

7. Богатырева Г. П. Взаимодействие порошков синтетического алмаза с жидкими и газовыми средами / Г.П. Богатырева, М.А. Маринич, Г.А. Базалий и др. // Сверхтвердые материалы. Получение и применение. Т. 2. Структура и свойства СТМ, методы исследования : монография в 6 т. / под общ. ред. Н.В. Новикова; Отв. ред. В.М. Перевертайло. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, ИПЦ «АЛКОН» НАНУ, 2004. – С. 97–125.
8. М 23.9-303:2014. Методика определения удельного электрического сопротивления дисперсных порошков сверхтвердых материалов. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, 2014. – 6 с.
9. Бакуль В. Н. Справочник по алмазной обработке металлорежущего инструмента – под общ. ред. В.Н. Бакуля – К.: «Техніка», 1971. – 208 с.
10. Пат. на корисну мод. № 83782 Україна, МПК (2013.01) B23B 25/00. Спосіб оцінювання зносостійкості шліфувального інструмента з надтвердих матеріалів із введенням функціональних домішок у робочий шар інструмента / В.І. Лавріненко, О.А. Девицький, Б.В. Ситник, С.А. Кухаренко. – Заявл. 19.04.13; Опубл. 25.09.13, Бюл. № 18.
11. Выбор характеристик рабочего слоя абразивного инструмента из сверхтвердых материалов с учетом электрических явлений, сопровождающих процесс шлифования / В.И. Лавриненко, А.А. Девицкий, О.О. Пасичный, и др. // Инструмент. світ. – 2013. – № 3-4 (59–60). – С. 17–22.

Поступила 10.06.2015

УДК 539.216:621.762

В. В. Ивженко, О. Н. Кайдаш, Н. М. Прокопий, П. П. Иценко, кандидаты технических наук,
Г. Ф. Сарнавская

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

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ СМС-КОМПОЗИТОВ $V_4C-15(VC-TiH_2)$

Установлены кинетические закономерности одноосного горячего прессования СМС-композиатов $V_4C-15(VC-TiH_2)$. Показано, что добавки TiH_2 и VC активируют уплотнение V_4C и улучшают спекание. Изучены особенности образования структуры и ее влияние на физико-механические свойства материала.

Ключевые слова: карбид бора, V_4C , TiH_2 , VC , горячее прессование.

Среди тугоплавких соединений карбид бора выделяется высокой твердостью, износостойкостью, химической инертностью, низким удельным весом, высоким модулем упругости [1; 2]. В этой связи применение керамики на основе карбида бора в качестве термо-, износо-, химически стойких ответственных конструкционных элементов, узлов машин, уплотнительных колец, броневых систем вызывает повышенный интерес. Более широкое использование V_4C -керамики напрямую зависит от ее прочности и трещиностойкости – характеристик, определяемых качеством полученного материала. Предпочтительной технологией получения плотных материалов является горячее или горячее изостатическое прессование. Однако для уплотнения материалов при температуре 1900–2200 °С требуется введение в них легирующих (активирующих) добавок. Механизм активации уплотнения карбида бора добавками заключается либо в образовании жидкой фазы, либо в протекании химических реакций на поверхности частиц карбида бора, ускоряющих поверхностную диффузию. Эффективными добавками могут быть дибориды переходных металлов [3], присутствие которых улучшает спекание, замедляет рост зерен, повышает прочность и трещиностойкость спеченных композиций. Особенности взаимодействия V_4C с бориды переходных металлов IV–VI групп Периодической системы и диаграммы состояния квазибинарных систем изучены С. С. Орданьяном [4]. Общее для этих систем в том, что они описываются эвтектическими диаграммами состояния. Процесс горячего прессования материалов на основе

карбида бора с соединениями титана и ванадия изучали исследователи под руководством М.С. Ковальченко, П.С. Кислого, В.П. Скорохода, С. Йамада [5], О.Н. Григорьева [6], Дж. Сана [7].

