

УДК 539.216:621.762

В. В. Ивженко* (г. Киев)
А. О. Крыль, Я. А. Крыль (г. Ивано-Франковск)
О. Н. Кайдаш, А. А. Лещук, С. Н. Дуб,
Г. Ф. Сарнавская (г. Киев)
**ivv@ism.kiev.ua*

Исследование аэроабразивного износа горячепрессованных материалов системы В₄С–TiB₂

Приведены результаты исследований аэроабразивного износа горячепрессованных материалов системы В₄С–TiB₂ при различных углах атаки абразивных частиц. Показано, что на износостойкость материалов существенно влияет соотношение фаз в композите. Образование 5–10 % (по массе) диборида титана в В₄С-композите обеспечивает высокую износостойкость вследствие повышения вязкости разрушения K_{Ic} с 3,8 до 4,4–5,3 МПа·м^{1/2} при сохранении высокой твердости ($HV = 20–23$ ГПа).

***Ключевые слова:** аэроабразивный износ, горячепрессованные материалы, В₄С, TiB₂, износостойкость.*

ВВЕДЕНИЕ

Карбид бора – третий по твердости материал после алмаза и кубического нитрида бора [1, 2] и является лидером среди износостойких керамических материалов [3], причем имеется прямая корреляция между сопротивлением износу и твердостью (табл. 1) [4]. Эти свойства, наряду с повышенной коррозионной и химической стойкостью В₄С, делают его наиболее привлекательным для использования в условиях аэроабразивного [5–7] и гидроабразивного износа [8] (для насадок, сопел, фильер). Существенно ограничивает применение поликристаллического карбида бора плохая спекаемость и низкая вязкость разрушения.

Таблица 1. Сопротивление износу (в порядке возрастания) и твердость некоторых керамик [4]

Материал	Твердость по Кнупу HKN , ГПа
SiO ₂	8,2
ZrO ₂	11,6
Al ₂ O ₃	20,0
Si ₃ N ₄	22,0
SiC	27,0
В ₄ С	35,0
алмаз	70,0–80,0

Для широкого использования керамических материалов изучение износа как одной из важнейших эксплуатационных характеристик представляет по-

© В. В. ИВЖЕНКО, А. О. КРЫЛЬ, Я. А. КРЫЛЬ, О. Н. КАЙДАШ, А. А. ЛЕЩУК, С. Н. ДУБ, Г. Ф. САРНАВСКАЯ,
2014

вышенный интерес. Механические свойства керамики играют определяющую роль в процессах изнашивания. Впервые в работе А. Эванса и Т. Вилшоу [9] было показано, что обрабатываемость хрупких материалов (величина обратно пропорциональная износостойкости) связана с твердостью и трещиностойкостью. Интенсивность разрушения керамического материала, который в условиях сухого трения сопротивляется динамическим нагрузкам, зависит от тех же свойств, что и при макроскопическом объемном разрушении. Позднее А. Эванс предложил соотношение, связывающее объем удаленного материала (обрабатываемость) с физико-механическими свойствами материалов. В данное соотношение кроме твердости и трещиностойкости входит еще и модуль упругости [10]:

$$V = P^{1,125} K_{Ic}^{-0,5} HV^{-0,625} (E/HV)^{0,8} S, \quad (1)$$

где V – объемный износ; K_{Ic} – вязкость разрушения; HV – твердость по Виккерсу; E – модуль упругости; P – нагрузка; S – путь трения.

Тенденция к повышению износостойкости с увеличением твердости и вязкости разрушения для керамических материалов проиллюстрирована также в работах Г. Г. Гнесина [3]. При изучении V_4C -материалов Дж. Сан установил, что скорость износа снижается при уменьшении значения $1/(H^{2,5}K_{Ic})$ [11], т. е. при повышении твердости и трещиностойкости материала. Причем, как и в уравнении А. Эванса, вклад твердости более значителен. Однако следует учесть, что в хрупких материалах твердость и трещиностойкость имеют обратный характер зависимости и, следовательно, требуется подбор такого состава, где соблюдалось бы оптимальное сочетание обоих свойств.

