

Е. Р. Ферхатли*, А. В. Ковальська, Ю. І. Богомол

Національний технічний університет України

”Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”,

м. Київ, Україна

*elmiabdulla@gmail.com

Мікроструктура та мікромеханічні властивості спрямовано закристалізованих композитів системи $V_4C-(Ti_xZr_{1-x})B_2$

Методом безтигельної зонної плавки отримано композити системи $V_4C-(Ti_xZr_{1-x})B_2$, структура яких є матрицею з карбїду бору, в якій рівномірно розподілені включення твердого розчину $(Ti_xZr_{1-x})B_2$. Проведено рентгенофазовий аналіз отриманих композитів, який показав наявність у їхніх складах наступних фаз: V_4C , TiB_2 , ZrB_2 , $(TiZr)B_4$ і $(Ti_{0,39}Zr_{0,61})B_2$. Виявлено вплив концентрації ZrB_2 в композитах системи $V_4C-(Ti_xZr_{1-x})B_2$ на структурно-геометричні та механічні характеристики.

Ключові слова: карбїд бору, спрямовано затверділа евтектика, твердий розчин, евтектичні композити, композит, мікротвердість, в'язкість руйнування.

ВСТУП

Науково-технічний прогрес в різних галузях промисловості вимагає створення нових матеріалів, здатних зберігати свою працездатність в умовах високих силових і теплових навантажень. На жаль, можливості міцності і термостабільності металів та їхніх сплавів у більшості з них вичерпано. Тому з другої половини двадцятого століття безкиснева кераміка викликає все більший інтерес як матеріал, що використовують в екстремальних умовах експлуатації: за екстремальних температур, у хімічно агресивних середовищах, за швидкого нагріву/охолодження.

До монолітного карбїду бору (V_4C) прикуто увагу науковців у різних галузях завдяки поєднанню унікальних властивостей, таких як надзвичайно висока (28–37 ГПа) твердість та низька ($2,52 \text{ г/см}^3$) щільність, висока (2450 °C) температура плавлення, висока температурна стабільність, хороша хімічна стійкість, високий (448 ГПа) модуль пружності, низька теплопровідність [1–4]. Завдяки унікальній комбінації цих властивостей V_4C є придатним матеріалом для багатьох застосувань, наприклад, як абразивний матеріал, різальний інструмент, насадки для перекачування суспензій насосом, броня для захисту особового складу та військових транспортних засобів, поглиначі нейтронів у ядерній промисловості, бор-нейтронзахватна терапія для лікування раку, біосенсори, паливні елементи та, останнім часом, високотемпературні термоелектричні пристрої [5–9].

Однак кераміка з карбїду бору має основний недолік – низьку в'язкість руйнування [10]. Існують різні методи зміцнення такої кераміки, і одним з найефективніших методів є армування волокнами за рахунок спрямованої

кристалізації [11]. Оскільки на властивості композитів сильно впливає спрямованість структури, важливо виготовляти композити з добре контролюваною текстурою. Спрямована кристалізація є придатним методом для цього, особливо для евтектичних композитів [12, 13]. Проведено багато досліджень евтектичних композитів систем $V_4C-Me^{IV-VI}B_2$ [10–19], які показали, що армування V_4C включеннями диборидів є ефективним методом покращення механічних властивостей [10].

