

Т. Н. Буряк

Влияние технологических факторов на формирование качественных показателей прецизионных труб

Резюме

Исследовано влияние технологий термической, химико-технологической, абразивной обработки на качество поверхности и коррозионную стойкость прецизионных труб из коррозионностойкой стали. Показано, что для наиболее ответственного назначения следует отдавать предпочтение трубам после электрохимической полировки поверхности или после термической обработки в безокислительной атмосфере.

T. N. Buryak

Influence of technological factors on forming of high-quality indexes of precision tubes

Summary

Influence of different technologies of heat, chemical-technological, abrasive treatment on the quality of surface and corrosion resistance of precision tubes from stanlees steel. It is shown that for the most responsible tubes it is necessary to provide the electrochemical polishing of surface or heat treatment in a non oxygen atmosphere.

УДК 669.018.95:539.4.015:665.3:621.762.5

Структура та властивості евтектичного композиту $B_4C - TiB_2$, одержаного електророзрядним спіканням

П. І. Лобода, доктор технічних наук, професор

Ю. І. Богомол, кандидат технічних наук

М. В. Марич

Національний технічний університет України «КПІ», Київ

Показано, що оптимальна структура евтектичного композиту з утворенням по границях зерен вторинної евтектики досягається при температурі електророзрядного спікання 1800 °С. Дослідження механічних властивостей показали, що міцність на згин при кімнатній температурі спеченого евтектичного сплаву $B_4C - TiB_2$ складає 230 МПа і децю перевищує міцність спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів такого ж складу.

Матеріали на основі карбіду бору починають все більше застосовуватись у промисловості завдяки унікальному комплексу фізико-механічних властивостей. Завдяки специфічній конфігурації зв'язків у кристалічній структурі, яка повторює конфігурацію чистого бору і є подібною до полімерної, B_4C має високі значення міцності хімічного зв'язку, і, як наслідок, високу твердість, модулі пружності і

температуру плавлення [1]. Оскільки B_4C складається з легких неметалевих компонентів, то суттєвою перевагою такого матеріалу є і його низька питома вага. За електричними властивостями карбід бору належить до напівпровідників, але за наявності навіть невеликої кількості металевих домішок у карбіді бору починає переважати провідникова електропровідність. За співвідношенням «властивості/питома вага» він має значні переваги над іншими матеріалами в таких областях застосування як інструментальні, високотемпературні конструкційні матеріали та матеріали для електроніки [2]. Але суттєвим недоліком B_4C та матеріалів на його основі є висока крихкість і низька міцність.

Зміцнення керамічних матеріалів традиційно досягається застосуванням різного роду зв'язок і добавок, а також використанням високоенергетичних методів компактування виробів [3]. Також одним з найбільш ефективних шляхів підвищення міцності є армування волокнами тугоплавких сполук, яке реалізується під час спрямованої кристалізації розплавів евтектичних сплавів квазібінарних систем $B_4C - TC$ (де TC – тугоплавка сполука: TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 , SiC , тощо) [4]. Спрямованою кристалізацією розплавів можна отримувати керамічні матеріали з міцністю понад 3 ГПа за рахунок високої чистоти та досконалості структури, монокристалічності фазових складових композиту. Основними недоліками цього методу є обмежені розміри та форма виробів, а також сильна анізотропія властивостей.

Одним з найбільш прогресивних методів одержання керамічних матеріалів в останній час стає електророзрядне спікання [5, 6]. Цей метод, завдяки комбінованій дії температури, тиску та прямого пропускання електричного струму, дає можливість значно інтенсифікувати масоперенос у твердих тугоплавких сполуках. Це дозволяє одержувати дрібнозернисті вироби з щільністю, близькою до теоретичної, за набагато коротші проміжки часу і при нижчих температурах, ніж при застосуванні традиційних методів спікання та гарячого пресування. На сьогодні в не повній мірі з'ясовані механізми швидкісного ущільнення керамічних порошків в умовах електророзрядного спікання.