Прочностные свойства материалов V_4C-VB_2 изучены мало. В [8] сообщается только о повышении микротвердости до 38 ГПа и, как следствие, износостойкости в 1,5 раза. Для композита $V_4C-11 \text{ об.}\%VB_2$ характерны высокая твердость 25 ГПа, прочность 500 МПа и трещиностойкость $5-6 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ [6].

Система V_4C-TiB_2 изучена лучше. Предел прочности при изгибе материала $V_4C-43TiB_2$ составляет 506 МПа [9], высокопрочной керамики $V_4C-15TiB_2-TiO_2$ – 600 МПа [10], а наиболее высокую прочность (866 МПа) имеют материалы $V_4C-14,5TiO_2-21,5C$ [5] из субмикронных порошков с нанодисперсными добавками. При этом их трещиностойкость низкая – $3,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$. Сведений о V_4C -керамике с легированными, двойными боридами в литературе не приводится.

В настоящее время поиск высокоэффективных активаторов уплотнения V_4C продолжается. Система $V_4C-VC-TiH_2$ изучена мало и, по нашему мнению, перспективна для улучшения спекания и повышения механических свойств V_4C -материалов.

Варьируя параметры 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.

Цель настоящей работы – исследовать закономерности горячего прессования с реакционным спеканием системы $V_4C-15(VC-TiH_2)$ для улучшения технологичности процесса и повышения физико-механических свойств материалов.

Для исследования выбрали порошок карбида бора производства Донецкого завода химреактивов (ДЗХР) (ТУ 6-09-668-76) со сниженным содержанием бора ($B:C = 3:1$) и низким содержанием кислорода до 0,8 мас.%. Размер частиц 0,5–2,0 мкм. В качестве активатора использовали по 15 %¹ гидрида титана TiH_2 (ТУ 10-5-76), карбида ванадия VC (ТУ6-09-03-5-75) или их смесь в соотношении 1:1. Размер частиц составлял 4–10 мкм. Размалывали и смешивали шихту в шаровой мельнице в среде спирта в течение 24 ч.

Горячее прессование осуществляли на прессе с индукционным нагревом, сконструированном в ИСМ НАН Украины, в графитовой пресс-форме. При температуре 2100 °С давление повысили с 0 до 30 МПа за 1 мин, далее за 1 мин повышали температуру до 2200 °С. При горячем прессовании контролировали изменение размера (высоты) прессовки в зависимости от продолжительности выдержки. Определяли плотность и пористость образцов.

Для описания кинетики уплотнения использовали уравнение скоростей топохимических реакций Авраами–Ерофеева, которое применимо также для спекания, если рассматривать уплотнение как реакцию исчезновения пустоты:

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

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 уплотнения.

Подробнее методика описана в [11]. Зависимости уплотнения материалов ($\Delta l/l$) от состава смесей и продолжительности горячего прессования показаны на рис. 1. Для сравнения приведено уплотнение материала из 100% V_4C (кривая 1). Видно, что его уплотнение происходит существенно медленнее, а остаточная пористость V_4C -материала превышает 2%.

¹ Здесь и далее по тексту состав материалов приводится в % (мас.)

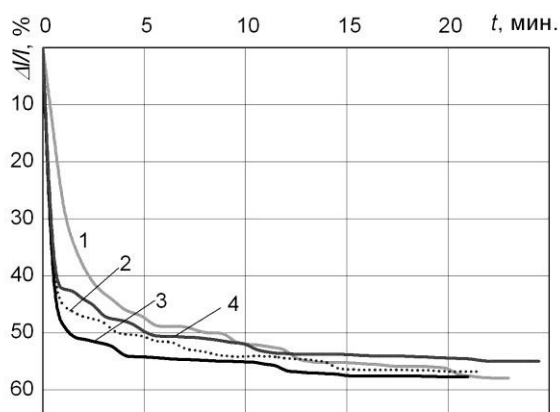


Рис. 1. Зависимости усадки ($\Delta l/l$) от продолжительности (t) горячего прессования при температуре 2200 °С под давлением 30 МПа и состава материалов на основе карбида бора: 1 – B_4C ; 2 – $B_4C-15TiH_2$; 3 – $B_4C-15VC$; 4 – $B_4C-7,5VC-7,5TiH_2$