Відомо, що наразі високоентропійні сплави (ВЕС) з диборидами металів викликають великий інтерес у матеріалознавців [20, 21], оскільки вони є перспективними кандидатами для застосування за надвисоких температур (в ядерних реакторах, реактивних двигунах, гіперзвукових апаратах тощо) та у середовищах, де необхідна висока твердість (наприклад, для ріжучого інструмента). Це новий клас матеріалів, який відноситься до ультрависокотемпературної кераміки (УВТК), температура плавлення якої > 3000 °С, з високими твердістю і модулем пружності, стійкістю до теплових ударів та хімічного впливу [22]. Недавні дослідження демонструють чудову зносостійкість і міцність ВЕСів, особливо виняткові високотемпературні властивості [23]. За високих температур ВЕСи є термодинамічно більш стабільними. Високоентропійна боридна кераміка має надвисокі температури плавлення, а також відмінну теплопровідність і електричну провідність, твердість, стійкість до зношування і окислення [24]. Так, наприклад, електрична провідність для тугоплавких диборидів цирконію (ZrB_2) та гафнію (HfB_2) складає $1,0 \cdot 10^7$ і $9,1 \cdot 10^6$ см/м відповідно, а теплопровідність – 60 і 104 Вт·(м·К) $^{-1}$ відповідно [25, 26]. В [27] наведено значення електро- і теплопровідності для ZrB_2 , які складають 10^7 см/м і 130 Вт·(м·К) $^{-1}$ відповідно. В [22] приведено значення та детальний аналіз теплопровідності чистих ZrB_2 і HfB_2 , а також їхніх сполук та двофазних композитів на їх основі в залежності від чистоти вихідних компонентів, розміру зерен, пористості, методу обробки. Отже, боридні ВЕСи мають великий потенціал застосування в конструкціях в екстремальних умовах.

Крім того, високоентропійна боридна кераміка на основі диборидів перехідних металів, яка є їхнім твердим розчином, має кращі механічні властивості та термічну стабільність ніж індивідуальні дибориди [28, 29]. Тому метою даної роботи було отримання нових спрямовано армованих композиційних матеріалів системи $V_4C-(Ti_xZr_{1-x})B_2$, структура яких є матрицею з карбиду бору, армовану включеннями з твердого розчину диборидів титану (TiB_2) та цирконію (ZrB_2). Подібний підхід використовували в [30] для системи $LaB_6-(Ti_xZr_{1-x})B_2$. Композити $V_4C-(Ti_xZr_{1-x})B_2$ отримували методом безтигельної зонної плавки неспечених порошкових пресовок. Також було досліджено їхню мікроструктуру і мікромеханічні властивості.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

В якості вихідних матеріалів використовували промислові порошки V_4C , TiB_2 та ZrB_2 виробництва Донецького заводу хімреактивів чистотою 98 % (за масою) та середнім розміром частинок 1–5 мкм. Суміші порошоків розраховували з умови, що евтектичний композит системи V_4C-TiB_2 містить 23 % (за об'ємом) TiB_2 [31]. До суміші порошоків в якості пластифікатору додавали 2,5 %-ний водний розчин полівінілового спирту. Змішування проводили десятикратним протиранням через сито з розміром комірки 50 мкм. Було отримано суміші порошоків: $V_4C-23TiB_2$, $V_4C-23(80TiB_2 + 20ZrB_2)$, $V_4C-23(60TiB_2 + 40ZrB_2)$, $V_4C-23(40TiB_2 + 60ZrB_2)$, $V_4C-23(20TiB_2 + 80ZrB_2)$,

$\text{V}_4\text{C}-23\text{ZrB}_2$.¹ Стрижні діаметром 10 мм і довжиною 145 мм отримували пресуванням порошкової суміші на гідравлічному пресі за тиску пресування 100 МПа, після чого було проведено сушку у вакуумній шафі протягом 12 г за температури 100 °С для видалення вологи та полімеризації пластифікатору. Композити визначених складів було одержано методом безтигельної зонної плавки неспечених порошкових пресовок [10, 11] в установці Кристал-206 з індукційним нагрівачем в середовищі гелію за тиску 1 атм і за швидкості кристалізації 3 мм/хв.

Мікроструктуру одержаних композитів вивчали за допомогою растрового електронного мікроскопа SELMI PEM 106И. Рентгенофазовий аналіз проводили на установці Rigaku Ultima IV з використанням $\text{CuK}\alpha$ випромінювання. Мікромеханічні дослідження проводили на мікротвердомірі MНV-1000 за навантаження 9,8 Н.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Дослідження мікроструктури спрямовано закристалізованих композитів системи $\text{V}_4\text{C}-(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{B}_2$ в усьому інтервалі концентрацій показали, що вони складаються з матриці з карбіду бору, якій відповідає темна фаза, армованої пластинчастими включеннями з твердого розчину $(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{B}_2$ – світла фаза (рис. 1). На зображеннях мікроструктур спостерігали формування включень твердих розчинів зі змінною товщиною. Варто зазначити, що зі збільшенням вмісту ZrB_2 в композиті розмір включень та відстань між ними стають більшими, а їх розподіл в матриці – більш рівномірним.

