

Одержання, структура, властивості

УДК 539.216:621.762

**О. Н. Кайдаш*, В. З. Туркевич, В. В. Ивженко,
П. П. Иценко, В. Н. Ткач**

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля
НАН Украины, г. Киев, Украина

*ivv@ism.kiev.ua

Влияние *in situ* образованных боридов TiB₂-VB₂ на структуру и свойства горячепрессованной керамической системы V₄C-(TiH₂-VC)

Методом реакционного горячего прессования получены композиты системы V₄C-(5–15 %)(TiH₂-VC), установлены особенности их структуры и измерены физико-механические параметры. Полученные плотные дисперсноупрочненные материалы с высоким пределом прочности при изгибе ($R_{bm} = 420–580$ МПа) и повышенной трещиностойкостью ($K_{Ic} = 4,1–4,8$ МПа·м^{1/2}) при сохранении твердости HKN = 19–20 ГПа перспективны для использования в условиях жесткого абразивного износа.

Ключевые слова: композиционный материал, V₄C, TiH₂, VC, предел прочности при изгибе, твердость по Кнупу, трещиностойкость.

ВВЕДЕНИЕ

Высокая твердость V₄C-керамики, превышающая 20 ГПа, позволяет использовать ее в качестве износостойкого поликристаллического материала, обладающего высокой термической стабильностью и химической инертностью [1, 2]. Практическое применение таких материалов в значительной степени ограничивает их повышенная хрупкость и высокая температура спекания, необходимая для получения близкой к теоретической плотности. Материалы с относительной плотностью более 97 % получают при использовании добавок металлов, их оксидов, карбидов или боридов. Добавки металлов не обеспечивают повышение уровня механических характеристик. Использование боридов, либо добавленных непосредственно, либо образующихся в процессе спекания, улучшает свойства материалов. Введение диборидов переходных металлов активизирует процесс спекания, замедляет рост зерен, снижает склонность к двойникованию, увеличивает прочность и трещиностойкость спеченных композиций [2].

© О. Н. КАЙДАШ, В. З. ТУРКЕВИЧ, В. В. ИВЖЕНКО, П. П. ИЦЕНКО, В. Н. ТКАЧ, 2018

Особенности взаимодействия V_4C с боридами переходных металлов IV–VI групп Периодической системы и диаграммы состояния квазибинарных систем изучены в работах С. С. Орданьяна [3]. Общим для этих систем является то, что они описываются эвтектическими диаграммами состояния (табл. 1). Это создает условия образования жидких растворов, существующих в широком концентрационном и температурном интервале, при температуре, выше, чем температура эвтектики. Кроме этого, растворение переходных металлов в решетке карбида бора приводит к образованию тройных боридов $(V_{12-n}Me_n)C_3$ и заметному росту микротвердости до 50–77 ГПа [4].

Таблица 1. Характеристика систем V_4C – MeB_2 и их компонентов [3]

Система V_4C – MeB_2	Доля MeB_2 в эвтектике, %		$T_{эвт}$, °С	Соедине- ние	$T_{пл}$, °С	ΔH , кДж/моль
	объемная	молярная				
V_4C	–	–	–	V_4C	2447	70,0
V_4C – TiB_2	20	26	2197	TiB_2	3217	280,0
V_4C – ZrB_2	20	24	2277	ZrB_2	3247	314,0
V_4C – VB_2	35	46	2167	VB_2	2747	142,4
V_4C – NbB_2	35	36	2247	NbB_2	2997	174,6
V_4C – TaB_2	27	32	2367	TaB_2	3097	217,7
V_4C – CrB_2	63	70	2147	CrB_2	2217	125,6

Примечание. $T_{эвт}$ – температура эвтектики; $T_{пл}$ – температура плавления; ΔH – теплота образования.

Достаточно хорошо изученной является система V_4C – TiB_2 [5–7], по остальным материалам встречаются единичные публикации. Свойства керамических материалов систем V_4C – MeB_2 приведены в табл. 2.

