

PACS numbers: 61.05.cp, 62.20.Qp, 62.23.Pq, 68.37.Hk, 81.05.Je, 81.20.Ev, 81.20.Ka

Механические свойства реакционно-спечённой керамики на основе диборидов гафния и титана

И. Ф. Казо, С. В. Чернобук*, П. П. Когутюк

*Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
просп. Акад. Глушкова, 4/1,
03680, ГСП, Киев, Украина*
**Учебно-научный центр «Физико-химическое материаловедение»
Киевского национального университета им. Тараса Шевченко и НАН Украины,
ул. Владимирская, 64,
01033 Киев, Украина*

В работе рассмотрены особенности формирования монолитной керамики на основе некоторых топохимических реакций при высоких температурах под давлением. Показано, что выбор режимов и условий выполнения реакций позволяет получить материалы на основе боридов титана и гафния с мелко-дисперсной структурой и высокими механическими характеристиками.

У роботі розглянуто особливості формування монолітної кераміки на основі деяких топохімічних реакцій при високих температурах під тиском. Показано, що вибір режимів і умов перебігу реакцій уможливіє одержати матеріали на основі боридів титану та гафнію з дрібнодисперсною структурою і високими механічними характеристиками.

Features of formation of the monolithic ceramics based on some topochemical reactions provided by high temperatures under pressure are considered. As shown, the choice of modes and conditions of the reactions enables to fabricate the materials based on the titanium and hafnium borides with a fine-dispersed structure and high mechanical parameters.

Ключевые слова: керамика, топохимические реакции, механические свойства.

(Получено 11 мая 2011 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

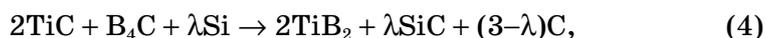
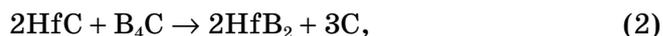
Твердофазные реакции — основа получения большинства современ-

ных конструкционных материалов. Получение высокопрочных и тугоплавких керамических материалов с использованием топохимических реакций является перспективным. Опираясь на реакцию химического взаимодействия между металлами или карбидами металлов и карбидом бора, во время горячего прессования получают керамику на основе диборидов и карбидов переходных металлов [1–3]. Так авторы [4] создали и исследовали композит системы С–W₂B₅ с высокими показателями прочности — 786 МПа, микротвердости $\cong 12$ ГПа и трещиностойкости — 8,89 МПа·м^{1/2}.

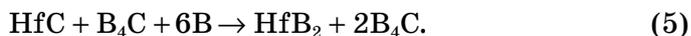
2. ЦЕЛЬ И МЕТОДИКА

Цель работы — рассмотреть механические свойства и особенности протекания топохимических реакций при формировании плотной монокристаллической керамики, полученной методом высокотемпературного реакционного спекания под давлением.

Образцы систем TiB₂–C, HfB₂–C, HfB₂–HfC–C, TiB₂–SiC–C и HfB₂–B₄C были изготовлены в соответствии с условными формулами химических реакций:



где $\lambda = 2,5, 2, 1,5, 1$ и $0,5$,



Левая часть уравнения отражает мольный состав реагентов в исходной шихте до высокотемпературного синтеза, а правая — мольный состав компонентов в спеченной керамике после полного протекания реакции. В тексте статьи номер состава полученных образцов соответствует приведенной нумерации реакций.

Средний размер зерен после размолта в порошках составлял для TiC 2–3 мкм, HfC — 1–3 мкм, B₄C — 4–5 мкм, Si — 2–3 мкм.

Горячее прессование выполняли на установке типа СПД-120 с индукционным нагревом в графитовых пресс-формах без защитной среды, в качестве обмазки использовали нитрид бора.

При снятии кривых усадки время нагрева образцов от 18°C до 2200°C составляло 40 минут, давление 30 МПа.