В зв'язку з вищевикладеним в роботі вивчалися закономірності ущільнення композиційних порошків $B_4C - TiB_2$ з метою формування ізотропного армованого матеріалу та з'ясування механізмів формування ізотропної мікроструктури композиту в умовах електророзрядного спікання. Застосування евтектичних порошків зумовлене їх підвищеними мікромеханічними характеристиками: мікротвердістю та тріщиностійкістю в порівнянні з чистими компонентами. Також відомо, що при руйнуванні крихких полікристалічних матеріалів при близьких до кімнатних температурах, превалюючим є транскристалітний механізм руйнування [7], а тому актуальним є вивчення можливості зміцнення матеріалу шляхом компактування хаотично орієнтованих частинок порошку карбиду бору спрямовано армованих волокнами із дибориду титану.

В якості вихідних матеріалів для одержання спечених композитів брали порошки евтектичного сплаву $B_4C - TiB_2$ з середнім розміром 50 – 100 мкм, одержаного механічним подрібненням в сталевій ступці кристалів, спрямовано закристилізованих в умовах безтигельної зонної плавки [8]. Отримання порошків меншого розміру вважається недоцільним через руйнування в межах окремих частинок регулярної евтектичної мікроструктури (рис. 1), яка складається з 23 об. % включень дибориду титану у вигляді волокон або пластин з середнім поперечним розміром 0,5 – 1,0 мкм та середньою відстанню між ними 1,0 – 1,5 мкм. З метою видалення продуктів зношування сталевий ступці після подрібнення проводили магнітною сепарацією порошку. Рентгенограма порошку після магнітної сепарації, показує наявність тільки фаз карбиду бору та дибориду титану у матеріалі.

Електророзрядне спікання проводили на установці «Dr. Sinter» (Sumitomo corp., Японія). Зразки діаметром 10 та 20 мм спікали при температурах 1400 – 1900 °С у вакуумі. Тиск пресування складав 50 – 100 МПа, час витримки 1 – 20 хв. Пористість спечених зразків визначали методом гідростатичного зважування.

Спечені зразки діаметром 20 мм розрізали на балочки розміром 2,5x3x20 мм на електроерозійному станку і шліфували алмазними пастами. Випробування на міцність проводили при кімнатній температурі та при 1600 °С на установці „Instron 4505” методом триточкового згину у вакуумі $P \geq 1,3 \times 10^{-3}$ Па. Швидкість навантаження складала 0,5 мм/хв, відстань між опорами 16 мм.

Мікроструктуру одержаних зразків, а також зламів, вивчали з використанням скануючого електронного мікроскопу “Selmi PEM” з EDS приставкою.

Аналіз мікроструктури одержаних електророзрядним спіканням пресовок $V_4C - TiB_2$ показав (рис. 2), що композит у всьому діапазоні температур та часу витримки представляє собою полікристалічний матеріал, що складається з хаотично орієнтованих по об’єму пресовки евтектичних зерен. Евтектичні зерна представляють собою матрицю із карбиду бору темно-сірого кольору, армовану регулярно розташованими стержневими та пластинчастими включеннями із дибориду титану світлого кольору. Середній поперечний розмір армуючих включень та середня відстань між ними відповідає значенням цих же параметрів евтектичної структури до спікання – 0,5 – 1,0 мкм та 1,0 – 1,5 мкм, відповідно. Середній розмір зерен співрозмірний з розмірами частинок порошку після подрібнення і складає приблизно 50 – 100 мкм. Руйнування евтектичних зерен під час навантаження проходило в основному по границях зерен, що свідчить про досить високу їх міцність і тріщиностійкість.

Рентгенофазовий аналіз спечених зразків показав, що вони складаються, в основному, з фаз карбиду бору та дибориду титану.

