

А. В. Коротеев, С. Ю. Саенко, В. А. Котенко, Н. Д. Бега,
Л. М. Удовенко

Технология получения, структурообразование и некоторые свойства композиционной керамики системы $W_2B_5-TiB_2-B_4C$

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины О. Н. Григорьевым)

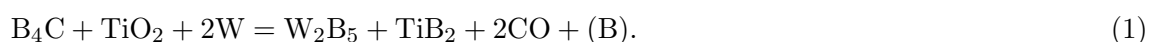
Досліджено властивості, закономірності фазо- та структуроутворення і міцнісні характеристики композиційної кераміки системи $W_2B_5-TiB_2-B_4C$. Показана перспективність технології реакційного гарячого пресування, яка дає можливість замінити до 50% боридів металів у вихідній шихті на більш дешеві шихти, що містять відповідні метали, оксиди і карбід бору. Хімічні реакції при спіканні активують консолідацію кераміки і дозволяють істотно знизити температуру гарячого пресування, що значно здешевлює вартість кінцевих виробів при збереженні їх міцнісних властивостей.

Известна [1, 2] перспективность использования керамики на основе боридов $W_2B_5-TiB_2$ в качестве износостойкого материала. Компоненты данной керамики образуют эвтектическую систему с широкими областями растворимости [1] и это открывает возможности использования процессов консолидации и термообработки материала для эффективного управления его фазовым составом и структурным состоянием. Переход к тройной системе $W_2B_5-TiB_2-B_4C$, также эвтектического типа, позволяет существенно расширить как технологические возможности получения керамики за счет реализации процессов реакционного спекания, так и области ее использования.

В наших ранних работах была продемонстрирована возможность получения широкой гаммы керамических композитов на основе системы $W_2B_5-TiB_2-B_4C$ [3]. Было обнаружено, что особенности структурного состояния этой керамики позволяют даже на крупнозернистых материалах получать уровень прочности при изгибе порядка 1000 МПа, а сама керамика может быть использована в качестве конструкционной ударостойкой, одновременно обеспечивающей защиту в полях ионизирующих излучений, для изготовления контейнеров хранения радиоактивных отходов. Кроме того, в такой керамике увеличение содержания карбида бора позволяет существенно снизить весовые показатели изделий. Тем не менее, до настоящего времени механизмы процессов реакционного горячего прессования и структурообразования тройной керамики исследованы недостаточно.

В настоящей работе на модельных материалах составов (50% (об.) TiB_2 + 50% (об.) W_2B_5) — 0–40% (об.) B_4C выполнено изучение фазового и структурного состояния керамики, полученной как с использованием предварительно синтезированных порошков, так и с использованием в шихтах некоторых оксидов с реализацией режимов реакционного спекания.

Из различных способов синтеза смеси заданных компонентов при горячем прессовании был выбран вариант, основывающийся на прохождении при спекании — горячем прессовании реакции:



В результате данной реакции образуется эквимольная смесь боридов титана и вольфрама с небольшим избытком свободного бора (до 2% (мас.)). Однако в реальных образцах возможен дефицит бора и избыток свободного углерода. Дефицит бора может иметь место из-за образования оксидов бора, а также в результате боротермического восстановления оксида титана:

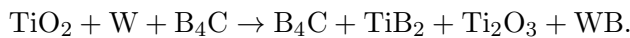


При введении и исходную шихту избытка карбида бора можно изменять состав конечного продукта по линии (50% (об.) W_2B_5 + 50% (об.) TiB_2)- B_4C .

Для изучения структуры и механических свойств материалов, полученных в результате проведения реакции (1) при горячем прессовании изделий, была приготовлена шихта с условным обозначением К4 состава: $\text{W} - 62,2$, $\text{TiO}_2 - 13,2$, $\text{B}_4\text{C} - 23,5$ (% (мас.)), которая соответствует фазовому составу керамики $\text{TiB}_2 - 50$, $\text{W}_2\text{B}_5 - 50$, $\text{B}_4\text{C} - 20$ (% (об.)).