Процесс реакционного горячего прессования изготовления тестируемых образцов для механических испытаний выполняли при

температуре $T = 2150^\circ\text{C}$, давлении $P = 30$ МПа, времени изотермической выдержки под давлением $t = 8$ мин.

Для определения степени превращения реагентов во время топомеханических реакций опрессованные смеси нагревали на установке резистивного типа в графитовых формах.

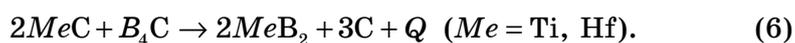
Фазовый состав полученных материалов изучали методом рентгенофазового анализа. Рентгенодифракционные данные были получены на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α -излучение, съёмка в дискретном режиме, шаг сканирования — $0,05^\circ$, экспозиция — 3 с, угловой интервал — $20\text{--}140^\circ$). Интерпретацию данных осуществляли с помощью программы по фазовому анализу, укомплектованной базой данных дифракционных спектров эталонных соединений.

Структуру и морфологию порошков, шлифов и изломов исследовали с помощью оптической (МИМ-8, Биолам-М) и растровой электронной микроскопии (JUEL Superprobe 733).

Прочность при изгибе ($\sigma_{\text{изг}}$) определяли методом четырехточечной нагрузки на установке УП-8 (плечо 1:50); микротвердость по Виккерсу (H_V) и коэффициент трещиностойкости (K_{1c}) измеряли методом индентирования на приборе ПМТ-3. Нагрузка на индентор при измерении микротвердости составляла 2 Н, а при измерении трещиностойкости — 110 Н.

3. ИДЕОЛОГИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследования базировались на методе изготовления высокопрочных керамических материалов на основе диборидов переходных металлов с использованием химического взаимодействия между карбидом металла и карбидом бора [2–4]. Результатом такого взаимодействия является образование диборида металла и выделение свободного углерода. Условное уравнение реакции имеет вид:



Данная реакция является экзотермической. Тепловой эффект реакции Q увеличивается с возрастанием атомного номера металла, при участии TiC он составляет 51,45 кДж, HfC — 191,2 кДж.

Температура начала заметного протекания реакции (образование более 5% масс. диборида металла за 300 с) также увеличивается с возрастанием атомного номера участвующего металла, от 1200°C (для шихты $2\text{TiC} + \text{B}_4\text{C}$) до 1400°C (для шихты $2\text{HfC} + \text{B}_4\text{C}$). На рисунке 1 представлены зависимости степени прохождения реакций в смесях $2\text{TiC} + \text{B}_4\text{C}$ и $2\text{HfC} + \text{B}_4\text{C}$ от температуры, время изотермической выдержки 300 с, при давлении 10 МПа.

Степень прохождения реакции α оценивали по увеличению ко-

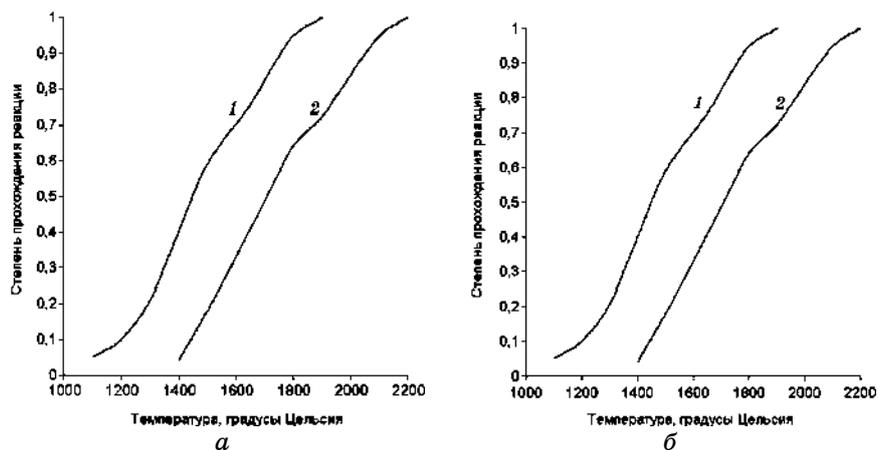


Рис. 1. Зависимости степени прохождения реакций в смесях $2\text{TiC} + \text{B}_4\text{C}$ (1) и $2\text{HfC} + \text{B}_4\text{C}$ (2) от температуры.

