

ФОРМИРОВАНИЕ СЛОЕВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ Ti/Mo₂Ni_xB₂ МЕТОДАМИ СВС-МЕТАЛЛУРГИИ

Д.М. Икорников*, В.Н. Санин, Д.Е. Андреев, Н.В. Сачкова, В.И. Юхвид

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Черноголовка, Россия

* denis-ikornikov@yandex.ru

В настоящее время в литературе представлено множество данных, показывающих, что многие металломатричные композиционные материалы (ММК), состоящие из металлической матрицы и керамического наполнителя, имеют высокие функциональные характеристики [1–4]. Это делает их перспективными для использования в авиационном и морском двигателестроении, в производстве силовых установок для выработки электроэнергии и магистральном транспорте нефти и газа, в электроэнергетике для изготовления нагруженных контактных групп электропитания, в условиях высоких ударных нагрузок и трения, в машиностроении как конструкционные и подшипниковые материалы, броне - защитные материалы и т. д.

При разработке новых ММК, которые могут быть использованы на практике, определяющее значение имеет возможность контролируемого влияния на размер, морфологию и распределение фазовых составляющих для создания в них различных структур включая: однородные по объёму, пространственно-упорядоченные (градиентные) структуры, слоистые композиты и их комбинации.

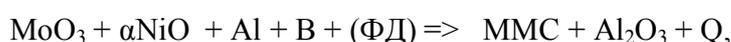
Среди высокотвердых материалов бориды переходных металлов обладают набором многих востребованных свойств. Однако материалы на основе бинарных систем (Ti–B, Cr–B, W–B и т.д.) плохо поддаются спеканию, имеют высокую хрупкость, что ограничивает их в широком использовании.

Теоретические и экспериментальные исследования [5–7] тройных фазовых диаграмм в системах Mo–Ni–B, Mo–Fe–B, W–Ni–B и др. показали, что формируемые комплексные бориды (Mo₂NiB₂, Mo₂FeB₂, W₂NiB₂) могут находиться в термодинамическом равновесии с металлической матрицей на основе Ni или Fe. Это дает возможность получать термодинамически стабильные металлокерамические композиционные материалы на основе комплексных боридов переходных металлов, где в пластичной металлической матрице распределены тугоплавкие и высокотвердые бориды. Исследование таких

материалов показало, что они обладают уникальной совокупностью свойств (высокая прочность, коррозионная стойкость и износостойкость в условиях высоких нагрузок и интенсивного трения при высокой температуре). Однако сложность используемых методов формирования ММК на основе комплексных боридов не способствует дальнейшему развитию и внедрению таких материалов. Высокая температура их плавления является препятствием для использования классических методов металлургии. Поэтому, основными методами их получения являются порошковая металлургия, горячее изостатическое прессование (HIP), реакционное спекание [5], электроимпульсное спекание (SPS) и т.п. Используемые методы являются энергозатратными, многостадийными и не могут обеспечить получение слоевых композитов.

Настоящая работа направлена на изучение возможности получения литых ММК в системе $\text{Mo}_2\text{NiB}_2/\alpha\text{Ni}$ методами СВС-металлургии. Важным аспектом исследований является поиск параметров синтеза, способных одновременно (в процессе синтеза) формировать как литой композиционный материал, так и формировать наплавку на Ti. Это позволит получать слоевые композиционные материалы $\text{Ti}/\text{Mo}_2\text{Ni}_x\text{B}_2$ (СВС-наплавка).

В общем виде химическую схему для получения методом СВС литых MMCs на основе комплексных боридов $\text{Mo}_2\text{Ni}_x\text{B}_2$ можно представить, как:



где MMC – $\text{Mo}_2\text{NiB}_2/\alpha\text{Ni}$, ФД – Функциональные добавки, α – весовая доля компонента.

Эффективность данного метода получения высокотемпературных материалов (с тугоплавкими компонентами) основана на использовании химической энергии (Q) в результате протекания высококалорийных экзотермических реакций (в волне горения) между компонентами исходной порошковой смеси. Высокая температура процесса (выше температуры плавления продуктов реакции (до 3000°C)) приводит к формированию расплава продуктов синтеза, состоящего из двух фаз – металлической (ММК) и оксидной (Al_2O_3). Вследствие их взаимной нерастворимости и значительной разницы в удельных весах происходит их гравитационная сепарация (фазоразделение) и последующая кристаллизация.

