопе AxioVert (Carl Zeiss) и сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA (Чехия) с помощью детектора обратнорассеянных электронов. Микротвердость определяли с использованием микротвердомера ПМТ-3.

Износостойкость образцов определяли на машине трения СМЦ-2 по схеме «диск – колодка», имитируя экстремальные условия эксплуатации пары трения в случае «сухого трения», то есть в условиях достижения максимального коэффициента трения, приводящего к локальному перегреву поверхности трения. Схема испытаний представлена на рис. 1. Колодки 1 изготавливались из исследуемых материалов, а в качестве ответного тела пары трения (диск) использовалось кольцо 2 карбида кремния диаметром 50 мм, толщиной 7 мм, полученное методом горячего прессования. Эскиз колодки представлен на рис. 2. Частота вращения диска ω составляла 300 мин⁻¹, нагрузка на колодку – $P = 58,8$ Н. Продолжительность испытаний каждой пары «исследуемый состав – SiC» – 60 мин. Выбранная частота вращения диска и нагрузка на колодку обусловлены моделированием условий работы в паре трения торцевого уплотнения центробежных насосов.

Линейный износ образцов рассчитывали по формуле:

$$\Delta h = \frac{\Delta m \cdot 10^4}{\rho \cdot A}, \quad (1)$$

где Δh – линейный износ образцов, мкм; Δm – изменение массы образцов, г; ρ – плотность

материала колодки, г/см³; A – площадь поверхности трения колодки, см².

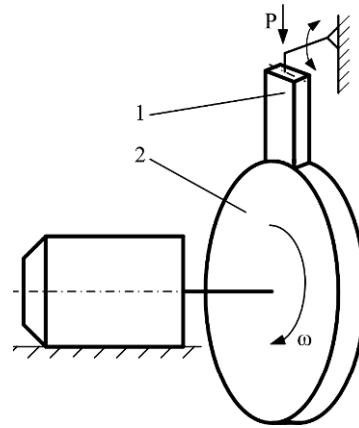


Рис. 1. Схема испытаний на машине трения СМЦ-2. 1 – колодка; 2 – диск.

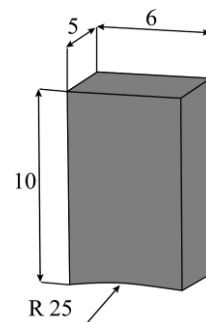


Рис. 2. Эскиз колодки.

Взвешивание образцов проводили на аналитических лабораторных весах ВЛА-200г-М. Цена деления оптической шкалы – 0,1 мг/дел. Погрешность цены деления оптической шкалы – не более $\pm 0,003$ мг/дел.

Путь трения рассчитывали по формуле:

$$S = \omega \cdot t \cdot L, \quad (2)$$

где S – путь трения, м; ω – частота вращения диска SiC, мин⁻¹; t – длительность опыта, мин; L – расчетная длина окружности, м, образующей кольца SiC в точке «касания» оси колодки, рассчитываемая по формуле:

$$L = \pi \cdot d, \quad (3)$$

где d – диаметр кольца, м.

Интенсивность износа образцов определяли по формуле:

$$I = \frac{\Delta m \cdot 10^4}{\rho \cdot A \cdot S}, \quad \text{мкм/м.} \quad (4)$$

Рентгенофазовым анализом установлено, что изменений фазового состава при ПИС не происходит – материал после спекания сохраняет соотношение фаз карбида титана и карбида кремния (рис. 3).

На рис. 4 представлены зависимости пористости полученных материалов с различным содер-

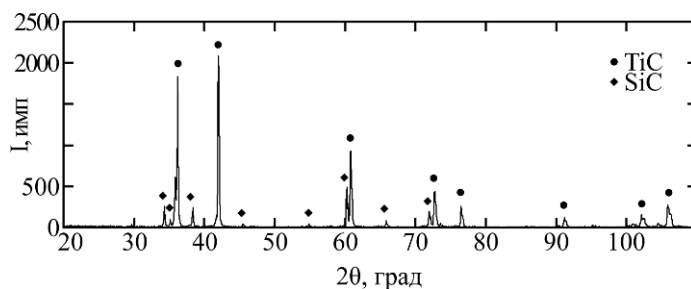


Рис. 3. Рентгенограмма материала TiC+40%SiC после ПИС 1400°C.

