

Структура та властивості квазіпотрійних спрямовано армованих композитів системи $B_4C - TiB_2 - SiC$

Ю. І. Богомол, кандидат технічних наук

П. І. Лобода, член-кореспондент НАН України

Я. Б. Головенько

Національний технічний університет України «КПІ», Київ

Методом безтигельної зонної плавки неспечених порошкових пресовок було отримано спрямовано закристалізований евтектичний сплав квазіпотрійної системи $B_4C - TiB_2 - SiC$, структура якого представляє собою матрицю з карбіду бору, рівномірно армовану включеннями із дибориду титану та карбіду кремнію. Збільшення швидкості кристалізації закономірно приводить до зменшення розмірів структурних складових. Показано, що наявність армуючих включень призводить до відхилення тріщини при руйнуванні, що збільшує енергію руйнування і тріщиностійкість матеріалу.

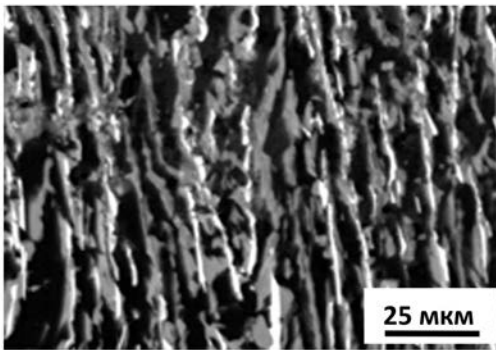
На сьогоднішній день застосування мультифазних евтектик стає одним з найбільш ефективних методів подрібнення структури у спрямовано закристалізованих евтектичних сплавах [1]. Введення додаткових фаз у евтектичну структуру, як правило, приводить до зменшення поперечних розмірів усіх фаз в евтектиці. При цьому потрібно особливо ретельно підбирати компоненти з точки зору їх термодинамічної, термохімічної і термомеханічної сумісності. Використання даного підходу в комбінації із застосуванням лазерного джерела нагрівання, що дає можливість значно підвищити температурний градієнт, дозволяє отримати спрямовано закристалізовані евтектичні сплави потрійної системи $Al_2O_3 - YAG - YSZ$ з міжфазною відстанню близько 100 нм і міцністю на згин приблизно 4,5 ГПа [2]. Застосування даного підходу для подрібнення структури евтектичних сплавів для неоксидних систем вірогідно також дасть можливість синтезувати нові спрямовано армовані композити з підвищеними механічними характеристиками.

Перспективним об'єктом для дослідження у цьому напрямку може стати квазіпотрійна діаграма $B_4C - TiB_2 - SiC$ на базі чотирикомпонентної системи $Ti - B - C - Si$ [3]. Ця діаграма характеризується тим, що в ній відбувається взаємодія евтектичного типу між усіма фазовими компонентами: $B_4C - TiB_2$, $B_4C - SiC$ і $TiB_2 - SiC$ [4]. Таким чином, можна прогнозувати існування квазіпотрійної евтектики $B_4C - TiB_2 - SiC$ у даній системі і застосувати її для одержання спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву. Відомо, що досконалість евтектичної структури і, як наслідок,

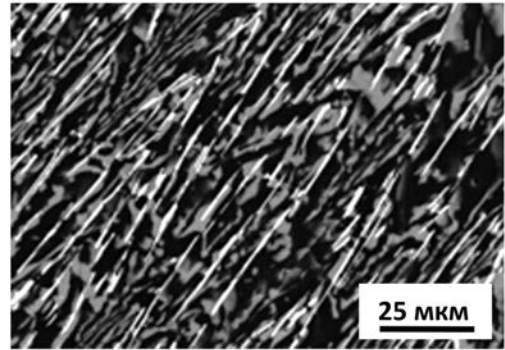
результуючі фізико-механічні властивості спрямовано закристалізованих евтектик в першу чергу залежать від точності визначення евтектичного складу [1, 5]. У літературних джерелах є кілька згадок про дану систему і зроблені спроби визначити склад потрібної евтектики [6 – 8]. Проте ці дані досить сильно відрізняються, а у роботах [3, 9] взагалі береться під сумнів існування квазіпотрійної евтектики $V_4C - TiB_2 - SiC$. Найбільш близький по структурі до евтектичного сплав було отримано в роботі [6], тому для досліджень вибраний склад одержаний саме у цій роботі. Метою даної роботи було одержання спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву квазіпотрійної системи $V_4C - TiB_2 - SiC$, дослідження його структури та механічних властивостей.