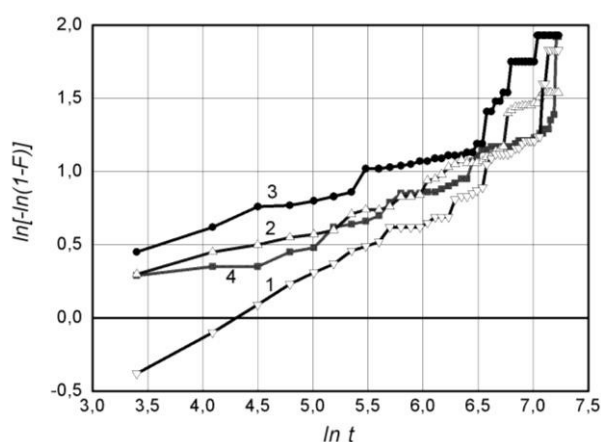


Рис. 2. Зависимости логарифма параметра спекания $\ln[-\ln(1-F)]$ от логарифма времени $\ln t$ для определения кинетических параметров спекания (k) и (n) материалов на основе карбида бора: 1 – B_4C ; 2 – $B_4C-15TiH_2$; 3 – $B_4C-15VC$; 4 – $B_4C-7,5VC-7,5TiH_2$

Для изучения кинетики спекания под давлением построили графики в координатах $\ln[-\ln(1-F)]$ и $\ln t$ (рис. 2). Они представляют собой прямые ломаные линии, для которых характерны разные углы наклона и, соответственно, разные значения кинетических параметров k и n (табл. 1).

Таблица 1. Кинетические константы уплотнения k и n при горячем прессовании В4СДЗХР-материалов (температура 2200 °С, давление 30 МПа)

Состав исходной шихты, мас. %	Первая стадия уплотнения		Вторая стадия уплотнения	
	k	n	k	n
B_4C	0,58	0,5	0,01	2,0
$B_4C-15TiH_2$	1,27	0,3	0,12	0,9
$B_4C-15VC$	1,42	0,3	0,02	1,5
$B_4C-7,5VC-7,5TiH_2$	1,16	0,4	0,05	1,4

Процесс уплотнения можно разделить на две стадии, различающиеся преобладающим механизмом массопереноса. Первая стадия продолжается около 3–4 мин, в течение которых происходит первоначальное ускоренное уплотнение, вторая стадия начинается после 4 мин. изотермической выдержки и сопровождается замедленным уплотнением. При этом в композитах $B_4C-15TiH_2$ и $B_4C-7,5VC-7,5TiH_2$ (соответственно кривые 2 и 4 на рис. 1) уплотнение начинается при более низкой температуре и до начала изотермической выдержки усадка уже составляет 10–15 %, а вторая стадия заканчивается несколько быстрее.

В результате анализа выявили, что на первой стадии уплотнения при введении активирующих добавок кинетическая константа скорости уплотнения k повышается более чем в 2 раза. Можно предположить, что усадка происходит вследствие поворота и перегруппировки зерен путем проскальзывания на уровне точек контакта. На второй стадии константа скорости уплотнения уменьшается на порядок и характеризует стадию замедленного уплотнения. Для составов с VC этот параметр ниже, что свидетельствует о замедлении а уплотнения. И действительно, для таких составов основная усадка к этому моменту уже завершена. Увеличение степени кинетического уравнения n на второй стадии в 3–5 раз указывает на активирование другого контролирующего механизма массопереноса (возможно, поверхностной диффузии).