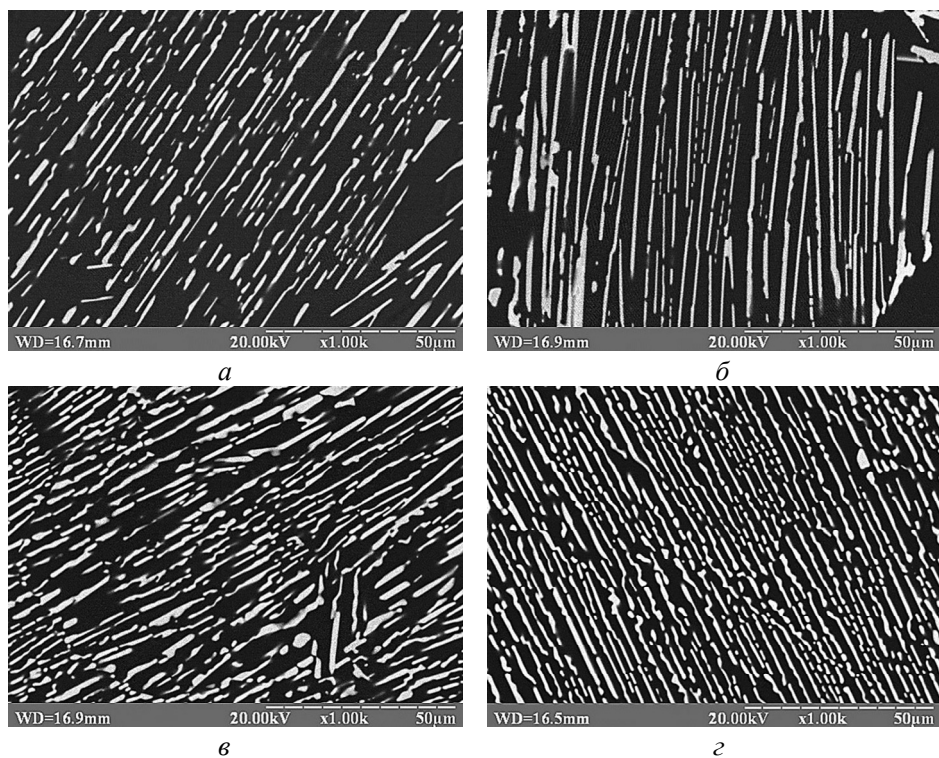


Рис. 1. Мікроструктура композитів системи $\text{V}_4\text{C}-(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{B}_2$ в поперечних по відношенню до напрямку вирощування перерізах: $\text{V}_4\text{C}-(\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{1-0,8})\text{B}_2$ (а), $\text{V}_4\text{C}-(\text{Ti}_{0,6}\text{Zr}_{1-0,6})\text{B}_2$ (б), $\text{V}_4\text{C}-(\text{Ti}_{0,4}\text{Zr}_{1-0,4})\text{B}_2$ (в), $\text{V}_4\text{C}-(\text{Ti}_{0,2}\text{Zr}_{1-0,2})\text{B}_2$ (г).

¹ Тут і далі склад сумішей і композитів наведено в % (за об'ємом).