Спрямовано армовані композити $V_4C - TiB_2 - SiC$ були одержані методом безтигельної зонної плавки неспечених порошкових пресовок [10]. В якості вихідних матеріалів використовували промислові порошки V_4C , TiB_2 та SiC з чистотою $\sim 98\%$ по масі та середнім розміром частинок приблизно 1 мкм. Порошки були взяті у співвідношенні 51,2 % мол. $V_4C - 8,1\%$ мол. $TiB_2 - 40,7\%$ мол. SiC відповідно до роботи [6]. Суміш порошків готували 10-ти кратним протиранням через сито з розміром комірок 50 мкм. В якості пластифікатора використовували 2,5 % водний розчин полівінілового спирту. Довгомірні заготовки діаметром 10 мм і довжиною 145 мм пресували на гідравлічному пресі під тиском 50 МПа і сушили у вакуумній шафі при 100 °С. Після сушки зразки розташовували в модифікованій височастотній установці “Кристалл 206” з індукційним нагріванням і закріплювали у нижній затискач. У верхньому фіксували затравку, в якості якої використовували спрямовано закристалізований евтектичний сплав $V_4C - TiB_2$. Зонну плавку проводили в атмосфері гелію з надлишковим тиском 1 атм. Вирощування зразків проводили при швидкостях кристалізації 1 – 5 мм/хв.

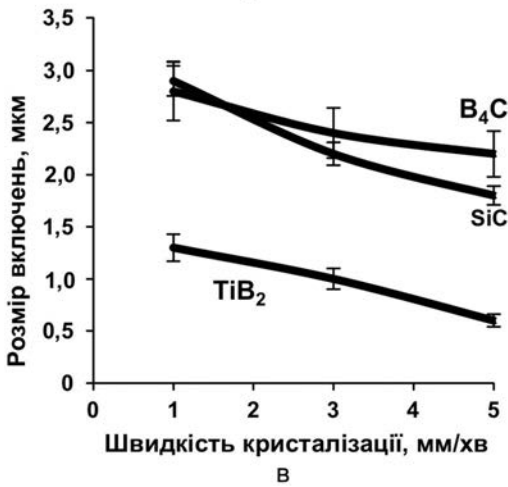
Аналіз мікроструктури одержаних матеріалів у напрямку, поперечному до напрямку вирощування, показав, що спрямовано закристалізовані сплави $V_4C - TiB_2 - SiC$ в усьому діапазоні швидкостей кристалізації представляють собою темно-сіру матрицю з карбиду бору, армовану світлими включеннями дибориду титану та світло-сірими карбиду кремнію (рис. 1 а, б). Рентгеноспектральний аналіз показав, що одержані композити містять у своєму складі тільки титан, бор, вуглець та кремній. Порівняння мікроструктур композитів, одержаних в різних умовах показало, що збільшення швидкості кристалізації приводить до зміни морфології включень карбиду кремнію – від більш рівновісної при швидкості кристалізації 1 мм/хв до пластинчастої при 5 мм/хв і до закономірного зменшення розмірів структурних складових (рис. 1 в). Хоча результуючий мінімальний розмір включень в одержаних композитах $V_4C - TiB_2 - SiC$ (приблизно 0,6 мкм) був дещо вищим, ніж в двофазній евтектиці $V_4C - TiB_2$ (0,3 – 0,5 мкм) [11], проте аналіз макроструктури при невеликих збільшеннях показав, що в усіх композитах включення розподілені рівномірно за поперечним перетином кристала (рис. 2).



