

УДК 621.762; 546.261

В. В. Ивженко, О. Н. Кайдаш, кандидаты технических наук;
Г. Ф. Сарнавская, В. А. Попов

Институт сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ $B_4C - TiH_2$ С ПОВЫШЕННОЙ ВЯЗКОСТЬЮ РАЗРУШЕНИЯ

The kinetic regularity of uniaxial hot pressing in the system B_4C-TiH_2 has been determined. The structure consists of the matrix phase of B_4C and the intergranular phase of titanium diboride (carbaboride) with low mutual solubility. The physical-mechanical properties of materials in the dependence on the composition have been studied. With increase of titanium hydride content up to 9 % (by volume) the hardness is decreased on 16 %, the bending strength is 't influenced ~500 MPa, the fracture strength is enhanced on 60 %.

Среди тугоплавких соединений карбид бора выделяется высокой твердостью, износостойкостью, температурой плавления (2445 °С), химической инертностью и легкостью [1].

Предпочтительной технологией получения плотных материалов из карбида бора является горячее или горячее изостатическое прессование. Однако, для уплотнения материалов при температуре 1900–2200 °С требуется введение в них легирующих (активирующих) добавок, таких как дисперсный углерод, металлы, их оксиды, карбиды, бориды или карбид кремния.

Варьируя параметры процесса горячего прессования, можно получать материалы различной плотности и прочности. Для этого необходимо изучить кинетику уплотнения – зависимость усадки пористого тела от температуры, давления и продолжительности выдержки. Реологическое описание кинетики уплотнения порошков тугоплавких соединений приведено в [2].

Известно, что при высокой температуре карбид бора реагирует со всеми переходными металлами и преобразует оксиды в бориды [1]. Механизм активации уплотнения карбида бора добавками заключается либо в образовании жидкой фазы, либо в протекании химических реакций на поверхности частиц карбида бора, активирующих поверхностную диффузию. Продолжается поиск высокоэффективных активаторов уплотнения B_4C как для улучшения технологичности процесса получения горячепрессованных материалов, так и сохранения их механических свойств. В качестве такого активатора в ИСМ НАН Украины применили гидрид титана. Систему B_4C-TiH_2 ранее не изучали. По нашему мнению, она перспективна относительно улучшения спекаемости и механических свойств материалов на основе карбида бора.

Цель настоящей работы состояла в исследовании закономерностей процесса горячего прессования с реакционным спеканием системы B_4C-TiH_2 , а также особенностей формирования фазового состава, структуры и механических свойств материалов из промышленного B_4C для получения материалов повышенной трещиностойкости.

Для исследования был выбран технический карбид бора (ГОСТ 5744-74), полученный на Запорожском абразивном комбинате углетермическим восстановлением борного ангидрида. Химический состав карбида бора следующий: $B_{общ} = 70,1$ мас.%; $C_{общ} = 23,7$ мас.%; $B_2O_3 = 0,9$ мас.%; $C_{своб} = 6,4$ мас.%.

Для активации карбид бора размалывали в шаровой мельнице, футерованной B_4C с мелющими телами из B_4C до удельной поверхности 4,8 м²/г. Смеси B_4C-TiH_2 готовили смешиванием компонентов в этиловом спирте в стальных барабанах керамическими телами из карбида бора. Содержание гидрида титана изменялось от 0 до 8,9 об.%.

Горячее прессование проводили на прессе, сконструированном в ИСМ НАН Украины, в графитовой пресс-форме с защитной обмазкой из нитрида бора. Скорость индукционного

нагрева матрицы составляла 80 °С/мин. Из горячепрессованных призм размером 60×60×7 мм вырезали образцы для испытаний.

При горячем прессовании контролировали изменение размера (высоты) прессовки в зависимости от продолжительности технологического процесса. Определяли плотность и пористость образцов. Кинетику уплотнения изучали при температуре до 2200 °С и давлении до 30 МПа. Диаграмма технологического процесса горячего прессования показана на рисунке (а).