Як видно на рис. 2, *a*, у разі збільшення в композиті вмісту ZrB_2 середній розмір включень твердого розчину $(Ti_xZr_{1-x})B_2$ збільшується. Така поведінка задовільно співпадає з даними, отриманими в [32] для евтектичних композитів систем V_4C-TiB_2 і V_4C-ZrB_2 . Збільшення діаметра волокон по мірі зростання концентрації ZrB_2 в композиті може бути пов'язано з процесами перерозподілу на границі кристал-розплав. Згідно з теорією кристалізації евтектичних композитів, перед фронтом кристалізації в розплаві формуються ділянки з підвищеною концентрацією перехідного металу та вуглецю. Ділянка розплаву, збагачена перехідним металом, формується перед ділянкою матричної карбідборної фази фронту кристалізації, тоді як ділянка, збагачена вуглецем, утворюється перед диборидною складовою фронту кристалізації. Зменшення концентрації титану приводить до зменшення дифузійного потоку із області розплаву з карбідборної ділянки фронту кристалізації до ділянки фронту кристалізації з диборидною фазою. Залежність відстані між волокнами змінюється аналогічно (див. рис. 2, *б*).

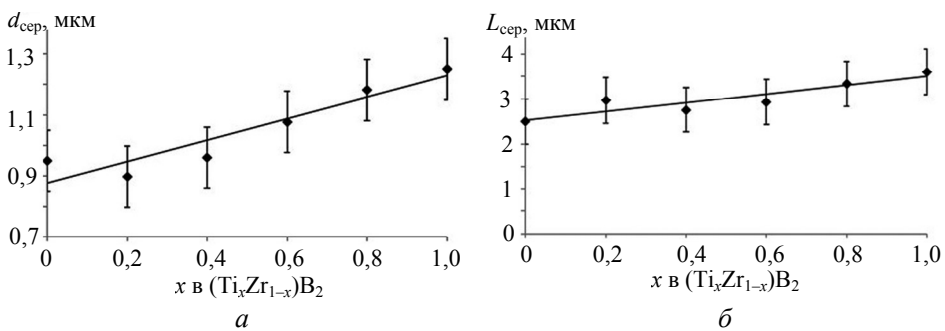


Рис. 2. Середній розмір (*a*) та відстань між волокнами (*б*) диборидних включень у композиті $V_4C-(Ti_xZr_{1-x})B_2$.

Рентгенофазовий аналіз спрямовано закристалізованих композитів системи $V_4C-(Ti_xZr_{1-x})B_2$ (рис. 3) показав наявність у їхніх складах наступних фаз: V_4C , TiB_2 , ZrB_2 , $(TiZr)V_4$ і $(Ti_{0,39}Zr_{0,61})B_2$. Фази, присутні в композиті $V_4C-23(80TiB_2 + 20ZrB_2)$ було ідентифіковано як V_4C і TiB_2 . У композиті складу $V_4C-23(60TiB_2 + 40ZrB_2)$ також наявні фази V_4C і TiB_2 , проте вже присутня фаза твердого розчину $(TiZr)V_4$. У композиті $V_4C-23(40TiB_2 + 60ZrB_2)$ виявлені фази V_4C , $(TiZr)V_4$ та $(Ti_{0,39}Zr_{0,61})B_2$, а в композиті складу $V_4C-23(20TiB_2 + 80ZrB_2)$ наявні тільки дві фази – V_4C і $(Ti_{0,39}Zr_{0,61})B_2$.

Як видно з дифрактограми (див. рис. 3), у спрямовано закристалізованих зразках складів $V_4C-23(60TiB_2 + 40ZrB_2)$, $V_4C-23(40TiB_2 + 60ZrB_2)$ та $V_4C-23(20TiB_2 + 80ZrB_2)$ відбувається утворення твердих розчинів боридів титану та цирконію, які ідентифікуються у вигляді фаз $(TiZr)V_4$ та $(Ti_{0,39}Zr_{0,61})B_2$. Відповідні зміни у міжплощинних відстанях фазових складових можна спостерігати на рис. 4. Встановлено, що періоди решітки a і c для матричної фази карбиду бору зменшуються, а для армуючої фази збільшуються, що також може свідчити про формування твердих розчинів під час спрямованої кристалізації композитів системи $V_4C-(Ti_xZr_{1-x})B_2$.