Таблица 2. Свойства современных материалов систем V_4C – MeB_2

Состав, % (по массе)	HV , ГПа	R_{bt} , МПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	Литература
V_4C –15 TiB_2 – TiO_2 – C	–	866	3,2	[5]
V_4C –43 TiB_2	24	506	9,4	[7]
V_4C –11 VB_2 *	25	500	5–6	[8]
V_4C – CrB_2	–	630	3,5	[9]
V_4C –20 ZrB_2 *	32	498	6,3	[10]
V_4C –10 ZrB_2 *	25	400	–	[11]
V_4C –10 TiC – Mo	25	695	4,3	[12]
V_4C – TiB_2 – W_2B_5	23	695	3,9	[13]
V_4C – WC – W_2B_5	–	453	8,7	[14]

*Состав в % (по объему).

В настоящее время поиск перспективных добавок для разработки композиционных материалов и оптимизации технологии их производства продолжается. По мнению авторов, бориды переходных металлов, образующиеся в процессе спекания, имеют значительный потенциал для улучшения прочностных характеристик материалов на основе карбида бора. Целью работы является изучение влияния добавок титана (в виде TiH_2) и/или ванадия (в виде VC) в V_4C -керамику на состав, особенности структуры и уровень физико-

механических характеристик композитов с керамической матрицей (СМС- ceramic matrix composite).

МЕТОДИКА

Для исследования выбрали порошок V_4C производства Донецкого завода химреактивов, основные характеристики которого представлены в табл. 3. По результатам МРСА, порошок V_4C содержит бор и углерод в соотношении $V:C = 3:1$, т. е. содержание углерода в соединении повышено по сравнению со стехиометрическим составом. Содержание кислорода не превышает $0,8\%$ ¹. Размер частичек порошка находится в диапазоне $0,3-0,5$ мкм (рис. 1). В качестве модифицирующих добавок использовали порошки гидроксида титана (ТУ 10-5-76) и/или карбида ванадия (ТУ 6-09-03-5-75). Это порошки с размером частиц $5-12$ мкм (см. рис. 1). Смешивание и размол смесей V_4C с $5-15\%$ добавок проводили в шаровой мельнице, в среде спирта, размольными телами из V_4C на протяжении $24-48$ ч. Для сравнения изготовили также образцы поликристаллического V_4C .

Таблица 3. Основные характеристики порошка карбида бора

Порошок	Химический состав, % (по массе)				Удельная поверхность, m^2/g
	$B_{общ}$	$C_{общ}$	B_2O_3	$C_{своб}$	
V_4C	77,1	21,6	0,4	0,8	8,6