а

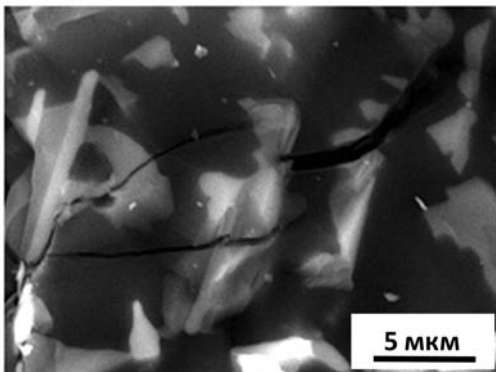


б

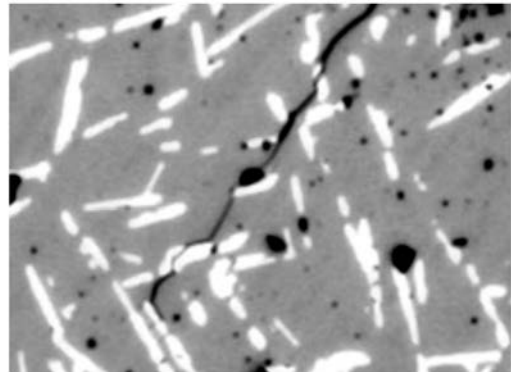


в

Рис. 1. Мікроструктура поперечного перерізу спрямовано армованих композитів $B_4C - TiB_2 - SiC$ при швидкостях кристалізації а – 1 мм/хв, б – 5 мм/хв та залежність розмірів структурних складових від швидкості кристалізації (в).



а



б

Рис. 2. Відхилення тріщин при руйнуванні спрямовано закристалізованого сплаву $B_4C - TiB_2 - SiC$. а – мікроструктура зламу композита, б – тріщина після інденування (x100).

Ренгенофазовий аналіз також підтвердив наявність тільки трьох фаз – карбіду бору (B_4C), дибориду титану (TiB_2) та карбіду кремнію (SiC) у спрямовано закристалізованих сплавах $B_4C - TiB_2 - SiC$, одержаних при усіх швидкостях кристалізації. Дослідження дифрактограм показали, що переважна орієнтація фази B_4C відбувається за площиною (104), включень TiB_2 – за площиною (100) і включень SiC – за площиною (111).

Експериментальні дослідження мікромеханічних характеристик показали, що твердість за Вікерсом і тріщиностійкість одержаних спрямовано армованих композитів $B_4C - TiB_2 - SiC$ складають, відповідно, 33,3 ГПа і $6,5 \text{ МПа м}^{1/2}$ при максимальному навантаженні 9,81 Н. Значення твердості співпадає з визначеним теоретично відповідно до правила сумішей для даної трикомпонентної системи. Тріщиностійкість одержаного спрямовано закристалізованого сплаву $B_4C - TiB_2 - SiC$ перевищує тріщиностійкість чистого карбиду бору, яка складає приблизно $3,7 \text{ МПа м}^{1/2}$ [11], та спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву $B_4C - TiB_2$, вирощеного у подібних умовах, яка складає близько $5,6 \text{ МПа м}^{1/2}$ [12]. На мікроструктурах зламів та після індентування спостерігається помітне відхилення тріщин при руйнуванні завдяки огинанню армуючих включень, що збільшує енергію руйнування матеріалу і, як наслідок, тріщиностійкість композита (рис. 3).