Полученные материалы относятся к так называемым СМС-композитам (ceramic matrix composites). Реакционное спекание в системе $B_4C-(VC-TiH_2)$ под давлением приводит к образованию структуры, состоящей из зерен карбида бора и межзеренной фазы диборида соответствующего

металла (ванадия и/или титана). Ее присутствие способствует повышению прочности и трещиностойкости композитов при одновременном снижении твердости. Так, включения VB_2 в матрице B_4C , образовавшиеся в результате реакции $VC + B_4C \rightarrow VB_2 + C_{своб}$, приводят к наиболее значительному (на 40%) повышению трещиностойкости до $4,8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ при небольшом повышении прочности и снижении твердости (табл. 2). По нашему мнению, высокая трещиностойкость композита обеспечивается образованием сразу двух фаз диборида ванадия одинаковой структуры с различными периодами решетки, о чем свидетельствует расщепление пиков на дифрактограммах.

Таблица 2. Физико-механические свойства плотных горячепрессованных $B_4C_{ДЗХР}$ -материалов (твердость по Кнупу HKN , предел прочности при изгибе R_{bm} , трещиностойкость K_{Ic})

Состав исходной шихты, % (масс.)	HKN , ГПа	R_{bm} , МПа	K_{Ic} , $\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$
100 B_4C	$24,6 \pm 0,7$	408 ± 32	$3,4 \pm 0,3$
$B_4C-15TiH_2$	$19,9 \pm 1,6$	583 ± 54	$4,1 \pm 0,4$
$B_4C-15VC$	$20,4 \pm 1,1$	419 ± 20	$4,8 \pm 0,3$
$B_4C-7,5VC-7,5TiH_2$	$20,4 \pm 1,7$	563 ± 31	$4,4 \pm 0,3$

Повышение прочности до 583 МПа (на 43%) обеспечивает образование *in situ* диборида титана TiB_2 из гидрида титана TiH_2 в присутствии карбида бора по реакции $TiH_2 + B_4C \rightarrow TiB_2 + C_{своб} + H_2 \uparrow$. Одновременно более чем на 20% повышается трещиностойкость и наиболее значительно (на 19%) снижается твердость. Прочность полученных нами материалов превышает прочность композитов B_4C-TiB_2 на 16% [9]. Влияние размера включений TiB_2 (их увеличение с 0,5 до 2,5 мкм) на повышение трещиностойкости K_{Ic} с 2,8 до $3,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ показано в [5]. В нашем материале размер включений диборида титана больше: 5–10 мкм (см. микроструктуру 1 на рис. 3), поэтому и K_{Ic} повышается до $4,1 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Однако эта величина ниже трещиностойкости $6,0 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ у аналогичных по составу, но более крупнозернистых материалов [12].