Устойчивость карбида бора и материалов на его основе при работе в условиях интенсивного абразивного (газоабразивного) износа изучена недостаточно. Решение этой проблемы требует накопления экспериментальных данных об износе этих материалов для повышения надежности и долговечности деталей оборудования, подвергающихся газоабразивному износу.

Цель настоящей работы – исследовать износостойкость материалов системы V_4C-TiB_2 в условиях газоабразивного износа при изменении угла атаки абразивных частиц. Важным этапом этой работы является определение основных физико-механических свойств керамических материалов, влияющих на их износостойкости.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования использовали технический карбид бора (ГОСТ 5744-74), полученный на Запорожском абразивном комбинате углетермическим восстановлением борного ангидрида. Химический состав карбида бора следующий, % (по массе): $V_{общ}$ – 70,1, $C_{общ}$ – 23,7, V_2O_3 – 0,9, $C_{своб}$ – 6,4. Размол карбида бора производили в шаровой мельнице до удельной поверхности 4,8 м²/г. Составы V_4C-TiH_2 готовили смешиванием компонентов в этиловом спирте. Содержание гидрида титана изменялось от нуля до 15 %*.

Горячее прессование проводили на прессе с использованием индукционного нагрева в графитовой пресс-форме при температуре 2200–2250 °С и давлении 30 МПа в течение 20 мин. Технологические особенности описаны в [12]. Из горячепрессованных плит размером 60×60×7 мм вырезали образцы для испытаний.

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

Материалы на основе V_4C в условиях газоабразивного износа исследовали с помощью центробежного ускорителя твердых абразивных частиц по стандартной методике [13]. Суть испытаний материалов состояла в одновременном воздействии на исследуемые и эталонные образцы потока твердых абразивных частиц, создаваемых центробежным ускорителем. Износостойкость материала оценивали сравнением его износа с износом эталонного образца. Для сравнения с V_4C -материалами исследовали также износостойкость реакционно-спеченного SiC. Абразивным материалом служил порошок карбида кремния марки 54С производства Запорожского абразивного комбината с частицами размером 0,4–1,0 мм и микротвердостью $HV = 33$ ГПа. Масса абразива составляла 5 кг. Износ материалов осуществляли при углах атаки абразивных частиц 15, 30, 45, 90°, скорости частиц 76 м/с. Опытные и эталонные образцы изготавливали размером 20×15×5 мм с шероховатостью рабочей поверхности $Ra = 0,16–0,32$ мкм. Исследовали материалы опытных образцов, полученных из исходного порошка V_4C , V_4C с добавками 5, 10, 15 % TiH_2 и реакционноспеченного SiC. Эталонные образцы изготавливали из стали 45 в отожженном состоянии согласно ГОСТ 1050–74. Предварительно все образцы прирабатывали, после чего проводили основные исследования. Известно, что на начальной стадии изнашивание протекает с переменной интенсивностью и приработка необходима для стабилизации интенсивности изнашивания. Режимы приработки были такие же, как и для основных испытаний. Износ исследуемых и эталонных образцов определяли взвешиванием на электронных аналитических весах AN-100 AXIS до и после испытаний. Относительную износостойкость ε оценивали сравнением износа исследуемого материала и эталонного образца [13], рассчитывая по формуле

$$\varepsilon = \frac{\Delta m_э \rho_и}{\Delta m_и \rho_э}, \quad (2)$$

где $\Delta m_э$, $\Delta m_и$ – потеря массы эталонного и исследуемого образцов соответственно; $\rho_э$, $\rho_и$ – удельный вес эталонного и исследуемого материала соответственно.

Фазовый состав композитов изучали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 в отфильтрованном $Cu_{K\alpha}$ излучении. Микроструктуру образцов изучали с использованием оптического микроскопа Neophot 21. Шлифы подвергали электролитическому травлению в 1 %-ном водном растворе KOH в течение 5–15 с. Использовали медный катод. Плотность тока составила 0,1 А/см², напряжение – 4 В. Фрактографические исследования поверхности изломов и поверхности шлифов проводили на сканирующем растровом электронном микроскопе Zeiss EVO 50 XVP (Германия). Рельеф поверхности получали с использованием детектора SE, а распределение фаз – детектора SZ BSD.