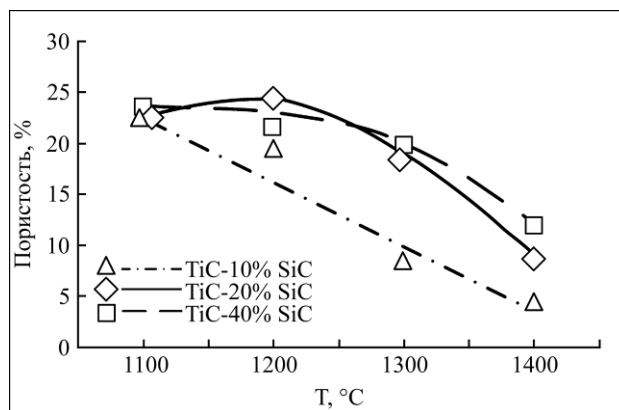


Рис. 4. Зависимость пористости материалов с различным содержанием карбида кремния от температуры ПИС.

жанием карбида кремния от температуры ПИС. С увеличением температуры ПИС пористость состава TiC-10%SiC снижается практически линейно. Для остальных составов в интервале температур 1100–1200°C пористость практически не меняется, а при дальнейшем увеличении температуры – снижается. При температуре 1400°C четко видна зависимость – с увеличением содержания карбида кремния пористость увеличивается. Таким образом, наименьшей пористостью (4,3%) обладает состав TiC-10%SiC, спеченный при температуре 1400 T°C.

Микротвердость полученных материалов представлена на рис. 5. Хорошо видно, что все полученные материалы обладают высокой микротвердостью, а наибольшей (19 ГПа) обладает состав TiC-10%SiC, спеченный при температуре 1400 T°C.

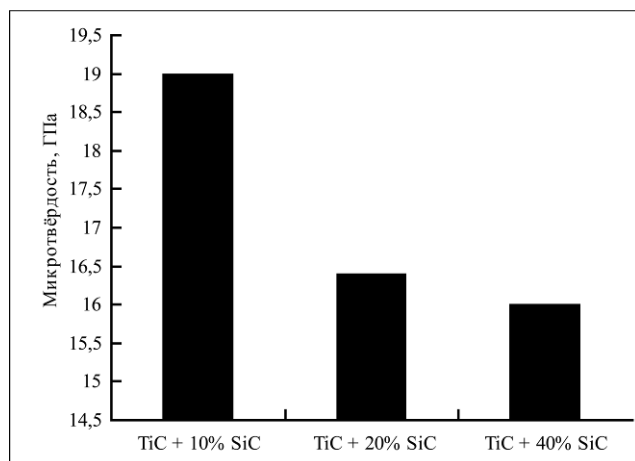


Рис. 5. Микротвердость композиционных материалов TiC-SiC.

На рис. 6 представлены зависимости линейного износа образцов различного состава, спеченных при температуре 1400°C, от пути трения. Интенсивность износа испытываемых материалов представлена в таблице. Из рис. 5 видно, что наименьшему износу подвергся материал состава TiC-20%SiC, а степень износа его ниже в 12 раз, чем у горячепрессованного карбида кремния (ГП SiC) (см. таблицу).

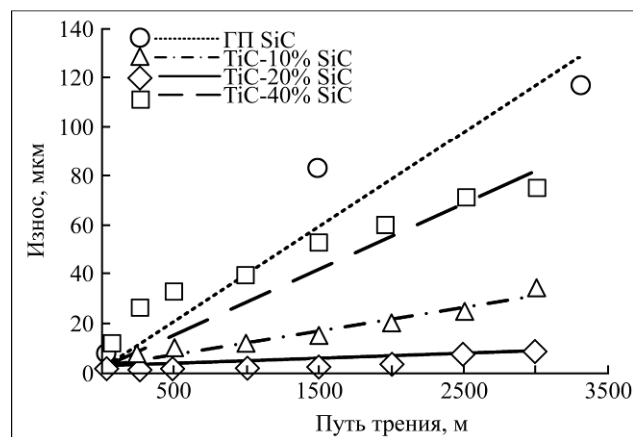


Рис. 6. Линейный износ образцов различных материалов, спеченных при температуре 1400°C, в зависимости от пути трения.