Границі зерен у спечених зразках представляють собою стики евтектичних зерен з підвищеною дефектністю і пористістю заповнені дрібними уламками, що утворилися під час одержання порошку та наступного його пресування (рис. 3). Досконалість мікроструктури матеріалу залежить від температури спікання і часу ізотермічної витримки. Так на зразках, спечених при температурах 1400 – 1500 °С, спостерігалось інтенсивне викришування матеріалу під час приготування шліфів, що свідчить про досить низьку міцність зв’язку між зернами (рис. 2). Також на зразках, спечених при температурі 1400 – 1500 °С, на границях зерен спостерігаються сферичні частинки світлого кольору (рис. 2 а), що може свідчити про досягнення у цих місцях температури плавлення евтектики і перетворення стержневих і пластинчастих включень TiB_2 у сферичні рівновісні. Таке підвищення температури може бути спричинене виникненням іскріння при пропусканні електричного струму через матеріал внаслідок поганого контакту між зернами. Подальше підвищення температури і часу електророзрядного спікання сприяє підвищенню досконалості структури границь і міцності зчеплення, тому ефект сфероїзації не спостерігається (рис. 3). Вже починаючи від температури 1600 °С видно, що включення диборидної фази проростають у сусідні зерна, формуючи, таким чином, міцні міжзеренні контакти (рис. 3 б – г).

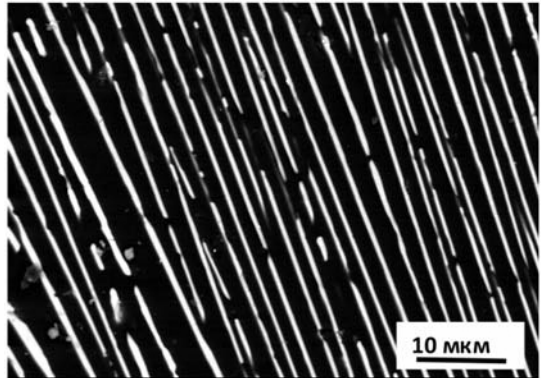


Рис. 1. Мікроструктура спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву $V_4C - TiB_2$.