Определение предела прочности при изгибе R_{bm} проводили методом трехточечного изгиба на образцах 5×3,5×40 мм, расстояние между опорами составляло 30 мм. Измерение твердости по Виккерсу HV (при нагрузке 150 Н) и по Кнупу HKN (при нагрузке 5 Н) проводили на цифровом микротвердомере Matsuzawa MXT70. Для керамических материалов твердость по Кнупу отличается наилучшей воспроизводимостью результатов. Определение трещиностойкости (вязкости разрушения K_{Ic}) проводили по методу Еванса-Чарльза по длине радиальных трещин с углов отпечатка индентора Виккерса.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты исследования газоабразивного износа материалов при различных углах атаки приведены в табл. 2 и показаны на рис. 1.

Таблица 2. Результаты исследования материалов при газоабразивном износе

Состав, % (по массе)	Удельный вес ρ , г/см ³	Угол атаки абразивных частиц α , град	Скорость абразивных частиц v , м/с	Масса до испытаний m_0 , г	Масса после испытаний m_i , г	Потеря массы $\Delta m = m_i - m_0$, г
Сталь 45 (эталон)	7,80	15	76	9,0908	9,0628	0,0280
		30		9,0628	9,0272	0,0356
		45		9,0234	8,9915	0,0319
		90		8,9915	8,9713	0,0202
Реакционно-спеченный SiC	3,10	15	76	2,3017	2,2979	0,0038
		30		2,3152	2,2930	0,0222
		45		2,1373	2,0902	0,0471
		90		2,2952	2,2152	0,0801
V ₄ C	2,52	15	76	2,7034	2,7023	0,0011
		30		2,7023	2,6983	0,004
		45		2,7451	2,7386	0,0065
		90		2,7427	2,7267	0,0160
V ₄ C–5TiB ₂	2,58	15	76	2,8275	2,8266	0,0009
		30		2,8303	2,8278	0,0025
		45		2,8112	2,8074	0,0038
		90		2,8147	2,8056	0,0091
V ₄ C–10TiB ₂	2,64	15	76	2,9860	2,9850	0,0010
		30		2,9890	2,9860	0,0030
		45		2,9946	2,9896	0,0050
		90		3,0047	2,9938	0,0109
V ₄ C–15TiB ₂	2,70	15	76	2,9568	2,9548	0,0020
		30		2,9399	2,9349	0,0050
		45		2,9656	2,9558	0,0098
		90		2,9708	2,9399	0,0309

Результаты исследований показали, что износостойкость всех исследуемых материалов системы V₄C–TiB₂ и реакционноспеченого SiC повышается с уменьшением угла атаки абразивных частиц, достигая максимума при наименьшем угле атаки 15°. При этом износостойкость материалов в 15–20 раз выше, чем при угле атаки 90°.

Установлено, что износостойкость исследуемых материалов в 2–3 раза превышает износостойкость реакционноспеченого SiC для всех углов атаки абразивных частиц. V₄C-материалы с 5–10 % (по массе) TiB₂, что соответствует 3–6 % (по объему) TiB₂, наиболее устойчивы к газоабразивному износу

и по износостойкости превышают чистый V_4C . Наименее износостойкий материал – $V_4C-15TiB_2$, причем при всех углах атаки абразивных частиц.