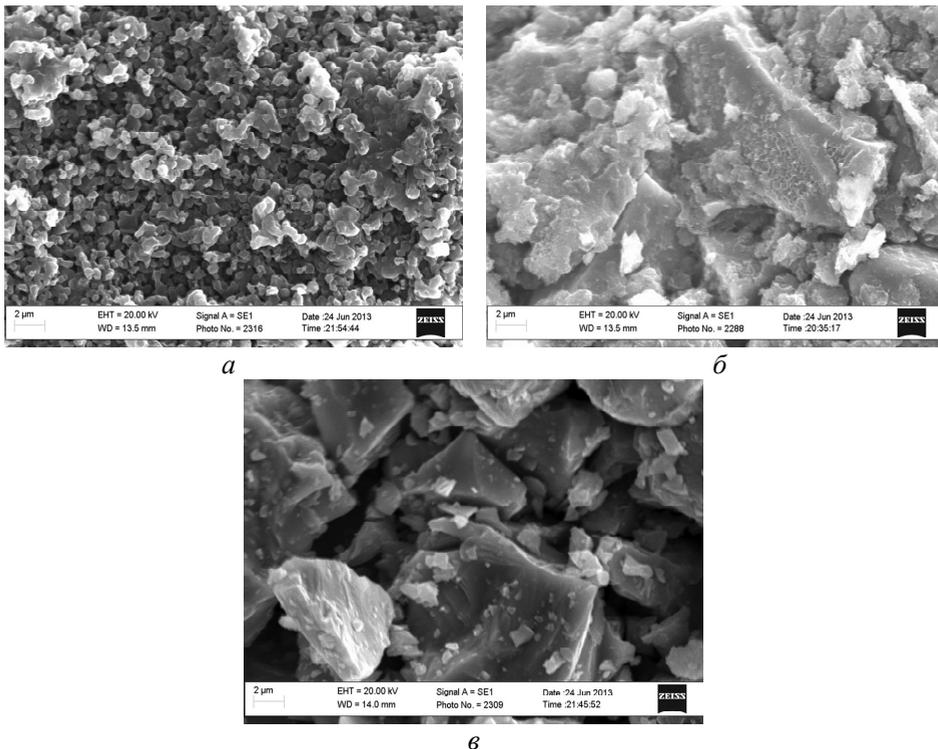


Рис. 1. Микрофотографии частиц исходных порошков: V_4C (а), VC (б), TiH_2 (в).

Горячее прессование проводили в графитовой пресс-форме на прессе с индукционным нагревом, сконструированном в ИСМ НАН Украины. Из го-

¹ Здесь и далее по тексту состав приведен в % (по массе).

рячепрессованных призм 60×60×8 мм после шлифования вырезали образцы для испытаний.

Фазовый состав композитов изучали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 в фильтрованном $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Съемку проводили с вращением образца, в дискретном режиме с шагом сканирования $0,05^\circ$ и экспозицией в каждой точке в течение 7 с [15]. В качестве эталонов использованы данные международной картотеки [16].

Фрактографические исследования поверхности изломов проводили на сканирующем растровом электронном микроскопе Zeiss EVO 50 XVP фирмы “Carl Zeiss”, Германия. Рельеф поверхности изучался с использованием детектора SE 1 (детектор вторичных электронов (контраст рельефа)), а распределение фаз получали с использованием детектора SZ BSD (детектора фазового контраста).

Определение предела прочности при изгибе R_{bm} проводили методом трехточечного изгиба на 7–9 призматических образцах размером $3,5 \times 5 \times 40$ мм при расстоянии между опорами 30 мм. Скорость нагружения составляла $6,5 \cdot 10^{-5}$ м/с. Измерение твердости по Кнупу HKN (при нагрузке 5 Н) проводили на цифровом микротвердомере четырехгранной алмазной пирамидкой с ромбическим основанием. Определение трещиностойкости (вязкости разрушения K_{Ic}) проводили по методу Еванса-Чарльза по длине радиальных трещин с углов отпечатка индентора Виккерса.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изменение состава композитов в процессе горячего прессования показано в табл. 4. Поликристаллический V_4C по данным микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) содержит повышенное количество углерода и до 0,7 % кислорода. При этом в середине зерен V_4C наблюдали меньше (0,2 %) кислорода, а на поверхности – больше (до 2 %). Вероятно, частицы исходного порошка покрыты слоем V_2O_3 . Оксид бора в восстановительной атмосфере (в присутствии свободного углерода) при 1227°C образует летучий B_2O_2 , что положительно влияет на очищение поверхности порошка V_4C от кислорода [17]:



Таблица 4. Состав исходных смесей и фазовый состав композитов V_4C – MeV_2 , полученных горячим прессованием при $T = 2200^\circ\text{C}$ и $p = 30$ МПа в течение 0,5 ч

Исходная смесь, % (по массе)	Содержание фаз в горячепрессованном композите*, % (по массе)
V_4C	$99\text{V}_4\text{C}-1\text{C}_{\text{своб}}$
$\text{V}_4\text{C}-15\text{TiH}_2$	$80\text{V}_4\text{C}-16\text{TiB}_2-4\text{C}_{\text{своб}}$
$\text{V}_4\text{C}-15\text{VC}$	$82,5\text{V}_4\text{C}-9\text{VB}_2$ (I)– $5,5\text{VB}_2$ (II)– $3\text{C}_{\text{своб}}$
$\text{V}_4\text{C}-7,5\text{TiH}_2-7,5\text{VC}$	$83\text{V}_4\text{C}-13(\text{Ti}, \text{V})\text{B}_2-4\text{C}_{\text{своб}}$

*Оценка по данным рентгеновского анализа.