личества MeB_2 в реакционной смеси по формуле: $\alpha = \mu_i/\mu_1$, где μ_1 и μ_i — массовые доли MeB_2 , рассчитанные по данным количественного рентгеновского анализа при полном прохождении реакции и в процессе взаимодействия соответственно. В работе [5] показана зависимость скорости и полноты протекания этой реакции от микроструктуры реагентов. Микроструктура исходных порошков-реагентов в свою очередь определяется способом их приготовления.

Во время реакции происходит активное выделение летучих продуктов, адсорбированных на поверхности порошков, внесенных во время операции размолла и перемешивания. Образование плотного материала в этом случае без приложенного внешнего давления очень затруднено. Достаточно плотные (менее 10% пористости) образцы удалось получить только при температурах прессования выше 1950°C и приложенных давлениях выше 20 МПа. При этих условиях в образцах в основном заканчиваются химические процессы синтеза, и протекающая рекристаллизация приводит к значительному уплотнению композитного материала.

Нормированные кривые усадки образцов в зависимости от температуры реакционного спекания при постоянном давлении 30 МПа для составов $2\text{TiC} + \text{B}_4\text{C}$ и $2\text{HfC} + \text{B}_4\text{C}$ приведена на рис. 2. Нормированная усадка $\beta = \Delta l/l_m$ определялась как отношение усадки Δl образца к максимальной величине усадки l_m в ходе эксперимента.

Вид кривых является типичным для всех рассмотренных смесей. Закономерность изменения кривых усадки образцов в диапазоне температур $1400\text{--}1950^\circ\text{C}$ согласуется с данными об увеличении степени превращения карбида металла в борид металла во время роста температуры при протекании рассмотренных топохимических ре-

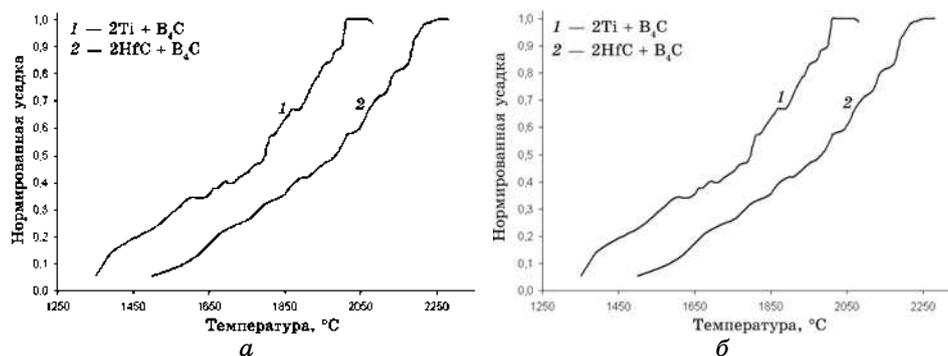


Рис. 2. Нормированная усадка образцов во время реакционного спекания составов $2\text{TiC} + \text{B}_4\text{C}$ и $2\text{HfC} + \text{B}_4\text{C}$.

акций рис. 1.

Образцы, изготовленные в соответствии с реакцией (6), содержат большое количество свободного углерода (33,3 ат.%), находящегося преимущественно в виде графита, который при такой концентрации существенно ухудшает механические характеристики полученных материалов [6, 7].

Избыток в исходной шихте (уравнение (6)) одного из реагентов приводит к появлению в спеченной керамике дополнительной фазы (карбида металла или карбида бора), которая упрочняет материал. Эта особенность реакции была положена в основу получения образцов по схеме (3).