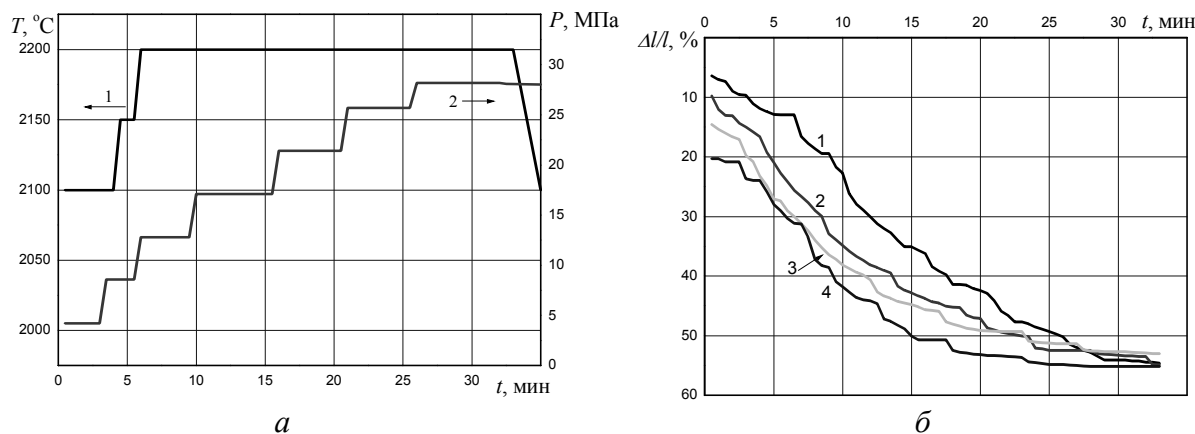


Рисунок. Диаграмма спекания карбида бора (а) (зависимость температуры T (1) и давления P (2) от продолжительности спекания под давлением t) и зависимость уплотнения $\Delta l/l$ материалов на основе карбида бора (б) от продолжительности спекания под давлением t : 1 – B_4C ; 2 – 97,2 об.% B_4C + 2,8 об.% Ti ; 3 – 94,2 об.% B_4C + 5,8 об.% Ti ; 4 – 91,1 об.% B_4C + 8,9 об.% Ti

Для описания кинетики уплотнения известно много эмпирических уравнений. Результаты регрессивного анализа уравнений кинетики показали, что процесс спекания довольно точно описывает уравнение скоростей топохимических реакций Авраами – Ерофеева. Это уравнение можно применять также для спекания, если рассматривать уплотнение как реакцию исчезновения пустоты:

$$F = 1 - \exp(-kt^n), \quad (1)$$

где F – степень превращения, $F = (l_0 - l_t)/(l_0 - l_d)$; l_0 , l_t , l_d – усадка, соответственно начальная, текущая и конечная (полная); t – продолжительность процесса уплотнения; k – константа скорости уплотнения; n – константа продолжительности процесса уплотнения.

Кинетические параметры процесса уплотнения k и n можно определить, используя логарифмическую форму уравнения (1). Процесс уплотнения по различным значениям n можно разделять на стадии, отличающиеся преобладающим механизмом массопереноса.

Предел прочности при изгибе R_{bm} определяли методом трехточечного изгиба на образцах размером 5×3,5×40 мм при расстоянии между опорами 30 мм и скорости нагружения $6,5 \cdot 10^{-5}$ м/с. Твердость по Виккерсу HV (при нагрузке 150 Н) и Кнупу HKN (при нагрузке 5 Н) измеряли цифровым микротвердомером Matsuzawa MXT70. Трещиностойкость (вязкость разрушения K_{Ic}) определяли методом Еванса – Чарльза по длине радиальных трещин с углов отпечатка индентора Виккерса.