Расчетная формула соединения может быть записана как $\text{V}_{3,87}\text{CO}_{0,03}$. Повышенное содержание углерода подтверждено рентгеновским структурным анализом, поскольку горячепрессованный ромбоэдрический V_4C имеет сниженные параметры решетки $a = b = 0,5604$ нм, $c = 1,2070$ нм (табл. 5) по сравнению с V_{13}C_2 , где $a = b = 0,5617$ нм, $c = 1,209$ нм [18]. Кроме того, на

рентгенограмме появляется слабая линия свободного углерода (рис. 2), однако его содержание в полученном поликристаллическом материале не превышает 1 %.

Таблица 5. Параметры решетки фаз в горячепрессованных СМС-композитах V_4C-MeB_2 в сравнении с литературными данными

Состав композита	Параметры решетки, нм				c/a	Фаза
	V_4C		MeB_2			
	a = b	c	a = b	c		
V_4C (исходный порошок)	0,5604	1,209	–	–	2,16	V_4C
V_4C (монокристаллический)	0,5604	1,207	–	–	2,15	V_4C
$V_4C-15TiB_2$	0,5610	1,212	–	–	2,16	V_4C
(исходный состав $V_4C-15TiH_2$)	–	–	0,3040	0,3250	1,07	TiB_2
$V_4C-15VB_2$	0,5595	1,206	–	–	2,16	V_4C
(исходный состав $V_4C-15TiH_2$)	–	–	0,3018	0,3210	1,06	VB_2 (I)
	–	–	0,3018	0,3110	1,03	VB_2 (II)
$V_4C-15(Ti,V)B_2$ (исходный состав $V_4C-7,5VC-7,5TiH_2$)	0,5596	1,206	–	–	2,16	V_4C
	–	–	0,2997	0,3068	1,02	$(Ti,V)B_2$
V_4C [29]	0,5600	1,208	–	–	2,16	V_4C
$B_{13}C_2$ [18]	0,5617	1,209	–	–	2,15	$B_{13}C_2$
TiB_2 [25]	–	–	0,3038	0,3220	1,06	TiB_2
TiB_2 [27]	–	–	0,3024	0,3220	1,07	TiB_2
VB_2 [30]	–	–	0,2993	0,3028	1,01	VB_2
VB_2 [31]	–	–	0,2998	0,3057	1,02	VB_2
VB_2 [27]	–	–	0,3006	0,3056	1,02	VB_2

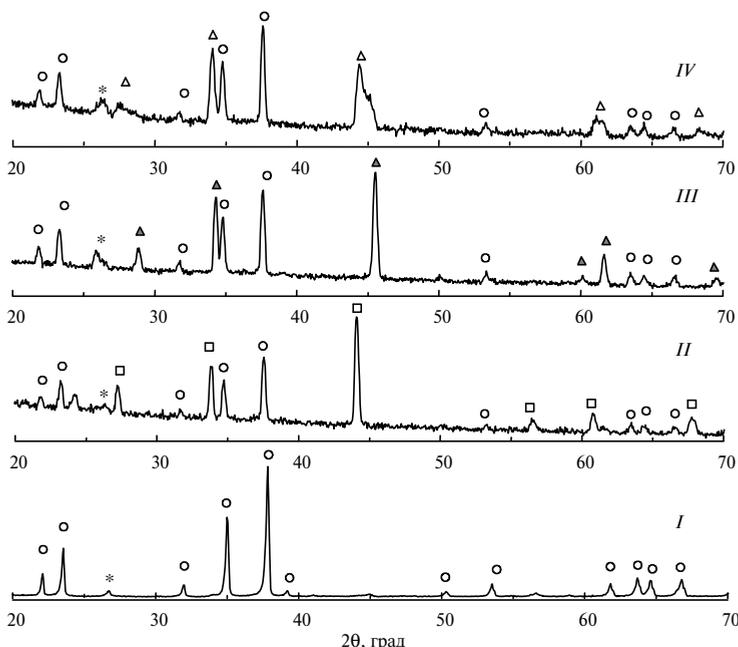


Рис. 2. Типичные дифрактограммы композитов, полученных горячим прессованием при $T = 2200$ °C и $p = 30$ МПа: V_4C (I), $V_4C-15TiB_2$ (II), $V_4C-15(Ti, V)B_2$ (III), $V_4C-15VB_2$ (IV); V_4C (○), TiB_2 (□), C (*), VB_2 (Δ), $(Ti, V)B_2$ (▲).