Шихта готовилась путем размолла — смешивания в планетарной мельнице в среде ацетона. Использовались барабаны, изготовленные из карбида бора, и шары из диборида титана. Из приготовленной шихты прессовались образцы $6 \times 6 \times 36$ мм методом горячего прессования в графитовой пресс-форме при температуре 1950°C с выдержкой под давлением 30 мин. Удельное давление прессования составляло 30 МПа. После шлифования алмазным кругом заготовок до размера $3,5 \times 4 \times 36$ мм измеряли плотность материала методом гидростатического взвешивания и определяли прочность на изгиб методом трехточечного изгиба.

Для шихты К4 нагрев проводился до четырех различных температур: 1200, 1450, 1600 и 1800°C . Фрагмент рентгенограммы в части, касающейся анализа образующихся боридов, приведен на рис. 1, а. Установлено, что уже при температуре 1200°C начинается реакция восстановления — борирования:



После нагрева до 1450°C в образцах присутствуют такие соединения: B_4C , TiB_2 , WB . После нагрева до 1600°C и выше в материале присутствуют B_4C , W_2B_5 и TiB_2 , что говорит о прохождении реакции (1), а также небольшие количества свободного углерода. Таким образом, можно сделать вывод о возможности получения керамики данной группы на основе проведения в процессе горячего прессования реакции (1). При этом синтез боридов вольфрама происходит последовательно с переходом от низших боридов к высшим.

Для дальнейшего исследования были приготовлены три различные шихты для получения материала конечного состава К4: шихта 1 — шихта состава $\text{W} - 62,2$, $\text{TiO}_2 - 13,2$, $\text{B}_4\text{C} - 23,5$ (% (мас.)) (К4-100); шихта 2 — приготовлена из исходных компонентов (TiB_2 , W_2B_5 , B_4C) (К4-0); шихта 3 — смесь шихт 1 и 2, обеспечивающая получение при горячем прессовании 50% объема материала по реакции (1) и 50% объема материала из исходных компонентов (К4-50). Температура горячего прессования была увеличена до $1900\text{--}2000^\circ\text{C}$.

Как видно из рис. 1, б, горячее прессование при $T = 2000^\circ\text{C}$ приводит к получению керамики $\text{TiB}_2\text{--W}_2\text{B}_5\text{--B}_4\text{C}$ при различных вариантах шихт. При этом в керамике, полученной с участием процессов реакционного спекания, также фиксируются небольшие количества свободного углерода. Сдвиг положений линий боридов относительно типичных из базы PDF-2 указывает на образование твердых растворов в соответствии с диаграммой состояния данной системы.

Результаты измерения плотности указывают на значительную кажущуюся пористость керамики (до 5–10%). Это обусловлено следующими причинами. Во-первых, свободный бор,