Зависимость уплотнения материалов различного состава ($\Delta l/l$) от параметров прессования показана на рисунке (б). Процесс уплотнения можно разделить на две стадии, отличающиеся, вероятно, преобладающим механизмом массопереноса. Первая стадия длится 3–5 мин, в течение которой происходит первоначальное уплотнение. Вторая стадия начинается после 5 мин изотермической выдержки и сопровождается ускоренным уплотнением. При этом в композитах с повышенным содержанием гидроксида титана (более 3 об. %) уплотнение начинается при температуре 1800 °С и еще до начала изотермической выдержки усадка сос-

тавляет 15–20 %, а вторая стадия заканчивается значительно раньше. Значения кинетических параметров процесса уплотнения k и n приведены в табл. 1.

Таблица 1. Кинетические константы уплотнения при горячем прессовании материалов на основе B_4C (2200 °С; 30 МПа)

Состав материала, об. %	Первая стадия уплотнения		Вторая стадия уплотнения	
	k	n	k	n
B_4C	0,05	0,3	4,55	1,6
97,2 % B_4C – 2,8 % Ti	0,07	0,2	1,84	1,1
94,2 % B_4C – 5,8 % Ti	0,21	0,1	0,01	0,9
91,1 % B_4C – 8,9 % Ti	0,38	0,0	0,01	0,9

Результаты анализа показали, что добавки влияют на кинетическую константу скорости уплотнения k и на первой стадии уплотнения она повышается с повышением содержания гидрида титана. Можно предположить, что усадка происходит вследствие поворота, упаковки и перегруппировки зерен путем проскальзывания на уровне точек контакта. Этот процесс ускоряется при образовании жидкой фазы. На второй стадии процесса для двух первых составов константа скорости уплотнения увеличивается на один–два порядка и характеризует стадию ускоренного уплотнения. Для составов с повышенным содержанием титана (более 3 об.%) этот параметр значительно ниже, что свидетельствует о завершении процесса уплотнения. И действительно, для таких составов основная усадка к этому моменту завершена. Увеличение степени кинетического уравнения n на второй стадии указывает на активирование контролирующего механизма массопереноса.

Процесс горячего прессования материалов на основе карбида бора с различными активирующими добавками изучали исследователи под руководством М. С. Ковальченко [2, 3], П. С. Кислого [1], С. Йамада [4], О. Н. Григорьева [5], В. П. Скорохода [6]. Получены плотные материалы с высокими физико-механическими свойствами в основном из экспериментальных партий порошка B_4C . Как и в нашем случае, исследованиями под руководством М. С. Ковальченко показано, что при переходе в изотермический режим процесс характеризуется ускоренной степенью уплотнения, что характерно для горячего прессования пористых ковалентных поликристаллов. Оцененная автором энергия активации (2,95 еВ) значительно ниже энергии активации установившейся ползучести ряда тугоплавких соединений, а значит, характеризует механизм дислокационной ползучести. Стадия дислокационного ускоренного крипа сменяется стадией замедленного крипа. При горячем прессовании карбида бора наблюдаются все стадии дислокационной ползучести ковалентного поликристалла и ускоренный процесс упрочнения отдельных кристаллов за счет насыщения дислокационными петлями приводит к последующей стадии замедленного крипа.

Реакционное спекание в системе B_4C – TiH_2 под давлением приводит к образованию структуры, состоящей из зерен карбида бора и межзеренной фазы диборида титана. По данным рентгеновского фазового анализа после горячего прессования размолотого порошка карбида бора в структуре выявляется B_4C со сниженным периодом решетки и остаточный углерод. При введении активирующей добавки TiH_2 в структуре появляется TiB_2 , а параметр решетки B_4C продолжает снижаться вследствие увеличения содержания свободного углерода. Присутствие карбида титана в полученных при температуре 2200 °С материалах рентгенографически не выявлено.