Все остальные полученные в этой работе материалы относятся к классу СМС-композитов. После горячего прессования смеси $V_4C-15TiH_2$ получают плотный композит ($\Pi = 0\%$), состоящий из зерен карбида бора, на границах которого присутствует соединение титана с гексагональной решеткой типа AlB_2 и некоторое количество свободного углерода (см. табл. 4). Это соединение – твердый раствор на основе диборида титана (оксикарбоборид), т. е. фактически это TiB_2 , в котором часть бора изоморфно замещена углеродом и кислородом (табл. 6). Присутствие карбида титана в полученных при $T = 2200\text{ }^\circ C$ материалах рентгенографически не выявлено. Содержание бора в соединении V_4C повышается, о чем свидетельствует возрастание периодов решетки до $a = 0,5610\text{ нм}$ ($\Delta a = 0,006\text{ нм}$), $c = 1,212\text{ нм}$ ($\Delta c = 0,003\text{ нм}$) (см. табл. 5). Это можно объяснить частичным удалением углерода из структуры карбида бора. Можно предположить, что формирование структуры при реакционном горячем прессовании происходит следующим образом: при достижении $650\text{ }^\circ C$ гидрид титана диссоциирует с выделением химически активного титана и создает восстановительную атмосферу, очищающую поверхность порошков от кислорода и свободного углерода и способствующую лучшему уплотнению:



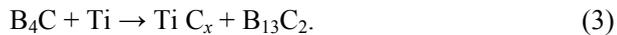
Таблица 6. Результаты МРСА горячепрессованных композитов $V_4C-15MeB_2$

№ спектра	Характеристика фазы	Содержание элементов, % (по массе)				
		B	C	O	Ti	V
Композит $V_4C-15TiB_2$ (см. рис. 3, а)						
2	Межзеренная, TiB_2-C-O^*	32,8	10,0	3,0	54,2	–
3	Межзеренная, TiB_2-C-O^*	31,5	11,8	2,0	54,6	–
6	Основная (матричная), $V_4C-O-Ti^*$	71,7	26,5	1,4	0,4	–
7	Основная (матричная), $V_4C-O-Ti^*$	76,0	22,2	1,3	0,6	–
Композит $V_4C-15VB_2$ (см. рис. 3, б)						
1	Межзеренная, $VB_2-C-O-Ti(I)^*$	25,8	2,4	5,0	0,9	66,0
2	Межзеренная, $VB_2-C-O-Ti(I)^*$	33,0	3,5	6,1	0,8	56,6
4	Межзеренная, $VB_2-C-O-Ti(II)^*$	41,4	6,1	5,2	1,0	46,4
5	Межзеренная, $VB_2-C-O-Ti(II)^*$	39,7	2,7	3,5	1,3	52,9
6	Основная (матричная), $V_4C-O-Ti-V^*$	74,2	24,1	1,0	0,1	0,7
7	Основная (матричная), $V_4C-O-Ti-V^*$	75,1	23,5	0,7	0,1	0,7
Композит $V_4C-15(Ti, V)B_2$ (см. рис. 3, в)						
2	Межзеренная, $(Ti, V)B_2-C-O^*$	27,9	3,9	9,2	17,0	42,1
3	Межзеренная, $(Ti, V)B_2-C-O^*$	37,5	7,3	2,5	27,2	25,6
4	Межзеренная, $(Ti, V)B_2-C-O$	41,5	8,6	5,8	9,7	34,4
5	Основная (матричная), $V_4C-O-Ti-V^*$	73,4	24,2	2,1	0,2	0,1
6	Основная (матричная), $V_4C-O-Ti-V^*$	68,6	25,9	5,2	0,3	0,2

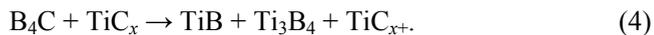
*Твердый раствор.