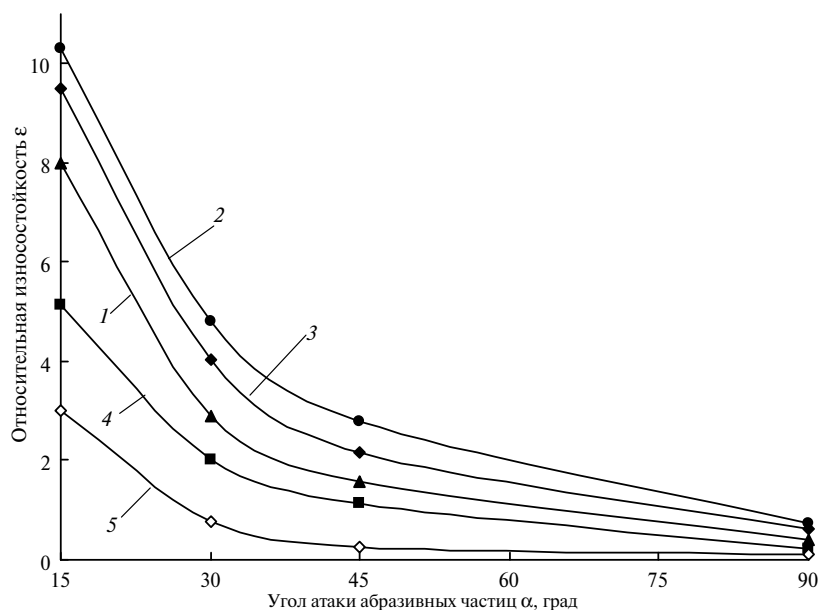


Рис. 1. Зависимость относительной износостойкости при различных углах атаки абразивных частиц для керамических материалов: V_4C (1), $V_4C-5TiB_2$ (2), $V_4C-10TiB_2$ (3), $V_4C-15TiB_2$ (4), реакционноспеченный SiC (5).

Изучение микроструктуры керамики с помощью оптической и растровой электронной микроскопии в сочетании с рентгеновским фазовым и микро-рентгеноспектральным анализом показало, что структура горячепрессованных материалов состоит из зерен карбида бора среднего (8–12 мкм) размера, светлых тонких прослоек и включений диборида титана размером до 2–5 мкм. Повышение содержания TiB_2 в керамике существенного влияния на размер зерен V_4C не оказывает. В зернах V_4C образуется множество двойников. Также наблюдаются мелкие округлые поры, в основном расположенные внутри зерен (рис. 2). Мелкодисперсные вторичные фазы TiB_2 образуются по границам зерен в процессе реакционного спекания системы V_4C-TiH_2 . По результатам микро-рентгеноспектрального анализа в межзеренных границах и внутри пор осажается свободный углерод. Причем количество углерода увеличивается с увеличением содержания диборида титана. Именно образование прослойки углерода в межзеренных границах в значительной мере ответственно за снижение твердости композитов, и, в то же время, положительно влияет на повышение трещиностойкости.

Все полученные материалы имеют высокую плотность (табл. 3), т. е. влияние пористости на физико-механические свойства несущественно. Ре-

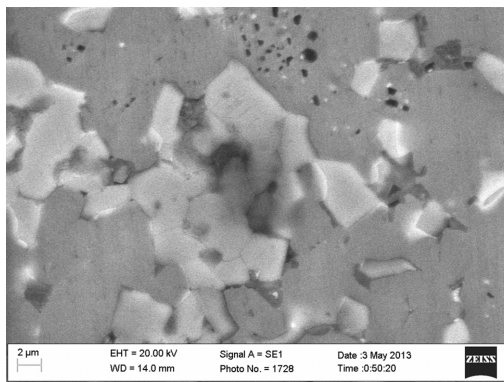


Рис. 2. Микроструктура шлифа керамики $V_4C-15TiB_2$.

зультаты исследования твердости материалов по Виккерсу HV_{15} и по Кнупу HKN свидетельствуют, что при повышении до 15 % содержания диборида титана в карбиде бора твердость монотонно снижается на ~ 16 %, а трещиностойкость материалов повышается с 3,8 до 6,0 МПа·м^{1/2}. Зависимость предела прочности при изгибе от состава материалов незначительна.

Таблица 3. Относительная плотность D , твердость по Виккерсу HV , твердость по Кнупу HKN , трещиностойкость K_{Ic} , предел прочности при изгибе R_{bm} в зависимости от состава горячепрессованных B_4C -материалов

Состав, % (по массе)	D , %	HV_{15} , ГПа	HKN , ГПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	R_{bm} , МПа
100 B_4C	98,0	–	24,9	3,8	502
B_4C –5 TiB_2	99,5	23,3	22,5	4,4	455
B_4C –10 TiB_2	100,0	19,5	22,2	5,3	449
B_4C –15 TiB_2	100,0	16,3	20,8	6,0	498

Повышение вязкости разрушения K_{Ic} на 60 % при увеличении содержания TiB_2 в горячепрессованном B_4C -материале до 15 % связано с появлением в структуре дисперсной межзеренной фазы диборида титана. Наличие в микроструктуре частиц диборида титана эффективно препятствует распространению трещин. В дополнение к этому, остаточные сжимающие микронапряжения на межфазных границах, обусловленные разницей коэффициентов термического расширения основной (B_4C) и вторичной (TiB_2) фазы, затрудняют распространение магистральной трещины.