Интенсивность износа композиционных материалов

Состав	I , мкм/м пути трения
ГП SiC	$3,5 \cdot 10^{-2}$
TiC-10%SiC	$1,01 \cdot 10^{-2}$
TiC-20%SiC	$2,7 \cdot 10^{-3}$
TiC-40%SiC	$2,25 \cdot 10^{-2}$

Материалы состава TiC-10%SiC и TiC-40%SiC обладают менее высокой износостойко-

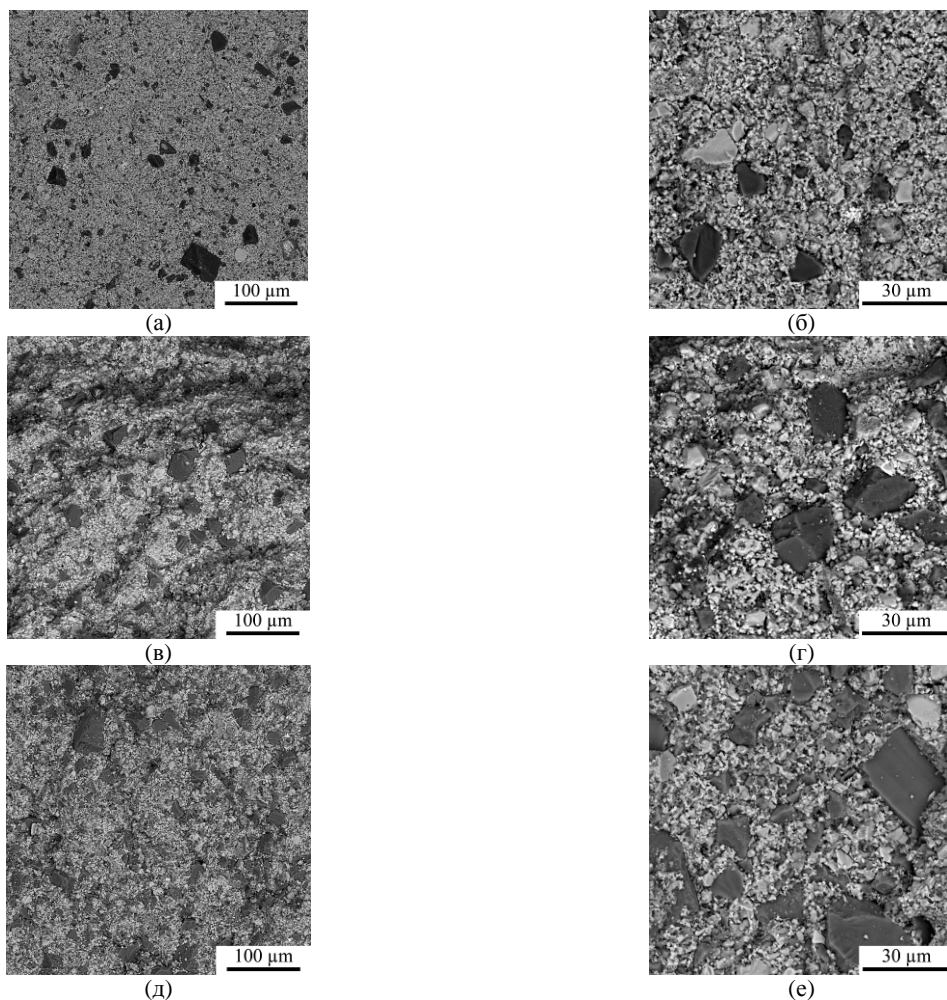


Рис. 7. СЭМ изображения изломов материалов TiC+10% SiC (а, б), TiC+20% SiC (в, г), TiC+40% SiC (д, е) при увеличении 500 крат (а, в, д) и 2000 крат (б, г, е).