Експериментальні дослідження мікромеханічних властивостей показали, що твердість за Віккерсом HV та тріщиностійкість K_{Ic} композитів $V_4C-(Ti_xZr_{1-x})B_2$ (рис. 5) зменшуються зі збільшенням концентрації ZrB_2 в армуючій фазі відповідно від 37 до 30 ГПа та від 5,3 до 4,5 МПа·м^{1/2} за навантаження на індентор 9,81 Н, що задовільно узгоджується з результатами [30, 32]. Це можна поясни-

ти збільшенням розмірів структурних складових (див. рис. 2) та, як наслідок, наявністю меншої кількості міжфазних поверхонь, які стають перепонами для розповсюдження тріщин і сприяють їх відхиленню або зупинці, що є характерним для спрямовано армованих керамічних евтектик [33, 34].

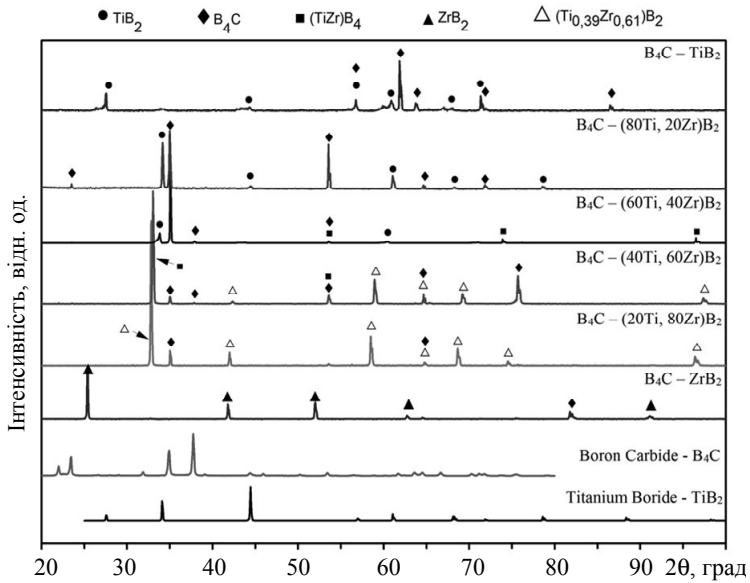


Рис. 3. Дифрактограми спрямовано закристалізованих композитів системи $B_4C-(Ti_xZr_{1-x})B_2$ та однокомпонентних порошків B_4C і TiB_2 .