Образцы состава № 1 ($2\text{TiB}_2 + 3\text{C}$) имеют микротвердость 18 ГПа, что почти вдвое ниже соответствующего значения для диборида титана. Трещиностойкость образцов — $5 \pm 1 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

Образцы составов № 2 и № 3 ($2\text{HfB}_2 + 3\text{C}$, $2\text{HfB}_2 + 2\text{HfC} + 3\text{C}$) характеризуются микротвердостью 7–8 ГПа, и 12–14 ГПа, а трещиностойкость образцов находится на уровне $\cong 1 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ и $2\text{--}3 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ соответственно.

Отличие в механических свойствах рассмотренных материалов составов № 1 и № 2 объясняется тем, что при наших условиях спекания в образце состава № 1 происходит процесс эвтектического плавления (температура эвтектики $\text{TiB}_2\text{--C}$ составляет $2110 \pm 50^\circ\text{C}$ [8]). Плавление приводит к образованию плотной структуры матричного типа (матрица — TiB_2 , включение — ультрамикродисперсные частицы углерода, размер которых не позволяет идентифицировать их рентгенографическими методами), при этом достаточно крупные зерна (5–8 мкм) эвтектики разделены тонкими (0,01 мкм) прослойками графита. Для образцов составов № 2 и № 3 не достигается температура эвтектики $\text{HfB}_2\text{--C}$ ($T_{\text{эвт}} = 2340^\circ\text{C}$ [9]), уплотнение материала незначительно, размеры зерен диборида гафния — 1–3 мкм, свобод-

ный углерод выделяется в отдельную кристаллическую фазу (графит) с размерами зерен более 1 мкм. Образцы состава № 1 имеют пористость 3%, а образцы состава № 2, № 3 характеризуются высокой пористостью 15–20% и $\approx 10\%$ соответственно.

Система $TiB_2-SiC-C$. Упрочнения керамик, получаемых на основе реакции (6), можно добиться путем введения в исходные шихты дополнительных реагентов, взаимодействующих с углеродом и образующих прочные карбиды при температурах изготовления образцов. В качестве такой добавки авторы [10] использовали кремний для создания композиционного материала на основе диборида титана с включениями $\beta-SiC$. В этой работе было показано, что керамика системы $TiB_2-SiC-C$, полученная реакционным спеканием под давлением химически несовместимых компонентов, обладает более высокими механическими характеристиками, нежели керамика аналогичного состава, полученная спеканием под давлением химически совместимых компонентов. Однако анализ особенностей формирования гетерогенной структуры композитов не сделан. Ниже мы приведем эти результаты.

Фазовый состав и структура. По данным рентгенофазового анализа в состав исходной шихты $TiC-B_4C-Si$ кроме основных компонентов входит также карбид вольфрама WC в количестве 1–2% вес., что является результатом намола в мельницах с WC футеровкой. Других примесей рентгенографическими методами не выявлено. После выполнения горячего прессования в полученных материалах фиксируется исчезновение начальных фаз TiC , B_4C и Si и образование новых — TiB_2 , $\beta-SiC$ и C .

Дополнительные эксперименты показали, что не происходит химическое взаимодействие между компонентами в составах $TiC + Si$ или $B_4C + Si$ при нагревании вплоть до температуры 1850°C, давлении 10 МПа и времени выдержки 5 мин. Однако, благодаря наличию в исходных порошках TiC и B_4C примесного аморфного углерода, наблюдается некоторое образование SiC в небольших количествах (приблизительно 2–10% по массе). Полученные результаты свидетельствуют о том, что при рассматриваемой схеме синтеза (4) керамики основным фактором, определяющим весь процесс формирования материала, является реакция взаимодействия карбида титана с карбидом бора, результатом которой является образование диборида титана и свободного углерода. Часть этого углерода активно реагирует с кремнием, а часть остается в свободном состоянии.

Следует отметить, что прессование образцов без обмазки из нитрида бора уже при температурах 1550–1650°C за 300 с приводит к интенсивному образованию прочной и твердой корки (толщиной около миллиметра), состоящей из TiC , SiC и B_4C . Образование корки обусловлено взаимодействием Si с углеродом графитовой прессформы благодаря процессу диффузии. Этот факт стал причиной

ТАБЛИЦА 1. Исходные составы шихты пяти типов образцов.