В качестве реакционных форм для проведения экспериментов использовали графитовые цилиндры с внутренним диаметром 40 мм. Для нанесения защитных покрытий в донную часть формы предварительно помещали металлический диск (основу) диаметром 40 мм и

высотой 10 мм (рис. 1). Основа для нанесения наплавки была изготовлена из сплава титана (BT20).

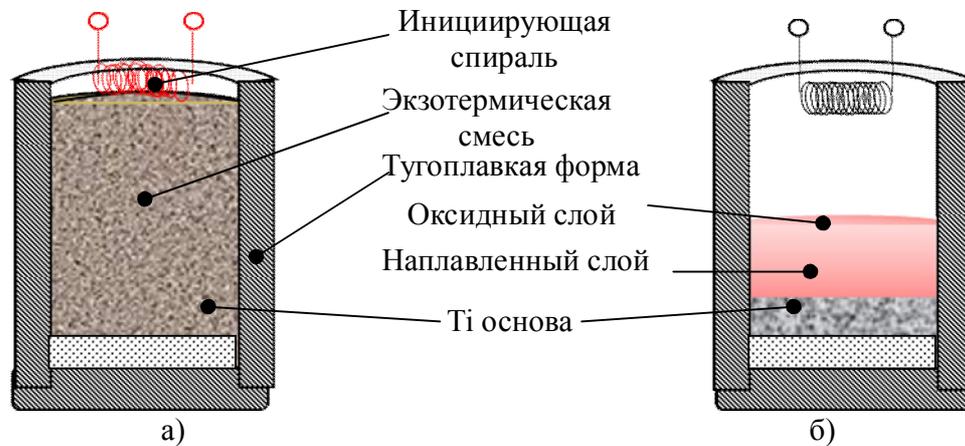


Рис. 1. Схема нанесения СВС-наплавки: а) образец перед синтезом, (б) образец после синтеза.

Из предыдущих исследований авторов известно, что воздействие перегрузки на стадии горения позволяет подавить разброс продуктов в процессе горения и реализовать интенсивное перемешивание расплава над фронтом [8]. На стадии гравитационной сепарации и охлаждения перегрузка позволят реализовать высокий выход металлической фазы в слиток, удалить газообразные продукты из него, приводит к измельчению зерна и выравниванию химического состава по объёму слитка. Поэтому эксперименты по сжиганию исходных высококалорийных составов проводились при перегрузках от 10 до 200g, в атмосфере воздуха при нормальном давлении. Высокие значения гравитации были реализованы с помощью центробежной СВС-установки [9].

Синтез литых композитов $\text{Mo}_2\text{NiB}_2/\alpha\text{Ni}$.

Известно, что структурные и физико-механические свойства ММК сильно зависят от соотношения объёма материала матрицы и наполнителя. Поэтому в первой серии экспериментов была исследована возможность синтеза литых ММК $\text{Mo}_2\text{NiB}_2/\alpha\text{Ni}$ где α варьировалось от 0 до 0,27. Все образцы были синтезированы при значении перегрузки в 100g. Внешний вид образцов после синтеза извлечённых из тугоплавкой формы представлен на рисунке 2.

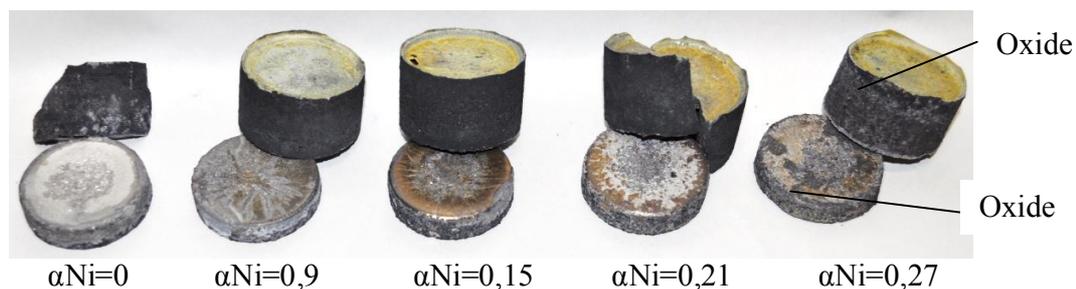


Рис. 2. Внешний вид образцов после синтеза, извлечённых из тугоплавкой формы, система: $\text{Mo}_2\text{NiB}_2 / \alpha\text{Ni}$