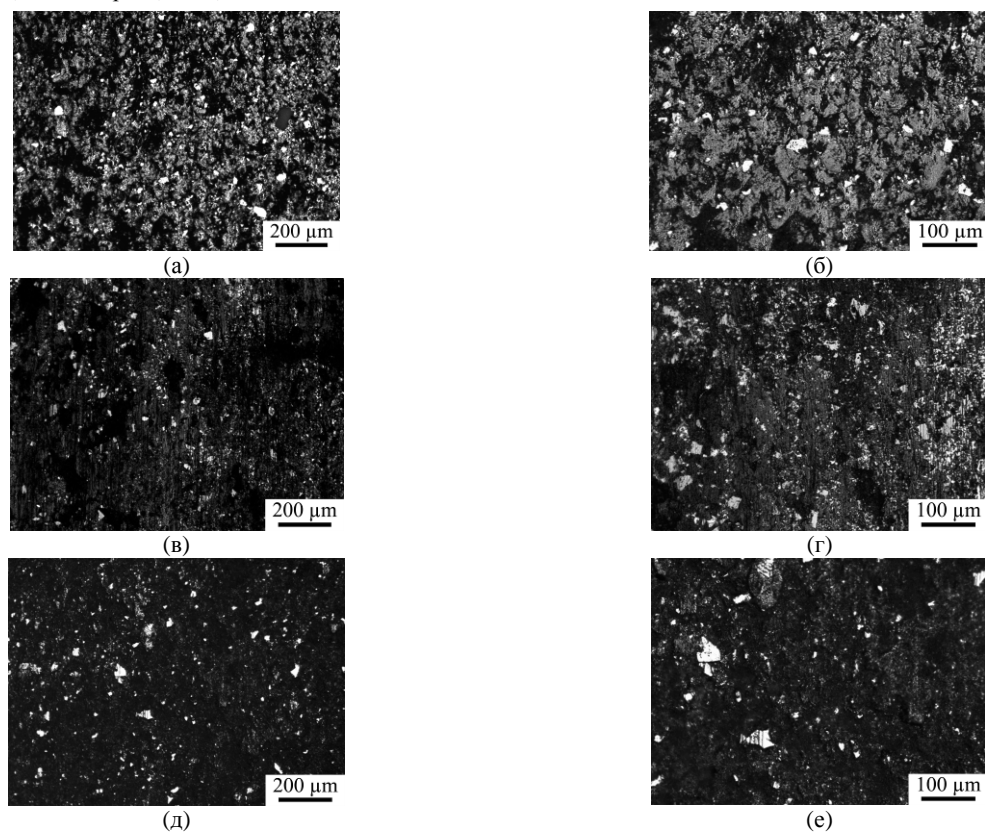


Рис. 8. Фотографии поверхности трения материалов TiC+10% SiC (а, б), TiC+20% SiC (в, г), TiC+40% SiC (д, е) при увеличении 100 крат (а, в, д) и 200 крат (б, г, е).

стью, причем износостойкость последнего приближается к ГП карбиду кремния. Подобную зависимость износостойкости от содержания карбида кремния можно объяснить, если предположить, что взаимодействие частиц карбида титана и карбида кремния приводит к образованию более прочных межзеренных связей, чем между зернами однокомпонентной системы. Низкая прочность связей между частицами карбида титана была отмечена нами при ПИС карбида титана без добавок. Образцы из такого материала разрушаются при извлечении из пресс-формы. Материал, состоящий только из карбида кремния, обладает превосходными механическими характеристиками [4, с. 1460], однако очевидно, что его износостойкость уступает карбиду титана. Поэтому износостойкость композиционного материала превышает износостойкость чистого карбида кремния в том случае, если между зернами материала существует достаточно прочная связь.

На СЭМ (сканирующая электронная микроскопия) изображениях изломов материалов видно увеличение доли зерен карбида кремния (темные зерна) с изменением состава материала (рис. 7). Зерна матрицы (карбида титана) имеют в основном меньший размер, чем зерна карбида кремния (единицы и десятки микрометров соответственно). Отдельно встречаются зерна карбида титана размером несколько десятков микрометров, а также субмикроструктурные зерна. Отдельные зерна прилегают друг к другу неплотно, чем и объясняется остаточная пористость материала, размер большинства пор составляет менее одного микрометра.