Состав, % (масс.)	№ образца				
	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5
TiC	30	36	39	43	47
B ₄ C	28	33	36	39	44
Si	42	31	25	18	9

ошибочной интерпретации результатов механических испытаний в работе [11], а также ошибочному выводу о полном протекании реакции при температуре 1550°C.

Для выяснения особенностей формирования микроструктуры керамики были выбраны несколько составов с различным содержанием кремния.

Исходные составы шихты (согласно уравнению (4)) для пяти типов образцов приведены в табл. 1.

Ход кривых усадки образцов зависит от доли кремния в исходной шихте рис. 3. Чем большее содержание кремния в составе шихты, тем круче идет кривая усадки в диапазоне температур 1200–1850°C. Особенности уплотнения образцов во время высокотемпературного прессования можно объяснить, исходя из следующих представлений.

Углерод, выделяющийся во время реакции взаимодействия карбида бора и бориды металла, локализуется, в основном, в виде включений на границе раздела растущих зерен TiB₂ и исчезающих зерен TiC (внутризеренный углерод). Другая часть углерода (менее 30% ат.

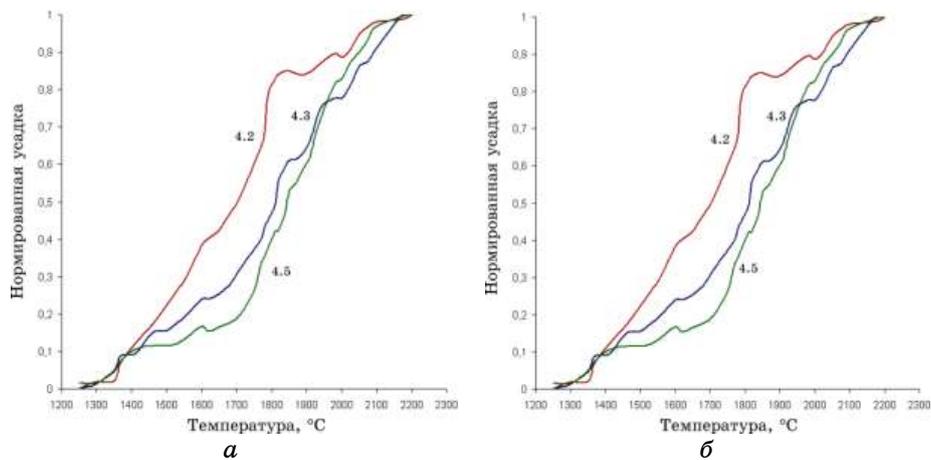


Рис. 3. Нормированные кривые усадки от температуры для различных составов образцов, полученных с использованием реакции (4).

от освободившегося во время реакции) сосредоточена в области исчезающих зерен V_4C , практически в пространстве между зернами TiB_2 (межзеренный графит). С увеличением степени превращения реакции отдельные растущие углеродные включения на границе раздела TiB_2 – TiC сливаются, образуя протяженные зоны графита, по которым происходит расслоение кристаллов диборида и карбида металла с оголением графитовых участков (чешуек). Расслоение вызывают упругие напряжения, возникающие из-за несоответствия параметров решеток TiB_2 и TiC . Углерод во время синтеза существует как бы в двух состояниях: активный (межзеренный графит и открытые графитовые чешуйки), способный вступать в реакцию с кремнием, и латентный (сосредоточен внутри зерен), не взаимодействующий в данный момент с кремнием. Латентный углерод становится активным при увеличении степени превращения реакции. Характер пространственного распределения и последующего перераспределения углерода в материале во время топохимической реакции (6) влияет на интенсивность образования карбида кремния при получении керамики по схеме (4).