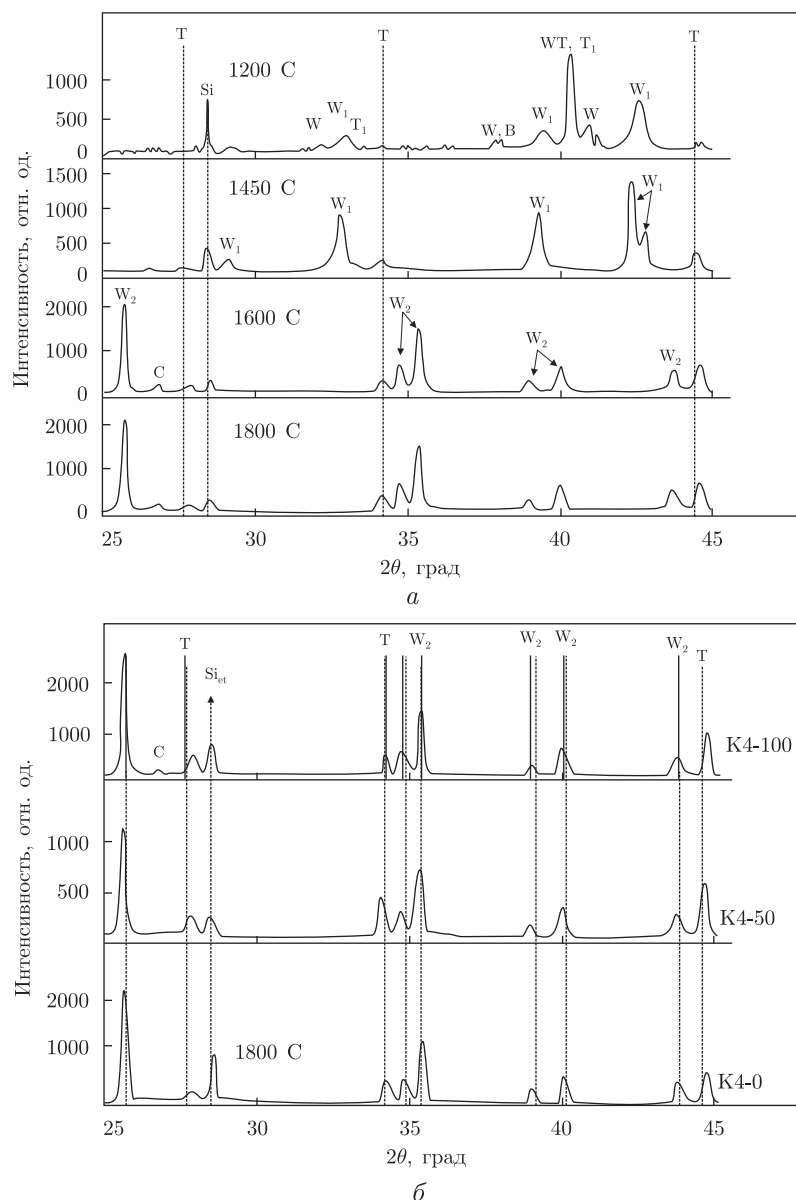


Рис. 1. Рентгенограммы керамики состава К4: *a* — для интервала температур 1200–1800 °С; *б* — $T_{TP} = 2000$ °С с различными вариантами подготовки исходных шихт. Обозначения: Т — TiB_2 ; T_1 — Ti_2O_3 ; В — B_4C ; W — W_2B ; W_1 — WB ; W_2 — W_2B_5 ; WT — Ti_xW_{1-x} ; C — свободный углерод; Si — Si_{et}

возникающий в результате реакции (1), частично или полностью взаимодействует с атмосферой (CO) в индукторе горячего прессования, образуя вторичный карбид бора, что меняет фактический состав материала и уменьшает его плотность. Это подтверждается тем, что разница в теоретической и экспериментальной плотности уменьшается по мере увеличения содержания карбида бора в материале. Кроме того, рентгенографические данные указывают на формирование линии с $d = 0,3327$ нм ($2\theta = 26,77^\circ$), которая связана с появлением в системе свободного углерода с низкой, по отношению к другим компонентам, плотностью. При этом выявляемая микроскопически остаточная пористость образцов, по-

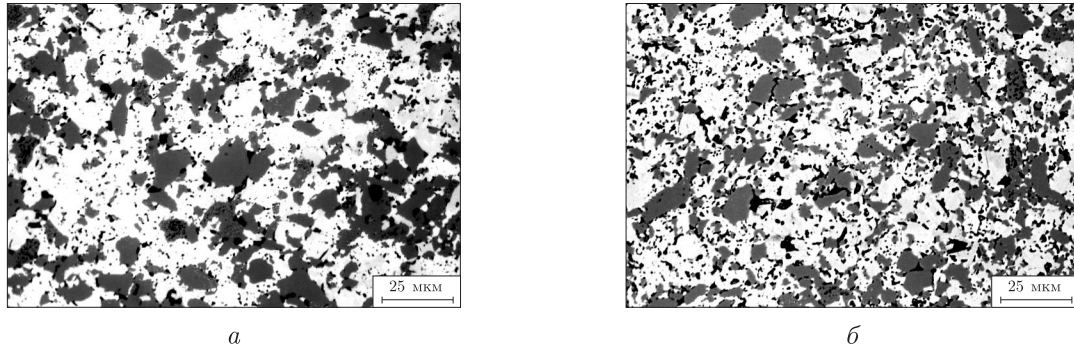


Рис. 2. Оптические микрофотографии структур горячепрессованной керамики системы $W_2B_5-TiB_2-B_4C$: *а* — для образцов состава $TiB_2 - 50, W_2B_5 - 50, B_4C - 40$ ((%), об); *б* — для образцов состава К4-50, полученных при $1900\text{ }^\circ\text{C}$