Известно, что переходные металлы IV–VI групп Периодической системы элементов взаимодействуют с карбидом бора и образуют карбиды металлов

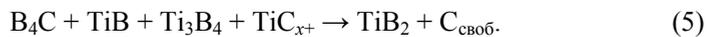
разного состава [1]. На основе термодинамических расчетов было показано, что протекает медленная твердофазная реакция между Ti и V_4C с образованием преимущественно TiC и TiB_2 [19]. Появление субстехиометрического TiC_x и обогащенного бором $V_{13}C_2$ при $T = 700$ °C происходит до образования боридов титана [20; 21] согласно реакции



Она происходит благодаря тому, что диффузионная подвижность атомов углерода в Ti намного выше, чем атомов бора [22]. Несмотря на сильные ковалентные связи между атомами в ромбоэдрической структуре карбида бора, углерод диффундирует из него быстрее, чем бор, что приводит к образованию кольцевой структуры в зернах V_4C , где в центре находится обогащенный бором карбид $V_{13}C_2$ [21]. Далее при $T = 800$ °C появляются бориды TiB и Ti_3B_4 :



И только при температуре выше 1800 °C образуется наиболее стабильный термодинамически устойчивый диборид титана TiB_2 и выделяется свободный углерод C [20]:



В работах К. Niihara в композите V_4C – TiB_2 , полученном реакционным спеканием смеси V_4C – TiC , на межзеренных границах V_4C – V_4C , TiB_2 – TiB_2 , V_4C – TiB_2 зафиксировано осаждение прослоек углерода по плоскостям (002) [23]. На полученной нами рентгенограмме слабая линия свободного углерода также присутствует и его содержание выше, чем в поликристаллическом V_4C (см. табл. 4). Согласно данным микрорентгеноспектрального анализа, в V_4C незначительно (до 0,8 %) растворяется титан (табл. 6). Известно, что взаимная растворимость боридов титана и карбида бора невысока [1, 24]. Повышение диффузионной активности компонентов при взаимной растворимости способствует уплотнению в областях границ раздела контактирующих фаз. Содержание кислорода в композиционном материале возрастает. Так, в зернах V_4C оно составляет 1–1,5 %, а в фазе диборида титана – 3,0 % (см. табл. 6). Известно, что TiB_2 кристаллизуется в гексагональной сингонии (структурный тип AlB_2 , C32). В микроструктуре материала диборид титана выглядит как светлая межзеренная фаза в прослойках между зернами и в более крупных скоплениях на стыках зерен. Параметры решетки образовавшегося *in situ* TiB_2 : $a = 0,3040$ нм, $c = 0,3250$ нм близки к известным из литературы значениям $a = 0,3038$ нм, $c = 0,3220$ нм [25]. Присутствие фазы TiB_2 в виде межзеренных включений затрудняет (ингибирует) рост зерна V_4C и препятствует распространению трещин (рис. 3, а). В дополнение к этому, вновь образовавшаяся фаза диборида имеет наиболее совершенные связи с поверхностью зерен V_4C . Вероятно, именно с этим связан самый высокий рост предела прочности при изгибе R_{bm} на 67 % до 583 МПа и повышение трещиностойкости K_{Ic} на 64 % до 4,1 МПа·м^{1/2} (рис. 4). Прочность полученных авторами материалов превышает на 16 % прочность композитов V_4C – TiB_2 , исследованных в [7]. Увеличение размера включений TiB_2 с 0,5 мкм до 2,5 мкм влияет на повышение трещиностойкости K_{Ic} с 2,8 до 3,5 МПа·м^{1/2} [5]. В полученном материале размер включений диборида титана больше – 5–10 мкм (см. рис. 3, микроструктура 1), поэтому и K_{Ic} возрастает до 4,1 МПа·м^{1/2}. Однако эта величина ниже трещиностойкости 6,0 МПа·м^{1/2} полученных авторами аналогичных по составу, но более крупнозернистых материалов [26].