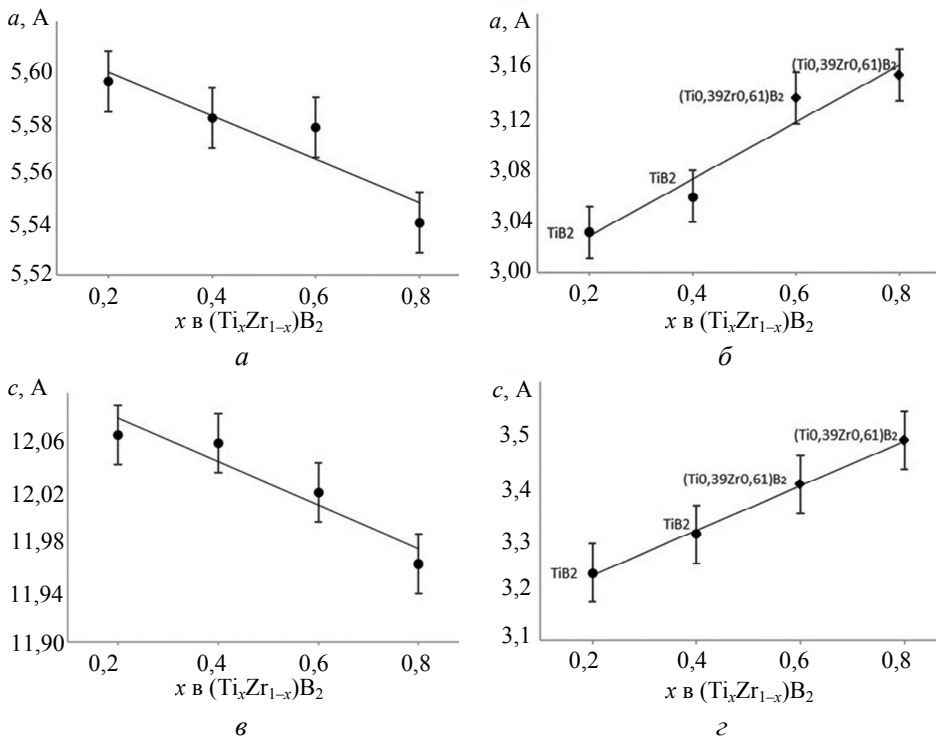


Рис. 4. Залежність періодів решітки a (a , b) і c (c , d) у матричній (a , c) та армуючій (b , d) фазах спрямовано закристалізованих композитів $B_4C-(Ti_xZr_{1-x})B_2$ від x .

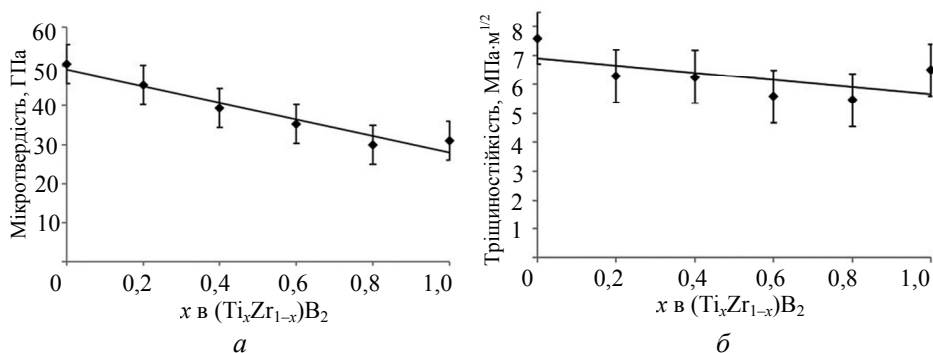


Рис. 5. Мікромеханічні характеристики композитів системи $B_4C-(Ti_xZr_{1-x})B_2$: а – мікротвердість; б – тріщиностійкість.

ВИСНОВОК

Дослідженнями мікроструктури та фазового складу композитів, отриманих методом безтигельної зонної плавки неспечених порошкових пресовок з вихідних порошків складів $B_4C-23(80TiB_2+20ZrB_2)$, $B_4C-23(60TiB_2+40ZrB_2)$, $B_4C-23(40TiB_2+60ZrB_2)$, $B_4C-23(20TiB_2+80ZrB_2)$, встановлено наявність у них твердих розчинів $(TiZr)B_4$ і $(Ti_{0,39}Zr_{0,61})B_2$.

Показано, що концентрація ZrB_2 в твердому розчині $(Ti_xZr_{1-x})B_2$ впливає на структурно-геометричні та мікромеханічні характеристики спрямовано закристилізованих композитів системи $B_4C-(Ti_xZr_{1-x})B_2$. У разі збільшення концентрації ZrB_2 в досліджуваних композитах знижуються твердість і тріщиностійкість, що задовільно узгоджується зі збільшенням розмірів структурних складових.

ФІНАНСУВАННЯ

Робота виконана за підтримки Національного фонду досліджень України (проект № 2020.02/0108).

E. R. Ferkhatly, A. V. Kovalska, Yu. I. Bogomol
National Technical University of Ukraine
“Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Kyiv, Ukraine
Microstructure and micromechanical properties of directionally
crystallized composites of the $B_4C-(Ti_xZr_{1-x})B_2$ system

Directionally solidified $B_4C-(Ti_xZr_{1-x})B_2$ composites were prepared by a floating zone method. The structure of the obtained composites is a boron carbide matrix in which inclusions of the solid solution $(Ti_xZr_{1-x})B_2$ are uniformly distributed. An X-ray phase analysis of the obtained composites was carried out, which showed the presence of the following phases in the alloys: B_4C , TiB_2 , ZrB_2 , $(TiZr)B_4$, and $(Ti_{0,39}Zr_{0,61})B_2$. The influence of the concentration of ZrB_2 in the composites of the $B_4C-(Ti_xZr_{1-x})B_2$ system on the structural-geometric and mechanical characteristics has been revealed.