Структура керамического материала состоит из зерен B_4C размером 8–12 мкм и включений диборида титана размером до 5 мкм. В зернах карбида бора образуется большое количество двойников. Диборид титана находится в тонких прослойках (0,2–0,5 мкм) между зернами

и в более крупных скоплениях на стыках зерен (2–5 мкм), что способствует повышению трещиностойкости. Исследование изломов полученных нами материалов свидетельствует о хрупком разрушении всех составов. Разрушение происходит по смешанному механизму: транскристаллитному и интеркристаллитному. Причем, количество интеркристаллитных фрагментов и рельеф поверхности разрушения увеличивается с повышением содержания включений TiB_2 . В общем случае повышение доли интеркристаллитного разрушения повышает работоспособность и вязкость разрушения керамики [2]. В структуре материала присутствуют зерна карбида бора с круглой мелкой (менее 1 мкм) внутризеренной пористостью. Наличие именно таких зерен обуславливает дополнительное повышение прочности хрупкой керамики.

По данным микрорентгеноспектрального анализа в дибориде (карбобориде) титана часть бора замещена углеродом в соотношении В:С = 2:1, а в некоторых случаях и кислородом в соотношении В:С:О = 5:2:1. Карбид бора содержит значительное количество углерода и приблизительно соответствует формуле B_3C . Кроме того, в карбиде бора до 0,3 мас.% растворяется титан. Зафиксировано также накопление углерода по поверхности пор. Подобное образование прослойки углерода в межзеренных границах известно, что существенно снижает прочность композитов. Для повышения прочностных характеристик свободный углерод необходимо связывать, добавляя, например, бор в соотношении С:В = 1:3,6 [1].

В таблице 2 представлены физико-механические свойства полученных материалов. При повышении содержания добавки TiH_2 в исходной шихте до 8,9 об.% твердость по Кнупу монотонно снижается на ~ 16 %.

Таблица 2. Физико-механические свойства горячепрессованных материалов на основе карбида бора и гидрида титана

Состав материала, об.% .	Твердость по Виккерсу HV, ГПа	Твердость по Кнупу KHN, ГПа	Предел прочности при изгибе R_{bm} , МПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}
100 % B_4C	–	20,6±0,6	502±37	3,8
97,2 % B_4C – 2,8 % Ti	23,3	18,6±0,5	455±84	4,4
94,2 % B_4C – 5,8 % Ti	19,5	18,4±0,4	449±98	5,3
91,1 % B_4C – 8,9 % Ti	16,3	17,2±0,5	498±94	6,0

Плавное снижение твердости композитов, по всей вероятности, связано с появлением при спекании в микроструктуре прослоек свободного углерода вследствие протекания реакции между высокоактивным титаном и свободным углеродом, присутствующим в качестве технологической примеси в структуре материала. В результате их взаимодействия сначала образуется TiC, а затем TiB_2 , располагающийся в межзеренных границах B_4C . Именно процесс образования TiB_2 отвечает за выделение свободного углерода по границам раздела фаз, что приводит к деградации твердости и прочности. С повышением содержания TiH_2 количество таких прослоек свободного углерода и их толщина будет увеличиваться.

Высокие прочностные свойства горячепрессованного карбида бора ($R_{bm} \sim 500$ МПа) практически не зависят от введения в шихту гидрида титана, однако с повышением его содержания увеличивается разброс значений предела прочности при изгибе (см. табл. 2). Следует отметить, что эти свойства хорошо согласуются с прочностью мелкозернистых материалов на основе карбида бора, содержащих 2 мас.% Al + 5 мас.% Al_2O_3 и на 30 % превышают прочность материалов с обычным размером зерен (3–5 мкм) [1]. Прочность горячепрессованной керамики $B_4C-TiB_2-TiO_2$ повышается с 200 до 550 МПа при повышении содержания TiB_2 до 20 мас.% [3]. Деградация прочности при превышении содержания TiC 20 об.% связана с образованием на поверхности зерен карбида бора прослоек углерода [7]. В полученных нами материалах вследствие расплавления достаточного количества титана, способствующего уплотнению и образованию дисперсных упрочняющих частиц TiB_2 , прочность не снижается с увеличением концентрации TiH_2 .