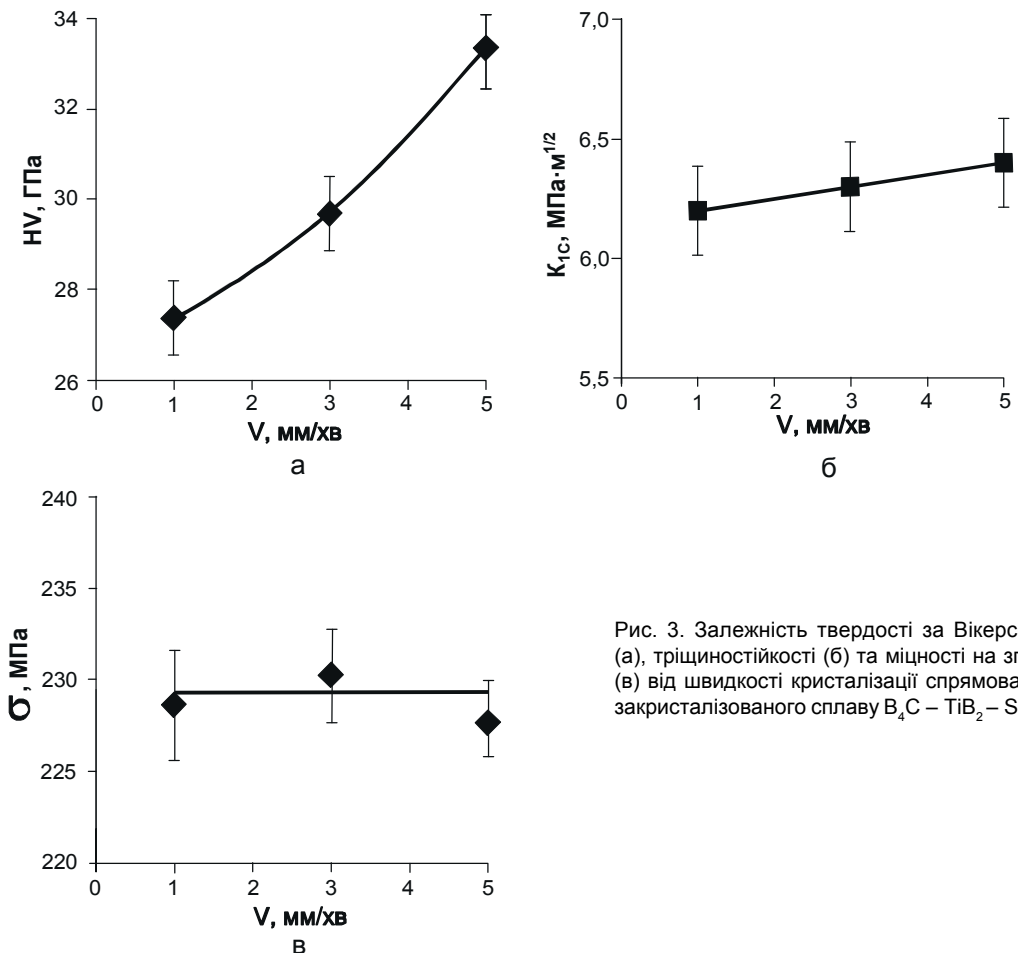


Рис. 3. Залежність твердості за Вікерсом (а), тріщиностійкості (б) та міцності на згин (в) від швидкості кристалізації спрямовано закристалізованого сплаву $B_4C - TiB_2 - SiC$.

Показано, що збільшення швидкості кристалізації (V) призводить до підвищення твердості за Вікерсом (рис. 3 а) спрямовано закристалізованого сплаву $B_4C - TiB_2 - SiC$ та його тріщиностійкості (рис. 3 б). Це можна пояснити збільшенням дефектності структури та

зменшенням розмірів структурних складових з підвищенням швидкості кристалізації (рис. 1). Зменшення розмірів включень сприяє зменшенню критичного розміру зародкової тріщини, яка може утворитися при навантаженні. Визначення міцності на згин одержаного спрямовано армованого композиту $B_4C - TiB_2 - SiC$ показали (рис. 3 в), що незалежно від швидкості кристалізації, середнє значення міцності складає приблизно 229 МПа і відповідає значенням, одержаним для спрямовано закристалізованого евтектичного сплаву квазібінарної системи $B_4C - TiB_2$ [13].

Таким чином методом безтигельної зонної плавки було одержано спрямовано армований композит $B_4C - TiB_2 - SiC$. Дослідження механічних властивостей показало, що він може стати перспективним для використання в якості зносостійких матеріалів.