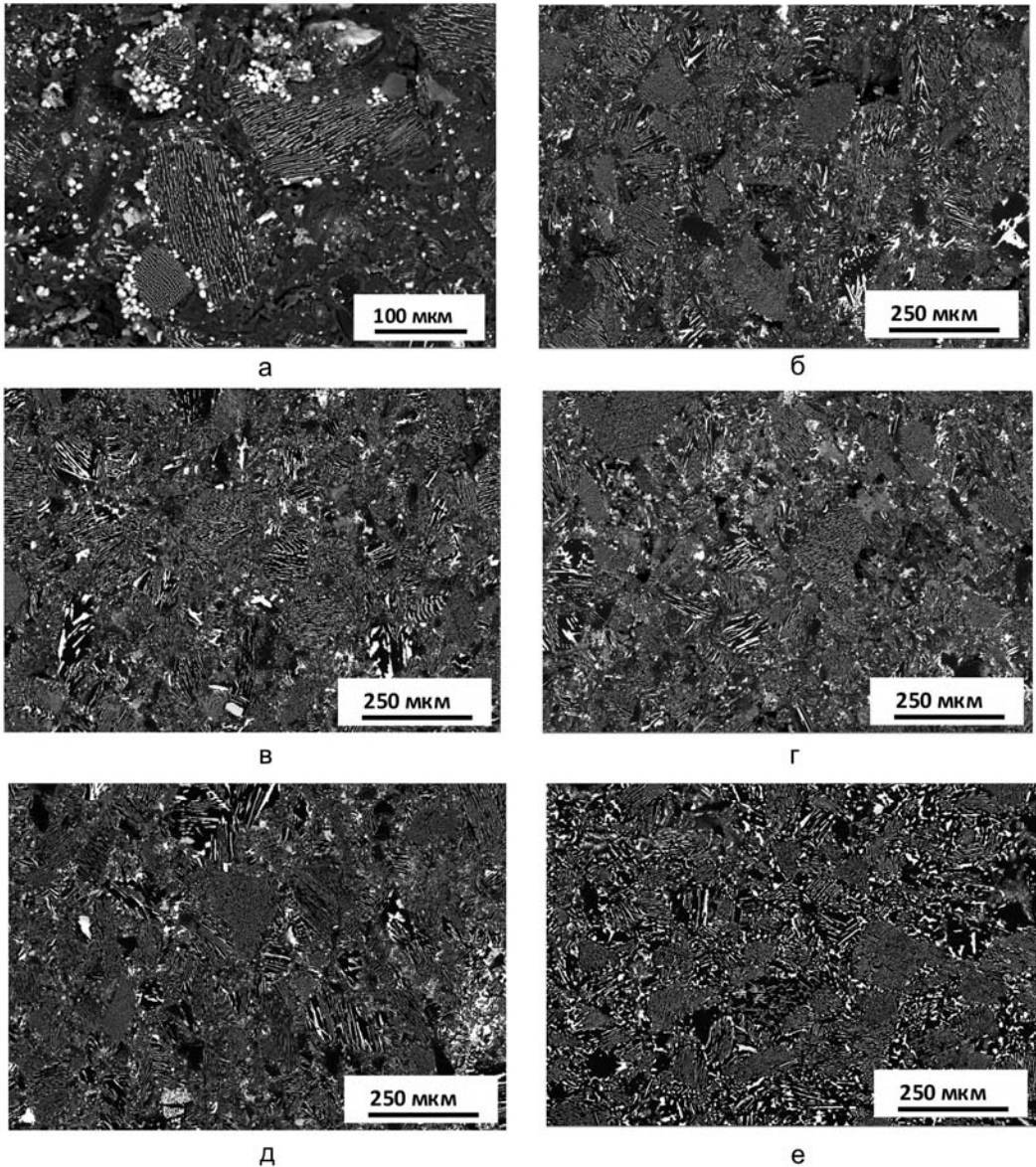


Рис. 2. Мікροструктура пресовок із порошків евтектичного сплаву V_4C-TiB_2 , спечених протягом 1 хв при температурах: а – 1400 °С, б – 1500 °С, в – 1600 °С, г – 1700 °С, д – 1800 °С, е – 1900 °С.

Особливо добре це помітно на зразках, що спікали при температурі 1800 °С протягом 7 хв, де видно, що під час електророзрядного спікання між зернами сформувалася вторинна евтектична структура (рис. 3 г).

Проте підвищення температури спікання до 1900 °С приводить до певної деградації евтектичної структури, а саме, до укрупнення диборидних включень і збільшення площі ділянок з чистою карбідборною матрицею (рис. 3 д), що можна вважати негативним ефектом.

Мікроскопічний аналіз та гідростатичне зважування зразків показали, що підвищення температури спікання і часу ізотермічної витримки також закономірно приводить до інтенсифікації усадки та зменшення пористості (рис. 4). З приведених