лученных при относительно низкой температуре горячего прессования ($1800\text{ }^\circ\text{C}$), не превышала уровня 5–6%. Микроструктура полученной керамики представлена на рис. 2, *а*, где светлые участки (два оттенка) соответствуют боридам титана и вольфрама, темно-серые — зернам карбида бора и черные — порам и включениям свободного углерода. Размер зерен карбида бора и конгломератов боридов титана и циркония достигает 25 мкм. На рис. 2, *б* представлена типичная микроструктура керамики, полученной при температуре $1900\text{ }^\circ\text{C}$. В целом структура данной серии керамики идентична получаемой методом реакционного спекания. Наблюдается некоторое измельчение структуры композита с размером зерна порядка 10 мкм у образцов, полученных горячим прессованием конечных продуктов (боридов титана и вольфрама и карбида бора). Повышение температуры горячего прессования сопровождалось также снижением пористости до уровня 3–5%, наблюдаемой металлографически.

Значительный размер зерен и пористость приводят к умеренному уровню механических свойств. Результаты измерений твердости в широком диапазоне нагрузок на индентер, а также их прочности при изгибе приведены на рис. 3.

Увеличение содержания B_4C в исходной шихте сопровождается незначительным увеличением твердости полученных композитов при малых нагрузках на индентер. При этом наибольшую твердость имеют образцы, которые содержат до 40% (об.) B_4C (20–25 ГПа). С увеличением нагрузки на индентер твердость всех образцов уменьшается вследствие увеличения размера области разрушения в области отпечатков, а при содержании карбида бора порядка 30% (об.) “охрупчивание” материала приводит к формированию минимума твердости. Аналогичное снижение прочности керамики наблюдается и при испытаниях на изгиб. В соответствии с результатами [3] такое снижение прочностных характеристик в гетерофазной керамике при умеренных количествах карбида бора рассматриваемой системы объясняется влиянием на сопротивление разрушению межфазных термических напряжений. Особенности микроструктуры керамики, также отсутствие рентгенографически выявляемого свободного углерода в материале, полученном прямым горячим прессованием смеси конечных порошков, предопределили наибольшую прочность керамики К4-0 (табл. 1).

При обеих температурах горячего прессования с переходом от реакционного спекания к прямому спеканию порошков конечных фаз прочность увеличивается, достигая относительно высоких значений 770–780 МПа даже при большом размере зерна 10–20 мкм. При $T_{гп} = 2000\text{ }^\circ\text{C}$ замена 50% шихты на реакционно-спекающиеся компоненты (с существ-

