

УДК 621.762

С. В. Чернобук, А. Ю. Попов, В. А. Макара (г. Киев)

**Структура и механические свойства
реакционноспеченных керамических
композиционных материалов на основе
диборидов титана и гафния**

Представлены структура и механические характеристики керамических композиционных материалов на основе диборидов титана и гафния, полученных методом реакционного горячего прессования. Показано, что ультрадисперсная структура обеспечивает высокие механические характеристики синтезированных композитов.

Ключевые слова: структура, механические свойства, реакционноспеченные керамические композиционные материалы, дибориды титана, гафния.

Одним из новых и наиболее перспективных методов изготовления высокопрочных керамических материалов на основе диборидов переходных металлов, позволяющих снизить температуру и время процесса, является использование физико-химического взаимодействия между карбидами металлов и карбидом бора во время горячего прессования смеси соответствующих порошков [1—3]. Результатом такого взаимодействия является образование диборида металла и выделение свободного углерода. Условное уравнение реакции имеет вид

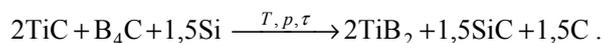
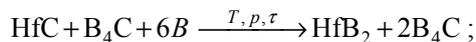


Данная реакция по температурному эффекту является экзотермической. Дополнительное тепловыделение в процессе синтеза композитов способствует быстрому и стопроцентному уплотнению материалов.

Однако образцы, изготовленные в соответствии с указанной реакцией, содержат большое (до 40 % (по объему)) количество свободного углерода в виде графита, который негативно влияет на механические свойства полученных материалов [3]. Для изготовления прочных композитов необходимо уменьшить количество графитной фазы, что достигается добавлением в шихту компонентов, которые при температурах изготовления образцов вступают в химическую реакцию с углеродом и образуют прочные тугоплавкие соединения. В качестве таких добавок используют кремний, аморфный бор и некоторые металлы. В результате образуется композиционный материал на основе диборида металла с включениями SiC, B₄C или карбидов металлов. Допустимо также наличие в композитах некоторой доли свободного углерода, поскольку при оптимальном содержании он может способствовать увеличению трещиностойкости керамики [4].

В представленной работе исследованы структура и механические свойства керамических композиционных материалов на основе диборида титана и диборида гафния, полученных с использованием указанной методики. Образ-

цы составов B_4C-HfB_2 и $TiB_2-SiC-C$ были изготовлены в соответствии с условными формулами химических реакций



Параметры процесса реакционного горячего прессования были такими: температура спекания $T = 2150$ °С, давление $p = 35$ МПа, время изотермической выдержки под давлением $t = 8$ мин.

Горячее прессование проводили на установке полупромышленного типа СПД-120 с индукционным нагревом в графитовых пресс-формах без защитной среды.

Фазовый состав полученных материалов изучали методом рентгенофазового анализа. Рентгенодифракционные данные получали на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 (CuK α -излучение, съемка в дискретном режиме, шаг сканирования — 0,05°, экспозиция — 3 с, угловой интервал — 20—140°). Интерпретацию данных осуществляли с помощью программы по фазовому анализу, укомплектованной базой данных дифракционных спектров эталонных соединений.

Структуру шлифов и изломов исследовали с помощью оптической и растровой электронной микроскопии.

Прочность при изгибе определяли методом четырехточечной нагрузки на установке УП-8 (плечо 1:50); микротвердость по Виккерсу и коэффициент трещиностойкости измеряли методом индентирования на приборе ПМТ-3М (модернизированном), рассчитанном на максимальную нагрузку 120 Н. Нагрузка на индентор при измерении микротвердости составляла 1 Н, а при измерении трещиностойкости — 116 Н.

Система B_4C-HfB_2 . По результатам количественного рентгенофазового анализа в состав образцов входит HfB_2 (66 % (по массе)) и B_4C (33 % (по массе)), а также свободный углерод С в виде графита (менее 1 % (по массе)). Структура материала — матричного типа (рис. 1).

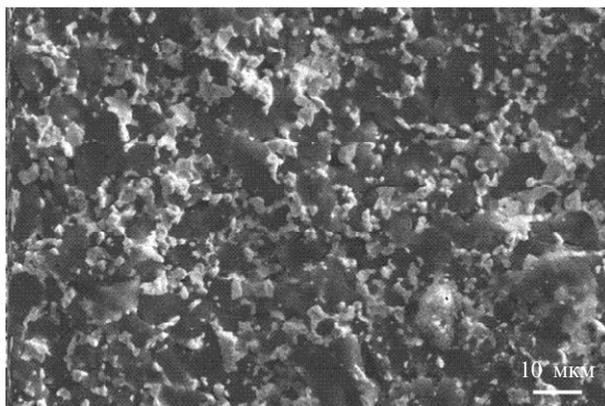


Рис. 1. Фрактограмма образца материала системы B_4C-HfB_2 .

В матрице из карбида бора равномерно распределены включения диборида гафния. Размер включений ~ 1—5 мкм. Анализ микрофотографий шлифов

и изломов образцов подтверждает предположение о том, что формирование структуры материала происходит в присутствии жидкой фазы.

Трещиностойкость композита при микротвердости 27 ГПа составляет $\sim 6 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, что в полтора раза выше, чем соответствующая величина для $\text{В}_4\text{С}$. Повышение трещиностойкости может быть объяснено задержкой трещины на высокомодульных включениях HfB_2 . Прочность на изгиб находится на уровне 270 МПа.