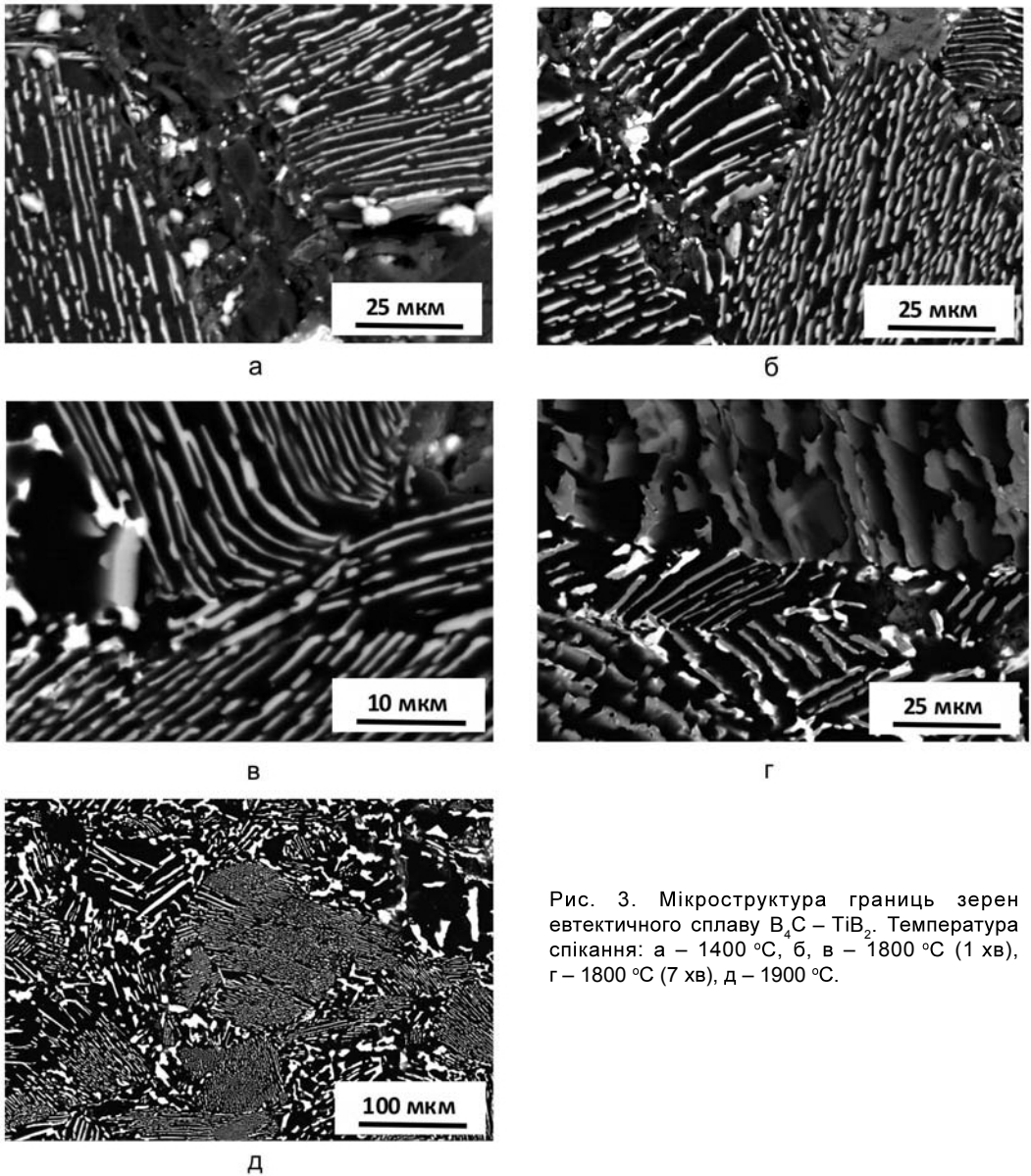


Рис. 3. Мікροструктура границь зерен евтектичного сплаву $B_4C - TiB_2$. Температура спікання: а – 1400 °С, б, в – 1800 °С (1 хв), г – 1800 °С (7 хв), д – 1900 °С.

залежностей видно, що ущільнення починає активно проходити тільки при температурах, вищих за 1800 °С, що можна пов'язати з початком пластичної деформації в спеченому евтектичному сплаві (рис. 4 а). Оскільки в мікροструктурах зразків не спостерігається значна пластична деформація евтектичних зерен (рис. 2, 3), можна припустити, що зменшення пористості проходить за рахунок їх перегрупування, тобто завдяки міжзеренному проковзуванню. А оскільки пори у зразках знаходяться на границях зерен, то в результаті і відбувається загальне зниження пористості (рис. 4).

Зниження пористості також можливе і завдяки мікропластичній деформації деяких евтектичних зерен (рис. 3 г), площини найбільш легкого ковзання матриці з карбиду бору у яких співпадають з напрямком прикладення навантаження. Збільшення часу ізотермічної витримки від 1 до 20 хвилин при 1800 °С також значно інтенсифікує усадку і зменшує пористість зразків (рис. 4 б), що підтверджує проходження термічно-