Література

1. Llorca J., Orera V.M., Directionally solidified eutectic ceramic oxides // Progress in Materials Science. – 2006. – 51. – P. 711 – 809.
2. Oliete P.B., Peca J.I., Larrea A. Ultra-High-Strength Nano-fibrillar Al_2O_3 -YAG – YSZ Eutectics // Adv. Mater. – 2007. – 19. – P. 2313 – 2318.
3. Velikanova T.Ya., Turchanin M.A., Korniyenko K.Ye. Phase equilibria in the Ti – Si – B – C quaternary systems as a basis for developing new ceramic materials // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2011. – 50, 7 – 8. P. 385 – 396.
4. Zakaryan D.A., Kartuzov V.V., Khachatryan A.V. Pseudopotential method for calculating the eutectic temperature and concentration of the components of the $B_4C - TiB_2$, $TiB_2 - SiC$ and $B_4C - SiC$ systems // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2009. – 48, 9 – 10. – P. 450 – 458.
5. Ashbrook R.L. Directionally solidified ceramic eutectics // Journal of the American Ceramic Society. – 1977. – 60, 9 – 10. – P. 428 – 435.
6. Wen Jun Li, Rong Tu and Takashi Goto. Preparation of Directionally Solidified $B_4C - TiB_2 - SiC$ Ternary Eutectic Composites by a Floating Zone Method and Their Properties // Materials Transactions. – 2005. – 46, 9. – P. 2067 – 2072.
7. Udalov Yu. P., Valova E. E., Ordan'yan S.S. Preparation and abrasive properties of eutectic compositions in the system $B_4C - SiC - TiB_2$ // Refractories. – 1995. – 36, 7 – 8. – P. 233 – 234.
8. Patel M., Subrahmanyam J., Bhanu Prasad V.V. Processing and characterization of $B_4C - SiC - Si - TiB_2$ composites // Materials Science and Engineering. – 2010. – 527. – P. 4109 – 4112.
9. Андриевский Р.А. Микро- и наноразмерный карбид бора: синтез, структура и свойства // Успіхи химии. – 2012. – 81, 6. – P. 549 – 559.
10. Loboda P. Features of structure formation with zone melting of powder boron-containing refractory materials // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2000. – 39, 9 – 10. – P. 480 – 486.
11. Trevenot F., Boron Carbide. A Comprehensive Review // Journal of the European Ceramic Society. – 1990. – 6. – P. 205 – 225.
12. Bogomol I., Badica P., Shen Y. Room and high temperature toughening in directionally solidified $B_4C - TiB_2$ eutectic composites by Si doping // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – 570. – P. 94 – 99.

13. Bogomol I., Nishimura T., Vasylykiv O. Microstructure and high-temperature strength of $B_4C - TiB_2$ composite prepared by a crucibleless zone melting method // J. Alloys Compounds. – 2009. – 485, 1 – 2. – P. 677 – 681.

Одержано 23.09.14

Ю. И. Богомол, П. И. Лобода, Я. Б. Головенько

Структура и свойства квазитройных направленно армированных композитов системы $B_4C - TiB_2 - SiC$

Резюме

Методом безтигельной зонной плавки неспеченных порошковых прессовок было получено направлено закристаллизованный эвтектический сплав квазитройной системы $B_4C - TiB_2 - SiC$, структура которого представляет собой матрицу из карбида бора, равномерно армированную включениями из диборида титана и карбида кремния. Увеличение скорости кристаллизации закономерно приводит к уменьшению размеров структурных составляющих. Показано, что наличие армирующих включений приводит к отклонению трещины при разрушении, что увеличивает энергию разрушения и, как следствие, трещиностойкость материала.

I. I. Bogomol, P. I. Loboda, Ya. B. Holovenko

Structure and properties of quasi-ternary directionally reinforced composites of $B_4C - TiB_2 - SiC$ system

Summary

Eutectic quasi-ternary alloy $B_4C - TiB_2 - SiC$ was obtained by directional crystallization method. The structure of composite has matrix of B_4C , uniformly reinforced by TiB_2 and SiC inclusions and if speed of crystallization increases, then size of structural components decreases. It was shown, that the presence of reinforcing inclusions are the cause of the crack deviation at fracture, which increases fracture energy of material and, as a result, the fracture toughness of composite.