Одной из актуальных проблем материаловедения является повышение вязкости разрушения керамики. Зависимость трещиностойкости от состава полученных в ИСМ НАН Украины материалов на основе V_4C представлена в табл. 2. Полученное значение вязкости разрушения поликристаллического карбида бора $3,8 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ хорошо согласуется со значениями $2,7\text{--}3,7 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ [1, 8]. Повышение K_{Ic} на $\sim 60\%$ (с $3,8$ до $6,0 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$) при повышении содержания гидрида титана до $8,9 \text{ об.}\%$ объясняется появлением в структуре дисперсной межзеренной фазы диборида титана. Известно, что присутствие прослоек высокодисперсной фазы способствует увеличению энергии разрушения материалов [9]. Наличие в микроструктуре частиц TiB_2 эффективно препятствует распространению трещин [10]. Дополнительными факторами упрочнения в горячепрессованных материалах на основе карбида бора служат двойники, межзеренная и внутризеренная пористость.

Выводы

Установлены кинетические закономерности одноосного горячего прессования с реакционным спеканием системы $V_4C\text{--}TiH_2$. Показано, что добавки TiH_2 активируют процесс уплотнения V_4C и на 30% сокращают продолжительность спекания. Изучены особенности образования структуры композитов различного состава и ее влияние на физико-механические свойства материала. На основе отечественного порошка карбида бора технической чистоты получен материал с повышенной вязкостью разрушения – до $6,0 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$.

Литература

1. Карбид бора / П. С. Кислый, М. А. Кузенкова, Н. И. Боднарчук, Б. Л. Грабчук – К.: Наук. думка, 1988. – 216 с.
2. Ковальченко М. С. Теоретические основы горячей обработки пористых материалов давлением. – К.: Наук. думка, 1980. – 240 с.
3. Структура и свойства горячепрессованной керамики на основе карбида бора / М. С. Ковальченко, Ю. Г. Ткаченко, В. В. Ковальчук и др. // Порошковая металлургия. – 1990. – № 7. – С. 16–20.
4. High strength $V_4C\text{--}TiB_2$ composites fabricated by reaction hot-pressing / S. Yamada, K. Hirao, Y. Yamauchi, S. Kanzaki // J. Eur. Ceramic Soc. – 2003. – **23**. – № 7. – P. 1123–1130.
5. Получение и физико-механические свойства композитов $V_4C\text{--}VB_2$ / О. Н. Григорьев, В. В. Ковальчук, О. И. Запорожец и др. // Порошковая металлургия. – 2006. – № 1/2. – С. 59–72.
6. Skorokhod V. V., Kristic V. D. Processing microstructure and mechanical properties of $V_4C\text{--}TiB_2$ particulate sintering composites // Порошковая металлургия. – 2000. – № 9/10. – С. 96–107.
7. Microstructure of V_4C/TiB_2 fabricated by Reaction sintering of V_4C and TiC / G. Sasaki, T. Suga, T. Yanai et al. // J. Ceramic Soc. Japan. – 1994. – **102**. – № 4. – P. 220–224.
8. Ohji T., Wereszczak A. Advanced in Ceramic Armor IV. Ceramic Engineering and Science Proceedings. – John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA. – 2009. – **29**. – № 6. – 242 p.
9. Microstructure and mechanical properties of $V_4C\text{--}TiB_2\text{--}Al$ composites fabricated by vacuum infiltration / P. Lü, X. Yue, H. Ru, L. Yu // Rare Metals. – 2010. – **29**. – № 1. – P. 92–97.
10. Формирование поликристаллического карбида бора V_4C с повышенной вязкостью разрушения / А. А. Шульженко, Д. А. Стратийчук, Г. С. Олейник и др. // Порошковая металлургия. – 2005. – № 1/2. – С. 90–101.

Поступила 26.05.10