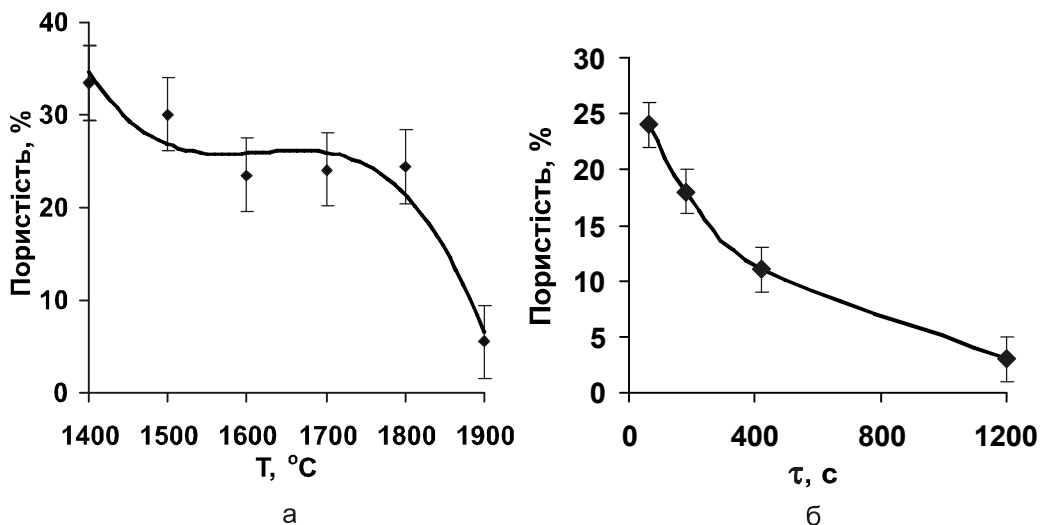


Рис. 4. Залежність пористості зразків евтектичного сплаву $V_4C - TiV_2$ від температури спікання (а) та часу ізотермічної витримки (б).

активованої пластичної деформації при цій температурі. Таким чином це може свідчити про те, що перехід з крихкого у в'язкий механізм деформації евтектичного сплаву $V_4C - TiV_2$ відбувається при температурах, вищих за 1800 °С.

Також для зразків, спечених при 1900 °С, проводили вимірювання міцності на згин при кімнатній температурі та при 1600 °С. Встановлено, що міцність спеченого евтектичного сплаву $V_4C - TiV_2$ при кімнатній температурі досягає 230 МПа і незначно перевищує міцність спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву такого ж складу (190 МПа) [9]. Цей результат можна пояснити частковою релаксацією на дефектах мікронапружень, що виникають завдяки різниці коефіцієнтів термічного розширення карбіду бору і дибориду титану, а також ізотропністю мікроструктури на мезорівні, що приводить до зернограничного зміцнення матеріалу.

Фрактографічні дослідження поверхні руйнування показали, що зразки, зруйновані при кімнатній температурі, мають переважно змішаний крихкий характер руйнування: частина зразка руйнується транскристалітно, інша частина – інтеркристалітно. Для зразків, зруйнованих при 1600 °С, характерний, в основному, крихкий інтеркристалітний характер руйнування, що може вказувати на достатню слабкість границь зерен, яка закономірно зростає з підвищенням температури. Як наслідок, міцність на згин зразків спеченого евтектичного сплаву $V_4C - TiV_2$, виміряна при 1600 °С, склала 180 МПа, що нижче міцності сплаву такого ж складу, одержаного спрямованою кристалізацією при цій же температурі (230 МПа) [9]. Така поведінка може бути спричинена тим, що при підвищених температурах руйнування спеченого полікристалічного матеріалу починає в більшій мірі проходити за інтеркристалітним механізмом. Тобто границі зерен, які представляють собою стоки різного роду дефектів, особливо пор, стають слабкою ланкою у матеріалі і руйнуються в першу чергу. У роботі [10] показано, що границі зерен у спечених композитах представляють собою аморфну фазу, яка є основною причиною зниження їх міцності при високих температурах. З іншого боку, міжфазні границі спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів не містять аморфної фази і тому вони мають значно вищі значення міцності при підвищених температурах [10]. Тобто можна стверджувати, що досконалість границь зерен і міжфазних границь є однією з основних складових високотемпературної міцності, а спрямовано закристалізовані евтектичні сплави можуть

мати значно вищі механічні характеристики при підвищених температурах, ніж спечені полікристалічні матеріали.