До температуры $1600^\circ C$, во время реакционного спекания под давлением образцов состава № 4.5 (наименьшее содержание кремния), синтез β - SiC идет за счет реакции небольшого количества кремния с небольшим количеством межзеренного углерода и образованием рентгеноаморфных включений β - SiC . Эти включения затрудняют усадку образца.

Дальнейшее существенное уплотнение образца (диапазон температур 1600 – $1900^\circ C$) происходит путем проскальзывания зерен в керамике благодаря антифрикционным свойствам графитовых чешуек, которые образуются при расслоении зерен TiB_2 и TiC .

Для составов, в которых большое содержание кремния, заметная усадка до температур $1500^\circ C$ обусловлена пластической деформацией кремния, дальнейшее уплотнение происходит в присутствии жидкой фазы ($T_{пл}$ кремния $1417^\circ C$). Малое количество образованного SiC не влияет на процесс уплотнения. Интенсивная усадка образца при температуре выше $1750^\circ C$ объясняется взаимодействием кремния и углерода, находящегося ранее в латентных внутризеренных графитовых прослойках.

Во всех образцах при температурах выше $1950^\circ C$ происходит активная рекристаллизация, приводящая к росту зерен борида титана и карбида кремния.

Следует отметить, что графит не был зарегистрирован рентгенофазовым анализом лишь в трех партиях образцов, соответствующих шихтам с максимальным содержанием кремния. Наличие на дифрактограммах этих образцов четко выраженного гало (рис. 3, а) позволяет предположить, что в данных образцах свободный углерод находится или в аморфном состоянии, или в виде ультрамикродис-

ТАБЛИЦА 2. Механические характеристики образцов системы $\text{TiB}_2\text{-SiC-C}$.

Свойства	№ образца				
	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5
H_V , ГПа	21,5	14,9	18,8	10,6	6,5
K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	6,6	7,6	8,0	4,9	3,5
$\sigma_{изг}$, МПа	191	312	325	240	135

перских включений. В образцах двух партий, соответствующих шихтам с минимальным содержанием кремния, вместе с аморфной составляющей уже фиксируются пики, которые отвечают графиту (рис. 3, б). Это объясняется тем, что в этих образцах количество углерода достаточно для выделения его в виде отдельной кристаллической фазы графита.

Механические свойства. Механические характеристики композитных керамических образцов приведены в табл. 2.

Исследуемые материалы составов 4.1–4.4 характеризуются матричной структурой (матрица — TiB_2 , включения — SiC) с высокой степенью дисперсности.

Как показали электронно-микроскопические исследования образца № 4.3 (с наиболее высоким показателем прочности на изгиб), размеры зерен диборида титана находятся в пределах 1–2 мкм. По границам некоторых из них размещены тонкие углеродные прослойки толщиной < 10 нм (рис. 4, а). Карбид кремния структурируется в виде нанодисперсных зерен размерами 50–100 нм (рис. 4, б).

Образование такой мелкодисперсной структуры обусловлено с одной стороны большим количеством центров зарождения зерен, с другой стороны остаточный углерод, который локализуется на границах зерен TiB_2 и SiC , ослабляет рекристаллизационные процессы.

Наблюдаемые высокие локальные механические характеристики синтезированной керамики связаны, прежде всего, с механизмом дисперсионного упрочнения диборидной матрицы включениями $\beta\text{-SiC}$. Влияние на прочность материала присутствующего в керамике небольшого количества свободного углерода является положительным. Его мелкодисперсные включения в зернах матрицы тормозят рост и распространение трещин. Сверхтонкие ($\cong 10$ нм) межзеренные прослойки приводят к зернограничной пластической деформации и повышению вязкости разрушения.

Фрактографические исследования поверхности хрупкого разрушения свидетельствуют о преобладающей роли механизма интеркристаллитного разрушения (рис. 5, а).