Как и другие хрупкие материалы, полученная авторами керамика имеет антибатный характер зависимости между твердостью и вязкостью разрушения (рис. 3). Самым твердым и коррозионностойким является чистый B_4C , однако ему присуща высокая хрупкость – его трещиностойкость по литературным данным не превышает 2,5 МПа·м^{1/2} [14, 15]. То есть при выборе работоспособного материала системы B_4C – TiB_2 следует учитывать значения обеих характеристик.

Установлено, что образование 5–10 % диборида титана в B_4C -композите обеспечивает высокую износостойкость вследствие повышения вязкости разрушения K_{Ic} (до 4,4–5,3 МПа·м^{1/2}) при сохранении высокой твердости $HV = 20$ –23 ГПа. Износостойкость поликристаллического B_4C ниже из-за высокой хрупкости материала. Наименее устойчива к газообразивному износу керамика B_4C –15 TiB_2 , вероятно, из-за снижения твердости, вызванного присутствием в межзеренных границах значительного количества свободного углерода.

ВЫВОДЫ

На износостойкость материалов системы B_4C – TiB_2 в газообразивном потоке существенно влияет соотношение фаз в композите. Наиболее устойчивы к газообразивному износу материалы с 5–10 % TiB_2 . Их износостойкость превышает износостойкость поликристаллического B_4C .

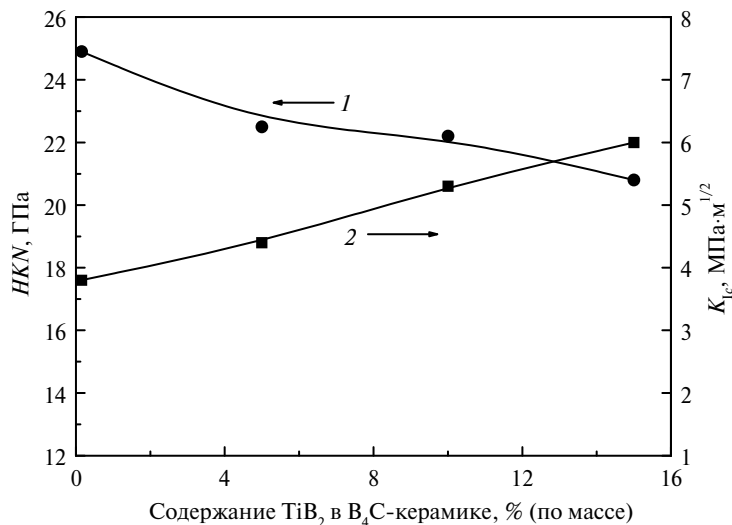


Рис. 3. Антибратный характер зависимости твердости по Кнупу HKN (1) и трещиностойкости K_{1c} (2) от содержания TiB_2 в горячепрессованных материалах B_4C-TiB_2 .

Повышение износостойкости керамических материалов $B_4C-(5-10)TiB_2$ достигается вследствие оптимального сочетания повышенной вязкости разрушения K_{1c} (4,4–5,3 $MPa \cdot m^{1/2}$) при сохранении высокой твердости $HV = 20-23$ ГПа.

Максимальная износостойкость для всех материалов наблюдается при наименьшем угле атаки абразивных частиц – 15° . Ее значение в 15–20 раз выше износостойкости при угле атаки 90° . Высокая устойчивость материалов системы B_4C-TiB_2 к газобразивному износу при малых углах атаки обеспечит повышение работоспособности аэроабразивоструйных сопел.