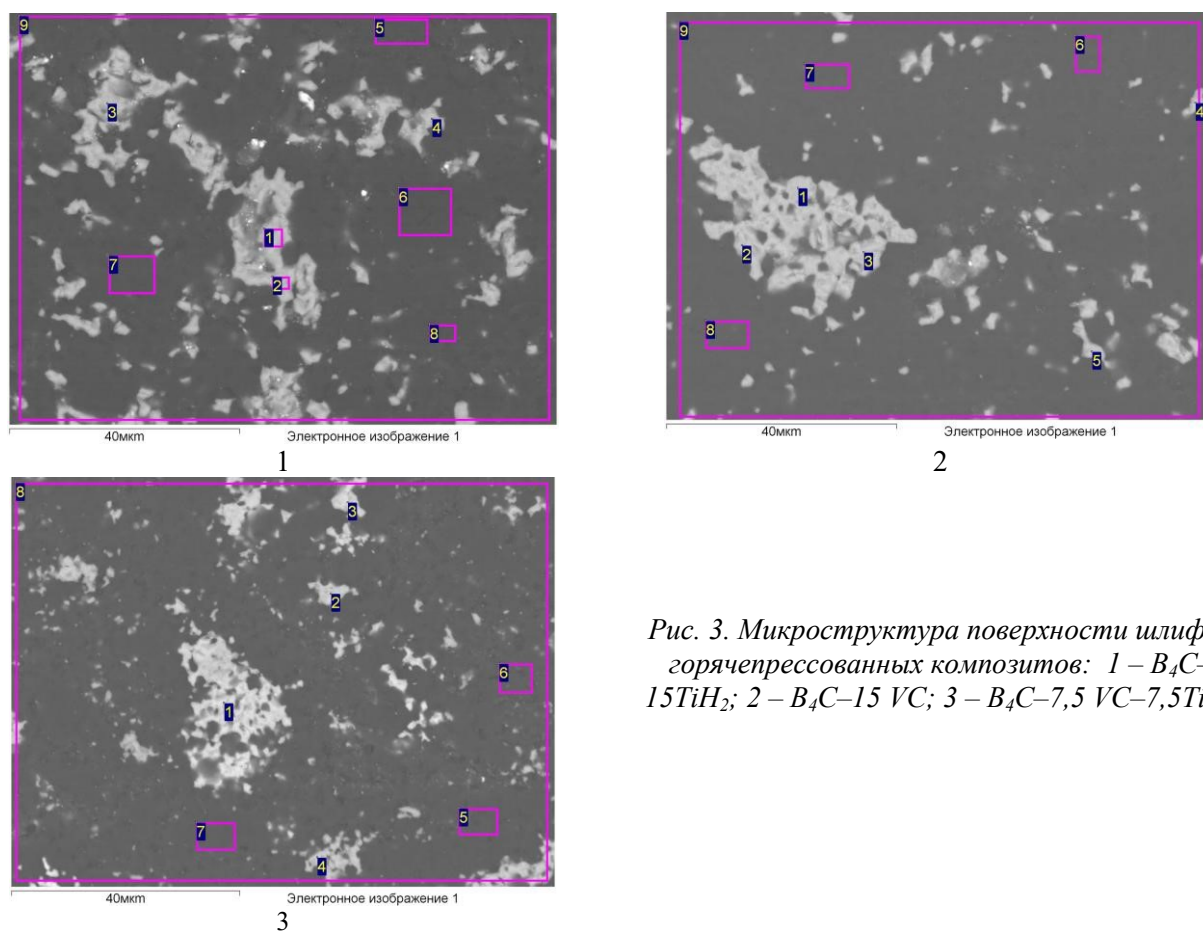


Рис. 3. Микроструктура поверхности шлифов горячепрессованных композитов: 1 – $B_4C-15TiH_2$; 2 – $B_4C-15VC$; 3 – $B_4C-7,5VC-7,5TiH_2$

Оптимальное сочетание повышения прочности (на 38%) и трещиностойкости (на 29%) обеспечивает образование вторичного, очень мелкодисперсного (менее 1 мкм), легированного диборида $(\text{Ti}, \text{V})\text{B}_2$ (микроструктура 3 на рис. 3), образованного вследствие реакции $\text{B}_4\text{C} + \text{VC} + \text{TiH}_2 \rightarrow (\text{Ti}, \text{V})\text{B}_2 + \text{C}_{\text{своб}} + \text{H}_2\uparrow$

VB_2 и TiB_2 – бориды с гексагональной решеткой подобного структурного типа (AlB_2 , С32), близкими периодами решетки и соотношением периодов $c/a \sim 1$. Такие дибориды образуют неограниченные твердые растворы замещения, что подтверждается результатами рентгеновского фазового анализа. Очевидно, что эти *in situ* образованные включения имеют когерентные связи с матрицей карбида бора, как показано в [13] и, следовательно, вносят дополнительный вклад в повышение прочности и трещиностойкости.

Выводы

Установлены кинетические закономерности одноосного горячего прессования с реакционным спеканием материалов системы $\text{B}_4\text{C}-15(\text{VC}-\text{TiH}_2)$. Показано, что добавки TiH_2 и VC активируют уплотнение B_4C и улучшают спекание. Изучены особенности образования структуры СМС-компози́тов и ее влияние на физико-механические свойства материала.