Система $\text{V}_4\text{C-HfB}_2$. В основе технологии реакционного формирования керамики состава $\text{V}_4\text{C-HfB}_2$ (по реакции 5) лежит представление о преобладающем протекании следующей топохимической ре-

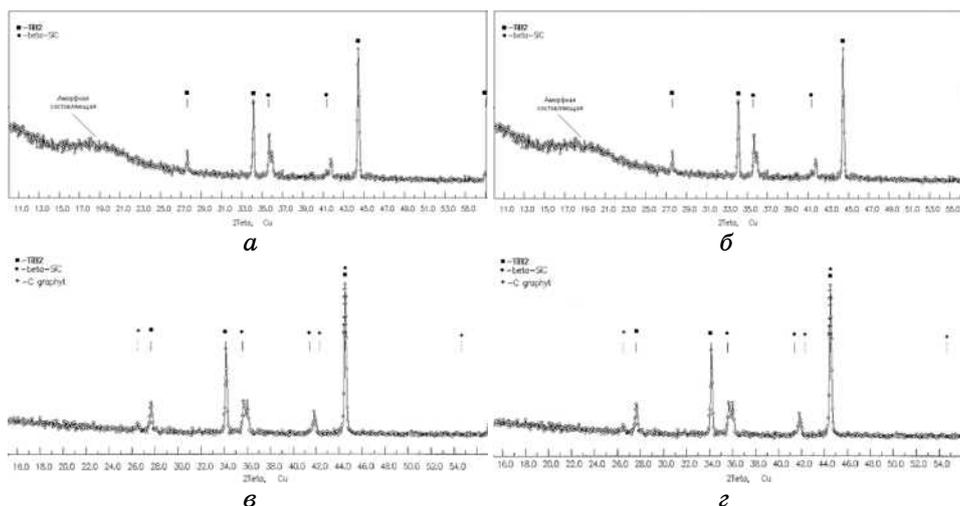


Рис. 4. Типичные дифрактограммы образцов системы $\text{TiB}_2\text{-SiC-C}$ (*a* — для образца № 4.3, *б* — для образца № 4.5).

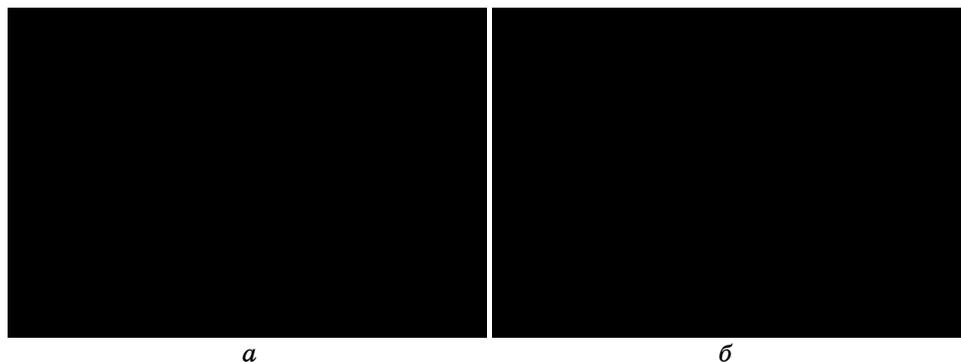
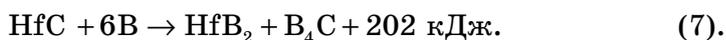


Рис. 5. Зеренная структура композита $\text{TiB}_2\text{-SiC-C}$: *a* — фаза TiB_2 ; *б* — фаза SiC .

акции в массиве образца:



Тепловыделение, сопутствующее этой реакции, приводит к разогреву состава, нежелательному росту зерен и значительной пористости образующегося материала. Для ослабления негативного влияния экзотермического эффекта реакции в исходную шихту добавлен мелкодисперсный карбид бора, который не участвует в химической реакции. Однако он увеличивает теплоемкость смеси, уменьшает по-