Keywords: boron carbide, directionally solidified eutectic, solid solution, eutectic alloys, composite, microhardness, fracture toughness.

1. Кислый П.С., Кузенкова М.А., Боднарук Н.И., Грабчук Б.Л. Карбид бора. Киев: Наук. думка, 1988. 216 с.
2. Thevenot F. Boron carbide – a comprehensive review. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1990. Vol. 6, no. 4. P. 205–225.

3. Suri A.K., Subramanian C., Sonber J.K., Murthy T.S.R.C. Synthesis and consolidation of boron carbide: a review. *Int. Mater. Rev.* 2010. Vol. 55. P. 4–40.
4. Andrievski R.A. Micro- and nanosized boron carbide: synthesis, structure, and properties, *Russ. Chem. Rev.* 2012. Vol. 81. P. 549–559.
5. Natan B., Netzer D.W. Boron carbide combustion in solid-fuel ramjets using bypass air. Part I: Experimental investigation. *Propell., Explos., Pyrot.* 1996. Vol. 21, no. 5. P. 289–294.
6. Wood C. Materials for thermoelectric energy conversion. *Rep. Prog. Phys.* 1996. Vol. 21, no. 6. P. 289–294.
7. Iwagami T., Ishikawa Y., Koshizaki N., Yamamoto N., Tanaka H., Masunaga S., Sakurai Y., Kato I., Iwai S., Suzuki M., Yura Y. Boron carbide particle as a boron compound for boron neutron capture therapy. *J. Nucl. Med. Radiat. Ther.* 2014. Vol. 177. P. 1–5.
8. Singh P., Singh B., Kumar M., Kumar A. One step reduction of boric acid to boron carbide nanoparticles. *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40, no. 9. P. 15331–15334.
9. Matsumoto A., Goto T., Kawakami A. Slip casting and pressureless sintering of boron carbide and its application to the nuclear field. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2004. Vol. 112, no. 5. P. S399–S402.
10. Bogomol I., Badica P., Shen Y., Nishimura T., Loboda P., Vasylykiv O. Room and high temperature toughening in directionally solidified B_4C - TiB_2 eutectic composites by Si doping. *J. Alloys Compd.* 2013. Vol. 570. P. 94–99.
11. Bogomol I., Nishimura T., Vasylykiv O., Sakka Y., Loboda P. Microstructure and high-temperature strength of B_4C - TiB_2 composite prepared by a crucibleless zone melting method. *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 485, nos. 1–2. P. 677–681.
12. Bogomol I., Nishimura T., Vasylykiv O., Sakka Y., Loboda P. High-temperature strength of directionally solidified B_4C - ZrB_2 Composite. *World J. Eng.* 2010. Vol. 7, no. 2. P. 314–320.
13. Akashi T., Gunjishima I., Goto T. Characterization of directionally solidified B_4C - TiB_2 and B_4C - SiC eutectic composites prepared by floating-zone method. *Key Eng. Mater.* 2003. Vol. 247. P. 209–212.
14. Demirskiy D., Sakka Y. In situ fabrication of B_4C - NbB_2 eutectic composites by spark-plasma sintering. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2014. Vol. 97, no. 8. P. 2376–2378.
15. Demirskiy D., Sakka Y., Vasylykiv O. Consolidation of B_4C - TiB_2 eutectic ceramics composites by spark plasma sintering. *J. Asian Ceram. Soc.* 2015. Vol. 3, no. 4. P. 369–372.
16. Demirskiy D., Sakka Y., Vasylykiv O. Consolidation of B_4C - VB_2 eutectic ceramics by spark plasma sintering. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2015. Vol. 123, no. 1443. P. 1051–1054.
17. Ordan'yan S.S., Dmitriev A.I., Bizhev K.T., Stepanenko E.K. Interaction in B_4C - $Me^V B_2$ systems. *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 1987. Vol. 26. P. 834–836.
18. Gunjishima I., Akashi T., Goto T. Characterization of directionally solidified B_4C - TiB_2 composites prepared by a floating zone method. *Mater. Transact.* 2002. Vol. 43, no. 4. P. 712–720.
19. Mestvirishvili, Z., Bairamashvili, I., Kvatchadze, V., and Rekhviashvili, N., Thermal and mechanical properties of B_4C - ZrB_2 ceramic composite. *J. Mater. Sci. Eng.* 2015. Vol. 5, nos. 9–10. P. 385–393.
20. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Ping L.Zh. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Prog. Mater. Sci.* 2014. Vol. 61. P. 1–93.
21. Barbarossa S., Orrù R., Cannillo V., Iacomini A., Garroni S., Murgia M., Cao G. Fabrication and characterization of quinary high entropy-ultra-high temperature diborides. *Ceramics.* 2021. Vol. 4, no. 2. P. 108–120.
22. Fahrenheit W.G., Wuchina E.J., Lee W.E., Zhou Y. Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environment applications. *Am. Ceram. Soc.* 2014. 682 p.
23. Pouliou A., Georgatis E., Lekatou A., Karantzalis A. Microstructure and wear behavior of a refractory high entropy alloy. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2016. Vol. 57. P. 50–63.
24. Gild J., Zhang Y., Harrington T., Jiang S., Hu T., Quinn M.C., Mellor W.M., Zhou N., Vecchio K., Luo J. High-entropy metal diborides: a new class of high-entropy materials and a new type of ultrahigh temperature ceramics. *Scientific Reports.* 2016. Vol. 6, no 1. art. 37946.
25. Fahrenheit W.G., Hilmas G.E., Talmy I.G., Zaykoski J.A. Refractory diborides of zirconium and hafnium. *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. Vol. 90. P. 1347–1364.
26. Fahrenheit W., Hilmas G. Oxidation of ultra-high temperature transition metal diboride ceramics. *Int. Mater. Rev.* 2012. Vol. 57. P. 61–72.
27. Fahrenheit W.G., Binner J., Zou J. Synthesis of ultra-refractory transition metal diboride compounds. *J. Mater. Res.* 2016. Vol. 31, no. 18. P. 2757–2772.