Таким чином одержано полікристалічний ізотропний матеріал, зерна якого представляють собою евтектичний сплав $B_4C - TiB_2$. Оптимальна структура такого матеріалу з утворенням на границях зерен вторинної евтектики досягається при температурі електророзрядного спікання 1800 °С. Дослідження механічних властивостей показали, що міцність на згин при кімнатній температурі спеченого евтектичного сплаву $B_4C - TiB_2$ незначно перевищує міцність спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів такого ж складу.

Література

1. Matkovich V. Boron and Refractory Borides. – Berlin: Springer-Verlag, 1977. – 322 с.
2. Кислый П.С., Кузенкова М.А., Боднарук Н.И. Карбид бора. – Киев: Наук. думка, 1988. – 216 с.
3. Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Фирстов С.А. Физические основы прочности и пластичности тугоплавких металлов. – Киев: Наук. думка, 1975. – 315 с.
4. Ashbrook R.L. Directionally Solidified Ceramic Eutectics. // Journal of the American Ceramic Society. – 1977. – 60, 9 – 10. – P. 428 – 435.
5. Grasso S., Sakka Y., Maizza G. Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906–2008. // Sci. Technol. Adv. Mater. – 2009. – 10. – P. 1 – 24.
6. Loboda P.I., Bogomol I.I. The thermal stability of the directionally reinforced boride ceramics microstructure. // Ceramics. – 2002. – 69. – P. 117 – 124.
7. Орован Е. Классическая дислокационная теория хрупкого разрушения. – М.: Металлургия, 1963. – 170 с.
8. Loboda P. Features of structure formation with zone melting of powder boron-containing refractory materials. // Powder Metall. Met. Ceram. – 2000. – 39, 9. – 10. – P. 480 – 486.
9. Bogomol I., Nishimura T., Vasykiv O. Microstructure and High-temperature Strength of B_4C-TiB_2 Composite Prepared by a Crucibleless Zone Melting Method. // J. Alloys Compounds. – 2009. – 485, 1 – 2. – P. 677 – 681.
10. Waku Y., Nakagawa N., Wakamoto T. A ductile ceramic eutectic composite with high strength at 1,873 K. // Nature. – 1997. – 389. – P. 49 – 52.

Одержано 03.10.11

П. И. Лобода, Ю. И. Богомол, М. В. Марич

Структура и свойства евтектического композита $B_4C - TiB_2$, полученного электроразрядным спеканием

Резюме

Показано, что оптимальная структура евтектического композита с образованием по границам зерен вторичной евтектики достигается при температуре электроразрядного спекания 1800 °С. Исследование механических свойств показали, что прочность на изгиб при комнатной температуре спеченного евтектического сплава $B_4C - TiB_2$ составляет 230 МПа и несколько превышает прочность направленно закристаллизованных евтектических сплавов такого же состава.

P. I. Loboda, Yu. I. Bogomol, M. V. Marych

**Structure and properties of the eutectic composite $B_4C - TiB_2$
prepared by spark plasma sintering**

Summary

It is shown that the optimal structure of the material with forming the secondary eutectic structure in grain boundary is reached at sintering temperature of 1800 °C. Investigation of mechanical properties showed that the bending strength of the spark plasma sintered eutectic alloy $B_4C - TiB_2$ at room temperature reaches 230 MPa and slightly higher than the strength of the directionally solidified eutectic alloys of the same composition.

Шановні колеги!

**Триває передплата на науково-технічний журнал
«Металознавство та обробка металів» на 2012 р.**

Для регулярного одержання журналу потрібно перерахувати вартість заказаних номерів на розрахунковий рахунок Фізико-технологічного інституту металів та сплавів НАН України. Вартість одного номера журналу – 30 грн., передплата на рік – 120 грн. з урахуванням ПДВ.

**Розрахунковий рахунок для передплатників,
спонсорів і рекламодавців:**

банк ГУДКСУ в м. Києві, р/р 31252272210215, МФО 820019.

Отримувач – ФТІМС НАН України, ЗКПО 05417153,

з посиланням на журнал "ММ".

Копію документа передплати та відомості про передплатника

просимо надсилати до редакції,

вказавши номер і дату платіжного документа.