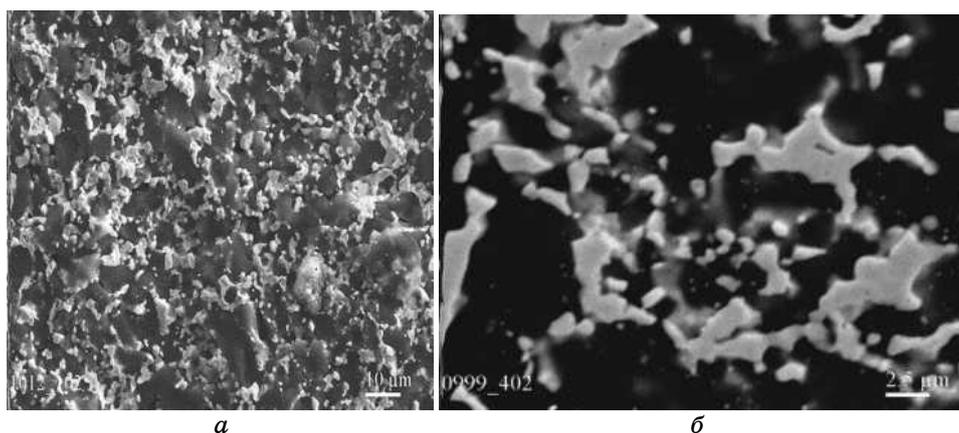


Рис. 6. Фрактограмма образца материала системы V_4C-HfB_2 .

верхность контакта между зернами HfC и B , пространственно ограничивает размеры растущих зерен, упрочняет конечную керамику.

По результатам количественного рентгенофазового анализа в состав образцов входит HfB_2 (66% масс.) и V_4C (33% масс.), а также свободный углерод C (менее 1% масс.) в виде графита. Структура материала матричного типа (рис. 6).

В карбидоборной матрице равномерно распределены включения диборида гафния. Размер включений $\cong 1-5$ мкм.

Микротвердость композита — 27 ГПа, трещиностойкость составляет 6 ± 1 МПа \cdot м^{1/2}, что в полтора раза больше, чем соответствующая величина для V_4C . Повышение трещиностойкости может быть объяснено с точки зрения образования развитой поверхности излома из-за ветвления трещины при ее распространении в дисперсно-упрочненном материале. Прочность на изгиб 270 ± 25 МПа.

4. ВЫВОДЫ

Направленное регулирование процесса высокотемпературного твердофазного синтеза позволяет формировать композиционные керамические материалы на основе диборидов переходных металлов с мелкодисперсной структурой и высокими механическими характеристиками. Такой подход служит толчком к созданию новых простых и экономичных технологических процессов создания высокопрочной и вязкой керамики.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Быков, И. В. Гриднева, *Порошковая металлургия*, № 1/2: 52 (1998).

2. D. D. Radev and Z. Zakhariev, *J. Solid State Chem.*, **137**: 11 (1998).
3. G. Wen, S. B. Li, B. S. Zhang, and Z. X. Guo, *Scripta Mater.*, **43**: 853 (2000).
4. B. Y. Wen and T. Q. Zhang, *Materials Chemistry and Physics*, **97**: 277 (2006).
5. I. Ф. Казо, С. В. Чернобук, *Фізика і хімія твердих тіл*, **11**, № 3: 646 (2010).
6. I. F. Kazo and A. Yu. Popov, *Functional Materials*, **10**, No. 3: 503 (2003).
7. А. Ю. Попов, И. Ф. Казо, В. А. Макара, С. В. Чернобук, *Материаловедение*, № 8: 31 (2007).
8. А. И. Гусев, *Успехи физических наук*, **170**, № 1: 3 (2000).
9. *Металлургия гафния* (Ред. Д. Е. Томас, Е. Т. Хейс) (Москва: Металлургия: 1967).
10. S. V. Chornobuk, O. Yu. Popov, I. F. Kazo, and V. A. Makara, *Bulletin of Taras Shevchenko National University of Kyiv. Series: Physics & Mathematics*, No. 2: 52 (2009).
11. С. В. Чернобук, А. Ю. Попов, В. А. Макара, *Деформация и разрушение материалов*, № 11: 15 (2009).