Система TiB_2 — SiC — C . По данным рентгенофазового анализа полученные образцы состоят из диборида титана TiB_2 (65 % (по массе)), карбида кремния SiC (27 % (по массе)), карбида титана TiC (5 % (по массе)) и свободного углерода C в виде графита (3 % (по массе)). Наличие карбида титана в спеченных образцах связано с частичным выгоранием карбида бора в процессе синтеза, а именно: поскольку процесс формирования образцов проходит на воздухе, то в результате реакций между компонентами шихты возможно образование летучих при данных температурах соединений бора $\text{BO}\uparrow$ и $\text{B}_2\text{O}_3\uparrow$, что приводит к снижению содержания бора в шихте и влечет за собой неполное прохождение реакции.

Исследуемый материал также характеризуется матричной структурой (матрица — TiB_2 , включения — SiC) с высокой степенью дисперсности (рис. 2).

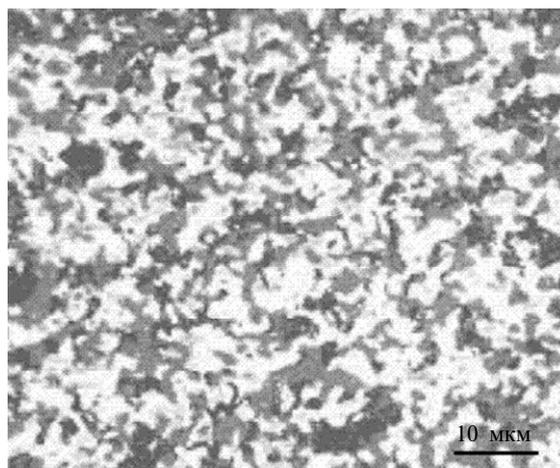


Рис. 2. Микроструктура материала TiB_2 — SiC — C (светлые участки — фаза TiB_2 , темные — фаза SiC).

Размеры зерен диборида титана находятся в пределах 1—2 мкм, по границам некоторых из них размещены тонкие углеродные прослойки толщиной $< 10 \text{ нм}$ (рис. 3, *а*). Карбид кремния структурируется в виде нанодисперсных зерен размерами 50—100 нм (рис. 3, *б*).

Формирование столь мелкородисперсной структуры происходит вследствие экранирования частиц TiB_2 и SiC включениями углерода, который освобождается в процессе синтеза и, выходя на границы зерен, подавляет рекристаллизационные процессы.

Такая структура, в свою очередь, обеспечивает высокие механические характеристики композита. Прочность на изгиб составляет 350 МПа, микротвердость — 24 ГПа при трещиностойкости $8,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$.

Повышение коэффициента трещиностойкости связано с разными механизмами. Во-первых, в полученном композите реализуется механизм диспер-

сионного упрочнения диборидной матрицы включениями SiC; во-вторых, углерод, расположенный на границах зерен, способствует микрорастрескиванию и ветвлению трещин, что ведет к увеличению поверхностной энергии разрушения.

Разрушение материала происходит путем интеркристаллитного излома (см. рис. 3).

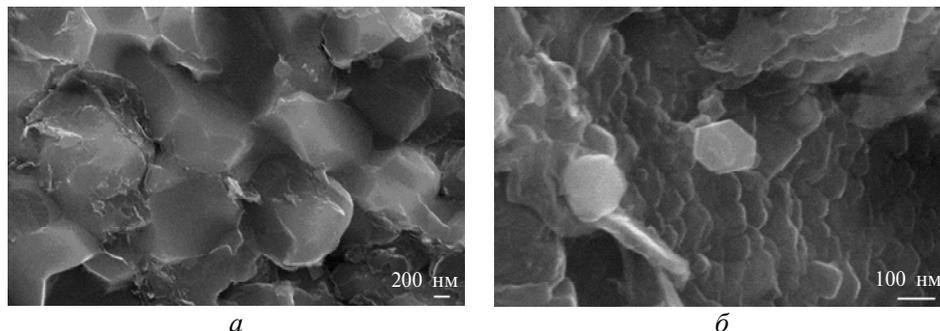


Рис. 3. Зеренная структура композита $TiB_2-SiC-C$: фазы TiB_2 (а) и SiC (б).

Таким образом, в данной работе показано, что использование метода реакционного горячего прессования для изготовления композиционных керамических материалов на основе диборидов переходных металлов приводит к формированию мелкодисперсной структуры, обеспечивающей высокие механические характеристики полученных композитов.

1. Быков А. И., Гриднева И. В. Взаимодействие карбида бора с карбидами титана и циркония под давлением // Порошк. металлургия. — 1998. — № 1/2. — С. 52—55.
2. Kozo I. F., Popov A. Yu. Mechanical properties of $TiB_2-TiC-C^*$ ceramic materials // Functional Materials. — 2003. — **10**, N 3. — P. 503—506.
3. Попов А. Ю., Козо И. Ф., Макара В. А., Чернобук С. В. Структурно-фазовые превращения в процессе синтеза композиционных материалов на основе карбидов и боридов титана и гафния с ультрадисперсными включениями углерода // Материаловедение. — 2007. — № 8. — С. 31—35.
4. Schwetz K. A., Sigl L. S., Pfau L. Mechanical properties of injection molded B_4C-C ceramics // J. Solid State Chem. — 1997. — **133**, N 1. — P. 68—76.

Учебно-научный центр “Физико-химическое материаловедение” Поступила 22.12.08
Киевского национального ун-та имени Тараса Шевченко
и Национальной академии наук Украины
Киевский национальный ун-т имени Тараса Шевченко