Визуальный анализ образцов показал, что литые материалы можно получать в широком диапазоне по соотношению материала матрицы (формируемого на основе Ni) и материала наполнителя сформированных на основе комплексного борида Mo_2NiB_2 . Во всем исследуемом диапазоне концентрации αNi металлическая и оксидная фаза имеют чёткую границу раздела фаз, т.е. происходит полное фазоразделение. После небольшого механического воздействия образцы легко расслаивались (рис. 2) на 2 слоя 1 – целевой композиционный материал, 2 – оксидный слой (Al_2O_3). На поперечном разрезе все полученные композиты не имели остаточной пористости, т.е. имели литой вид. В центре верхней части полученных образцов наблюдалась небольшая усадочная раковина, что является характерным признаком для литых материалов.

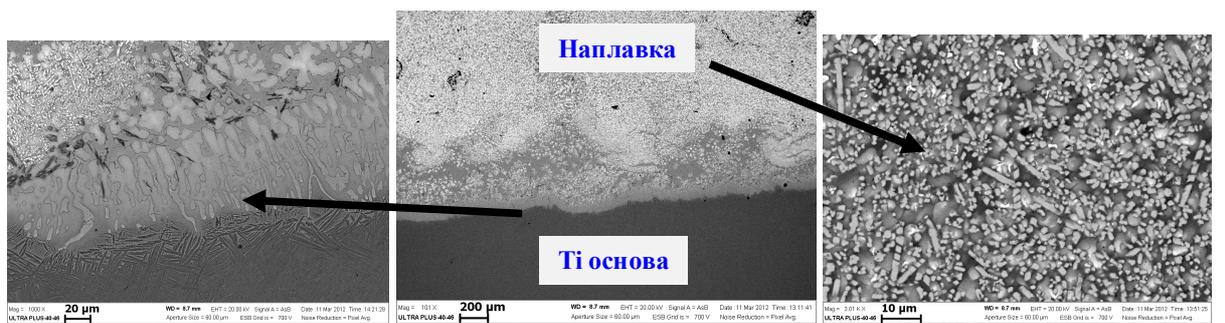
Во второй серии экспериментов исследовали влияние перегрузки на закономерности горения и формирование структуры образцов. Полученные зависимости скорости горения (U) имеют общую тенденцию увеличения скорости с возрастанием создаваемой перегрузки. Наиболее интенсивное увеличение скорости (U) распространения фронта (более чем в 2,5 раза) наблюдается в интервале значений перегрузки от 1 до 100 g. Такое сильное влияние гравитации на скорость горения в исследуемых системах обусловлено возможностью изменения макрокинетических параметров под влиянием перегрузки. Несмотря на значительное увеличение скорости горения (U_{comb}), наблюдается существенное снижение величины разброса (η_{sput}), а глубина выхода целевого продукта в слиток (η_{ingot}) приближается к расчетному значению. Таким образом видно, что увеличение перегрузки благоприятно влияет на макрокинетические параметры способствуя увеличению выхода целевого продукта, т.е. снижению технологических потерь.

Синтез слоевых литых композитов $Ti/Mo_2Ni_xB_2$.

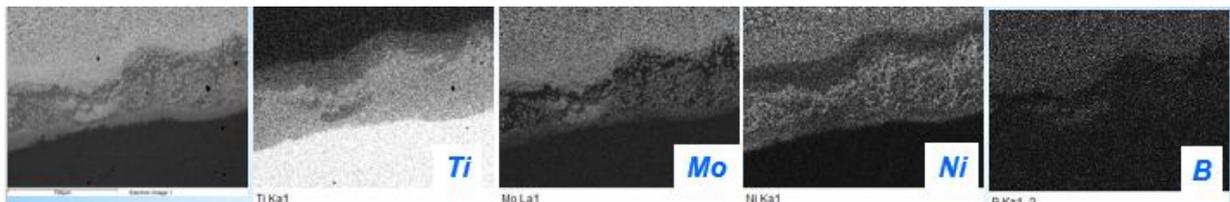
Для отработки методики нанесения защитных покрытий на титановую основу была выбрана композиция ММК состоящая из: $(\alpha=0,79)[Mo_2NiB_2]/(\alpha=0,21)Ni$. Реальный состав в весовом соотношении компонентов составлял (% масс.): Mo–57,8; B–5,9; Al–1,0; Ni–остальное.