28. Feng L., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Processing of dense high-entropy boride ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. Vol. 40. P. 3815–3823.
29. Monteverede F., Saraga F., Gaboardi M. Compositional disorder and sintering of entropy stabilized (Hf,Nb,Ta,Ti,Zr) B_2 solid solution powders. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. Vol. 40. P. 3807–3814.
30. Jouanny I., Sennour M., Berger M.H., Filipov V.B., Ievdokymova A., Paderno V.N., Sayir A. Effect of Zr substitution by Ti on growth direction and interface structure of $LaB_6-Ti_xZr_{1-x}B_2$ directionally solidified eutectics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2014. Vol. 34, no. 9. P. 2101–2109.
31. Лобода П.І., Богомол Ю.І., Сисоєв М.О., Кисла Г.П. Структура і властивості надтвердих матеріалів на основі псевдобінарних систем боридів, отриманих методом зонної плавки. *Сверхтв. матеріали.* 2006. № 5. С. 30–34.
32. Лобода П.І., Богомол Ю.І. Мікромеханічні характеристики спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів системи $B_4C-Me^{IV}B_2$. *Металознавство та обробка металів.* 2006. № 4. С. 33–40.
33. Llorca J., Orera V.M. Directionally solidified eutectic ceramic oxides. *Progress Mater. Sci.* 2006. Vol. 51, no. 6. P. 711–809.
34. Upatov M., Vleugels J., Koval Y., Bolbut V., Bogomol I. Microstructure and mechanical properties of B_4C-NbB_2-SiC ternary eutectic composites by a crucible-free zone melting method. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 41. P. 1189–1196.

Надійшла до редакції 16.09.21

Після доопрацювання 29.19.21

Прийнята до опублікування 01.11.21