Наведено результати досліджень аероабразивного зносу горячепрессованих матеріалів системи B_4C-TiB_2 за різних кутів атаки абразивних частинок. Показано, що на зносостійкість матеріалів істотно впливає оптимальне співвідношення фаз у композиті. Утворення 5–10% (за масою) дибориду титану у B_4C -композиті забезпечує високу зносостійкість внаслідок підвищення в'язкості руйнування K_{1c} з 3,8 до 4,4–5,3 $MPa \cdot m^{1/2}$ при збереженні високої твердості (HV 20–23 ГПа).

Ключові слова: аероабразивне зношування, горячепресовані матеріали, B_4C , TiB_2 , зносостійкість.

The results of studies aeroabrasive wear hot-pressed B_4C-TiB_2 -materials at different attack angles of the abrasive particles have been represented. It is shown that the optimum phase relationship in the composite had significantly affect at wear resistance of materials. Formation of 5–10% (by mass) of titanium diboride in the B_4C -composite provides high durability by increasing the fracture toughness K_{1c} (from 3.8 to 4.4–5.3 $MPa \cdot m^{1/2}$) while maintaining the high hardness HV 20–23 GPa.

Keywords: aeroabrasive wear, hot-pressed materials, B_4C , TiB_2 , wear resistance.

1. Кислый П. С., Кузенкова М. А., Боднарчук Н. И., Грабчук Б. Л. Карбид бора. – К.: Наук. думка, 1988. – 216 с.
2. Thevenot F. Boron carbide – a comprehensive review // J. Eur. Ceram. Soc. – 1990. – N 6. – P. 205–225.
3. Керамические инструментальные материалы / Под ред. Г. Г. Гнесина. – К.: Техніка, 1991. – 390 с.

4. Liu C., Sun J. Erosion behaviour of B₄C-based ceramic composites // *Ceram. Int.* – 2010. – **36**, N 4. – P. 1297–1302.
5. *Ceramic materials: science and engineering* / Eds. C. B. Carter, M. G. Norton. – New York: Springer, 2007. – Chapter: Wear. – P. 338–341.
6. Deng J., Zhang X., Niu P. et al. Wear of ceramic nozzles by dry sand blasting // *Tribology Int.* – 2006. – **39**, N 3. – P. 274–280.
7. Sun J., Liu C., Tian J., Feng B. Erosion behavior of B₄C based ceramic nozzles by abrasive air-jet // *Ceram. Int.* – 2012. – **38**, N 8. – P. 6599–6605.
8. Кайдаш О. Н., Ивженко В. В., Маринич М. А. и др. Исследование гидроабразивного износа горячепрессованных материалов системы В₄С–TiB₂ // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, НАН Украины, 2013. – Вып. 16. – С. 497–501.*
9. Evans A. G., Wilshaw T. R. Quasi-static solid particle damage in brittle solids—I. Observations analysis and implications // *Acta Metall.* – 1976. – 24. – N 10. – P. 939–956.
10. Evans A. G., Marshall D. B. *Fundamentals of friction and wear of materials* / Ed. D. A. Rigney. – Ohio: Metals Park, 1981. – P. 439–452.
11. Sun J. Development of new B₄C composite ceramic nozzle and study on its erosion mechanisms: PhD Dissertation. – Shandong University of Science and Technology, People's Republic of China, 2007. – 174 p.
12. Ивженко В. В., Кайдаш О. Н., Сарнавская Г. Ф. и др. Особенности формирования структуры и свойств в системе В₄С–TiH₂ при реакционном спекании под давлением // *Сверхтв. материалы.* – 2011. – № 1. – С. 46–58.
13. *ГОСТ 23.201–78. Обеспечение износостойкости изделий. Метод испытания материалов и покрытий на газоабразивное изнашивание с помощью центробежного ускорителя.* – Введ. 01.01.1979. – М.: Изд-во. стандартов, 1979. – 9 с.
14. Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S. High strength B₄C–TiB₂ composites fabricated by reaction hot-pressing // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2003. – **23**, N 7. – P. 1123–1130.
15. Zorzi J. E., Perottoni C. A., Da Jornada J. A. H. Hardness and wear resistance of B₄C ceramics prepared with several additives // *Mater. Lett.* – 2005. – **59**, N 23. – P. 2932–2935.

Ин-т сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины
Национальный технический ун-т нефти и газа

Поступила 22.01.2014