Поверхности трения композиционных материалов различного состава представлены на рис. 8. Все материалы характеризуются неровной поверхностью с большим количеством выкрошенных зерен. Поверхность трения неоднородная, присутствуют более светлые участки со следами ответного тела (рис. 7г). На шероховатых участках заметны выступающие светлые зерна со сточенными поверхностями, которые предположительно сдерживают износ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены зависимости состава материала и температуры спекания на пористость, микротвердость и износостойкость композитов.

Установлено, что с увеличением содержания карбида кремния пористость спеченной композиции TiC и SiC увеличивается, а с повышением температуры ПИС – уменьшается. Таким образом, наименьшей пористостью (4,3%) обладает состав TiC-10%SiC, спеченный при температуре 1400 T°С. Наибольшей микротвердостью

обладает этот же композит, спеченный при той же температуре 1400 T°С.

Износ образцов композиции TiC и SiC различного состава, спеченных при температурах 1100–1400°С, носит линейный характер. Наименьшей интенсивностью изнашивания обладает материал состава TiC-20%SiC, линейный износ которого в 12 раз ниже, чем у горячепрессованного карбида кремния (ГП SiC).

Доказано, что образования новых фаз в системе TiC-SiC при температурах ПИС 1100–1400°С не происходит.

Исследования проводились при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации. Соглашение на получение субсидии № 14.574.21.0065 (уникальный идентификатор RFMEF157414X0065) – «Исследования и разработка технологии получения и обработки функционального наноструктурированного износостойкого материала на основе карбосилицида титана для изделий машиностроения».

ЛИТЕРАТУРА

1. Билалов Б.А., Яхьяев Н.Я., Абилова Н.А., Кардашева Г.Д. *Сборник статей Международной научной конференции АГТУ-75*. 2005, апрель. Астрахан. гос. техн. ун-т, Астрахань: Изд-во АГТУ, 2005. С. 95–98.
2. ГОСТ 18847-84. *Методы определения водопоглощения, кажущейся плотности и открытой пористости зернистых материалов*. М.: Изд-во стандартов, 2004. 6 с.
3. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. *Карбид титана: получение, свойства, применение*. М.: Металлургия, 1987, 216 с.
4. Осмаков А.С., Румянцев В.И., Сапронов Р.Л., Кочерга Л.Н. *Конструкционная керамика и наноструктурные керамоматричные композиты - традиционные и новые материалы для износостойких пар трения-скольжения*. Депонированная рукопись, ВИНТИ РАН, 20.11.2009.
5. Филонов К.Н., Курлов В.Н., Классен Н.В., Самойлов В.М. и др. *Известия РАН. Серия физическая*. 2009, **73**(10), 1460–1462.
6. Sharma S.K., Kumar V.V.M., Kim Y.-W. *Ceramics International*. 2015, **41**(3), 3427–3437.
7. Pošarac-Marković M., Veljović D., Devečerski A., Matović B. et al. *Materiali in Tehnologije*. 2015, **49**(3), 365.
8. Antsiferov V.N., Kachenyuk M.N., Smetkin A.A. *Refract Ind Ceram*. 2015, **56**(2), 168–171.
9. Tokita M. *Nanotechnologies in Russia*. 2015, **10**(3–4), 261–267.
10. Tokita M. *Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing, and Properties*. Second Edition. Tokyo: Elsevier Inc., 2013. P. 1149–1177.
11. Каченюк М.Н., Сметкин А.А., Андраковская К.Э. *Современные проблемы науки и образования*. 2014, (2), 73.

Поступила 08.12.15
После доработки 24.02.16

Summary

This study was undertaken in order to obtain a wear-resistant material by spark plasma sintering of a powdered mixture containing various titanium carbide-to-silicon carbide ratios, to be used in sliding friction pairs and face seals of centrifugal pumps. It was found that the silicon carbide content and spark plasma sintering temperature influence the porosity and wear resistance of the composite material. As silicon carbide content grows, porosity

increases from 4 to 12%. Temperature above 1200°C affects porosity. The material comprises a matrix of titanium carbide with the grain sizes 1 to 3 μm and silicon carbide with the grain sizes 10 to 60 μm . The pores were smaller than 1 μm and were distributed over grain boundaries. The highest wear resistance, twelve times higher than in hot-pressed silicon carbide, was found in TiC-20% SiC.

Keywords: spark plasma sintering, titanium carbide, silicon carbide, wear resistance, porosity.