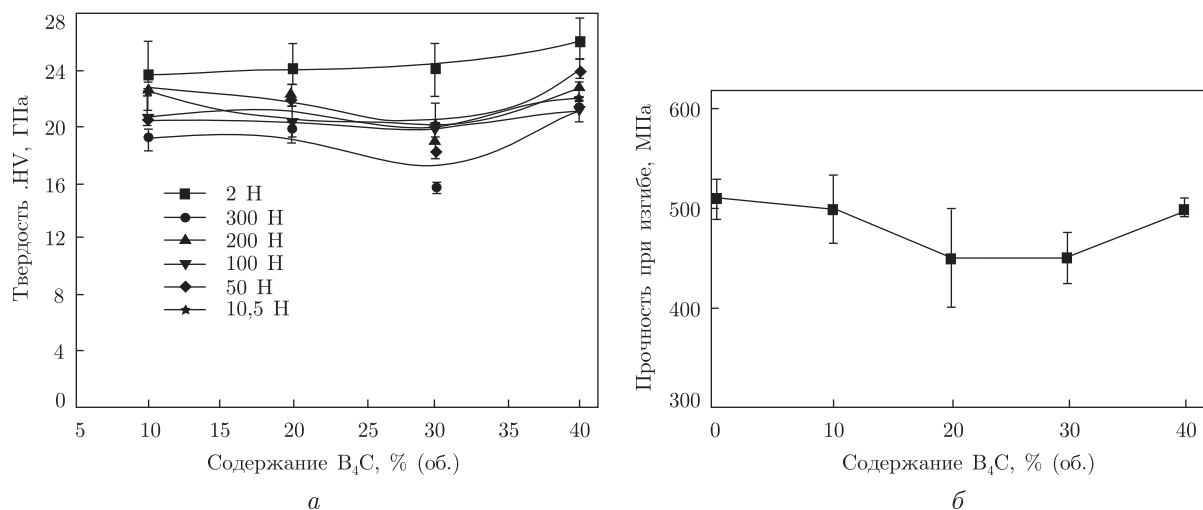


Рис. 3. Некоторые механические свойства керамики системы (50% (об.) $W_2B_5 + 50\%$ (об.) TiB_2)– B_4C в зависимости от содержания B_4C : а – твердость образцов при различной нагрузке на индентор; б – прочность образцов при изгибе

венным удешевлением стоимости) сопровождается пренебрежимо малым падением прочности. Для рассматриваемых композитов являются интересными противоположные по направленности температурные изменения коэффициента вариации прочности, который определяется структурной неоднородностью материала. В реакционно-спекаемой керамике (К4–100), в которой химические реакции активируют горячее прессование, значение коэффициента вариации минимально при $T_{гп} = 1900$ °С, которая видимо близка к оптимальной и еще не вызывает увеличения структурной неоднородности. В керамике, спекаемой из порошков конечных компонентов, дополнительная, обусловленная химическими реакциями активация спекания отсутствует, температура горячего прессования, обеспечивающая получение плотного структурно-однородного материала, оказывается повышенной, по крайней мере, до 2000 °С.

Таким образом, результаты исследования закономерностей структуро- и фазообразования керамики системы W_2B_5 – TiB_2 – B_4C в процессе реакционного горячего прессования показывают, что керамика при ее получении спеканием порошков соответствующих тугоплавких соединений имеет высокие прочностные свойства (780 МПа) даже при относительно высоком размере зерна 10–20 мкм. Однако спекание таких порошков требует температур горячего прессования порядка 2000 °С. Переход к реакционному горячему прессованию с заменой до 50% (об.) порошков боридов на более дешевые компоненты шихты позволяет снизить температуру горячего прессования при незначительной потере прочностных свойств.

Таблица 1. Прочность при изгибе ($\sigma_{изг. средн}$) и коэффициент вариации прочности (в скобках) керамики К4

Прочность	Температура горячего прессования, °С	Шихта		
		К4-100	К4-50	К4-0
$\sigma_{изг. средн}$, МПа	1900	350 (6)	465 (10)	600 (12)
(коэффициент вариации, %)	2000	600 (25)	770 (7)	780 (3)

1. Серебрякова Т. И., Неронов В. А., Пешев П. Д. Высокотемпературные бориды. – Москва: Металлургия, 1991. – 368 с.
2. Телле Р., Фендлер Е., Петцов Г. Квазитройная система $TiB_2-W_2B_5-CrB_2$ и ее возможности в эволюции керамических твердых материалов // Порошк. металлургия. – 1993. – № 3. – С. 58–69.
3. Григорьев О. Н., Прилуцкий Э. В., Трунова Е. Г., Козак И. В. Структура и свойства керамики на основе боридов вольфрама, титана и карбида бора // Там же. – 2002. – № 3/4. – С. 65–70.

Институт проблем материаловедения
им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев
ННЦ “Харьковский физико-технический институт”

Поступило в редакцию 20.08.2010

A. V. Koroteev, S. Yu. Sayenko, V. A. Kotenko, N. D. Bega, L. M. Udovenko

Production technology, structure formation, and some properties of composite ceramics of the $W_2B_5-TiB_2-B_4C$ system

We investigated the properties, regularities of the phase- and structure-formations and the strength characteristics of composite ceramics of the $W_2B_5-TiB_2-B_4C$ system. The promising technology of the reaction hot-pressing with the possibility of replacing up to 50% of metal borides in the starting material by a cheap blend containing the appropriate metals, oxides, and boron carbide. Chemical reactions during the sintering of ceramics activate the consolidation and can significantly lower the temperature of hot pressing, which decreases the cost of finished products while maintaining their strength properties.