В ходе выполнения исследований были определены оптимальные параметры синтеза для получения воспроизводимой структуры и качества наплавленного слоя. Выявлено, что значение перегрузки должно составлять не менее 15g, а масса исходной шихты должна составлять не менее 7 г на квадратный сантиметр наплавляемой поверхности основы.

Образцы, полученные в оптимальных условиях были разрезаны и подвергнуты химическому и структурному анализу (рис. 3).



(a)



(б)

Рис. 3. Результаты анализа микроструктуры переходной зоны наплавка/основа:

- а) микроструктура слоевого композита основа/наплавка;
- б) карта распределения элементов в зоне переходной области.

Видно, что материал наплавки и основы имеет прочное сцепление и при этом наблюдается формирование переходной области от материала наплавки к синтезируемому и наплавляемому ММК.

Полученные слоистые образцы были подвергнуты испытаниям в НИИ Стали на стойкость к удару пуль из стрелкового оружия АК-74. Сравнительные испытания образцов без наплавки и с наплавленным слоем показали, что нанесение защитного покрытия полностью обеспечивает защиту материала основы от разрушения (пробоя) (рис. 4).

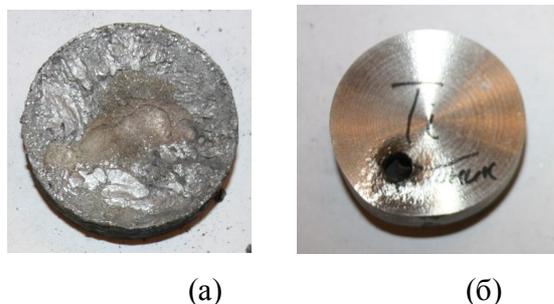


Рис. 4. Внешний вид образцов после испытания: а) однослойный материал основы (пробой), б) двухслойный композит.

Проведенные исследования показали возможность получения, слоистых композиционных материалов на основе комплексных боридов методом СВС-металлургии. Проведенные испытания на противоположную стойкость показали перспективность использования таких материалов для изготовления броневых защитных материалов.

Литература

1. P. Rohatgi. Cast aluminum-matrix composites for automotive applications. *JOM*, 1991, vol. 43, no. 4, pp. 10–16.
2. Е.А. Гора, М.Ю. Мамонтова, Ф.А. Сидоренко, Л.С. Чемеринская. Фазовый состав никельборидного композита. *Неорганические материалы*, 1995, т. 31. № 12, стр. 1–3.
3. А.И. Капустин, Г.А. Нуждин. Получение и свойства сверхтвёрдых композитов: учеб. пособие. Москва, Машиностроение, 1999, 96 стр.
4. Г.А. Нуждин. Структура сверхтвёрдых композитов. *Справочник. Инженерный журнал*. 2001, №4, стр. 9–10.
5. K. Takagi, Proc. 11th Int. Symp. Boron, Borides and Rel. Compounds, Tsukuba, Japan, August 22–26, 1993, *Jpn. J. Appl. Phys. Series*, vol. 10, 1994, p. 200.
6. K. Takagi. Development and application of high strength ternary boride base cermets. *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 179, 2006, pp. 2809–2818.
7. M. Tojo, T. Tokunaga, H. Ohtani, M. Hasebe. Thermodynamic analysis of phase equilibria in the Cr–Mo–B ternary system. *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, vol. 34, iss. 3, September 2010, pp. 263–270.
8. В.Н. Санин, Д.М. Икорников, Д.Е. Андреев, В.И. Юхвид. Центробежная СВС-металлургия эвтектических сплавов на основе алюминиды никеля. *Известия вузов: порошковая металлургия и функциональные покрытия*, 2013, №3, стр. 35–42.
9. V. Sanin, D. Andreev, D. Ikornikov and V. Yuxhvid. Cast Intermetallic Alloys and Composites Based on Them by Combined Centrifugal Casting–SHS Process, *Open Journal of Metal*, vol. 3 no. 2B, 2013, pp. 12–24. doi: [10.4236/ojmetal.2013.32A2003](https://doi.org/10.4236/ojmetal.2013.32A2003).