Встановлено кінетичні закономірності одноосного гарячого пресування СМС-композитів $\text{B}_4\text{C}-15(\text{VC}-\text{TiH}_2)$. Показано, що домішки TiH_2 і VC активують ущільнення B_4C і поліпшують спікання. Вивчено особливості утворення структури і її вплив на фізико-механічні властивості матеріалу.

Ключові слова: карбід бору, B_4C , TiH_2 , VC , гаряче пресування.

The kinetic regularity of uniaxial hot pressing of CMC-composites $\text{B}_4\text{C}-15(\text{VC}-\text{TiH}_2)$ has been determined. It is shown that the addition of TiH_2 and VC activated of process of densification B_4C and enhance sintering. The features of structure development and its impact on the physical–mechanical properties of the material have been studied.

Key words: boron carbide, B_4C , TiH_2 , VC , hot pressing.

Литература

1. Thevenot F. Boron carbide – a comprehensive review // J. Europ. Ceram. Soc. – 1990. – N 6. – P. 205–225.
2. Кислый П.С., Кузенкова М.А., Боднарчук Н.И., Грабчук Б.Л. Карбид бора. – К.: Наук. думка, 1988. – 216 с.
3. Goldschmidt H. J. Interstitial Alloys. Chapter 6. Borides. Plenum, N. Y.; Butterworths, London. – 1967 – P. 254–295.
4. Орданьян С.С. О закономерностях взаимодействия в системе $\text{B}_4\text{C}-\text{MeIV}-\text{VIB}_2$ // Огнеупоры. – 1993. – № 5. – С. 15–17.
5. High strength $\text{B}_4\text{C}-\text{TiB}_2$ composites fabricated by reaction hot-pressing / S. Yamada, K. Hirao, Y. Yamauchi, S. Kanzaki // J. Europ. Ceramic Soc. – 2003. – 23. – № 7. – P. 1123–1130.
6. Получение и физико-механические свойства компози́тов $\text{B}_4\text{C} - \text{VB}_2$ / О.Н. Григорьев, В.В.Ковальчук, О.И. Запорожец и др. // Порошковая металлургия. – 2006. – № 1/2. – С. 59–72.
7. Sun J., Liu C., Wang R. Low pressure hot pressing of B_4C matrix ceramic composites improved by Al_2O_3 and TiC additives // Mater. Sci. Eng. – 2009. – A 519. – № 1–2. – P. 27–31.
8. Radev D.D., Zakhariiev Z. Structural and Mechanical Properties of Activated Sintered Boron Carbide-Based Materials // J. Solid State Chemistry. – 1998. – 137, No 1. – P. 1–5.
9. Yue X., Zhao S., Lü P. et al. Synthesis and properties of hot pressed $\text{B}_4\text{C}-\text{TiB}_2$ ceramic composite // Mater. Sci. Eng. – 2010. – A 527. – N 27–28. – P. 7215–7219.
10. Skorokhod V. and Krstic V.D. High strength-high toughness $\text{B}_4\text{C}-\text{TiB}_2$ composites // J. Mater. Sci. Lett. – 2000. – 19. – № 3. – P. 237–239.
11. Получение компози́тов $\text{B}_4\text{C} - \text{TiB}_2$ с повышенной вязкостью разрушения / В.В. Ивченко, О.Н. Кайдаш, Г.Ф. Сарнавская и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. сб. науч. тр. – Киев: ИСМ им. В.Н.Бакуля, НАН Украины, 2010. – Вып.13. – С. 235–239.
12. Особенности формирования структуры и свойств в системе $\text{B}_4\text{C}-\text{TiH}_2$ при реакционном спекании под давлением / В.В. Ивченко, О.Н. Кайдаш, Г.Ф. Сарнавская и др. // Сверхтвердые материалы. – 2011. – № 1. – С. 46–58.
13. Chen M.W., McCauley J.W., LaSalvia J.C., Hemker K.J. Microstructure characterization of commercial hot-pressed boron carbide ceramics // J. Amer. Ceram. Soc. – 2005. – 88, N 7. – P. 1935–1942.

Поступила 07.05.15 г.