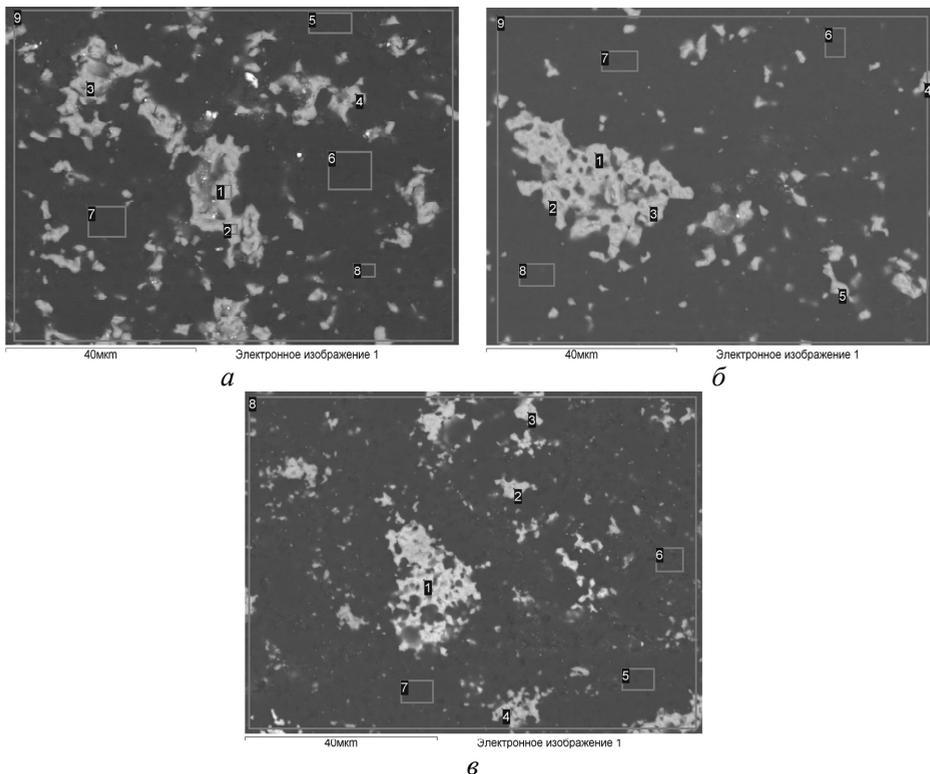
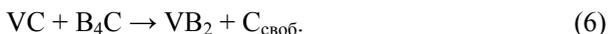


Рис. 3. Микроструктура поверхности шлифов горячепрессованных композитов: $V_4C-15TiB_2$ (а), $V_4C-15VB_2$ (б), $V_4C-15(Ti, V)B_2$ (в).

Смесь $V_4C-15VC$ в процессе горячего прессования превращается в композит V_4C-VB_2 ($\Pi = 3\%$) (рис. 3, б). При этом матричная фаза карбида бора обогащается углеродом и кислородом до $V_{3,8}CO_{0,03}$, в ней также до 0,7% растворяется ванадий (см. табл. 6). Карбид бора из-за повышенного содержания углерода имеет сниженный период решетки: $a = b = 0,5595$ нм ($\Delta a = -0,009$ нм), $c = 1,206$ нм ($\Delta c = -0,003$ нм). В межзеренной фазе *in situ* образуется твердый раствор на основе борида VB_2 в результате протекания реакции



Кроме этого, в дибориде ванадия растворяется до 5% кислорода и до 4% углерода (см. табл. 6), поэтому соединение можно охарактеризовать как оксикарбоборид ванадия. По результатам рентгеновского фазового анализа наблюдается расщепление пиков (хорошо заметно на углах $2\Theta = 44^\circ$ или 62° на рис. 2), что свидетельствует об образовании двух фаз на основе твердого раствора диборида (оксикарбоборида) ванадия одинаковой структуры, обозначенные авторами как VB_2-C-O (I) и VB_2-C-O (II), которые отличаются периодом решетки. Условно их можно разделить на дибориды с большим (см. табл. 6, точки 1, 2) и меньшим (см. табл. 6, точки 4 и 5) содержанием ванадия. Эти фазы имеют одинаковые параметры решетки по осям a и b , но отличаются по оси c (см. табл. 5). Сильная размытость линий говорит о присутствии небольшого (до 1%) количества промежуточных фаз, возможно, твердого раствора двух диборидов.

В структуре этого материала также находится до 3% свободного углерода, что подтверждают результаты рентгеновского фазового анализа (см.

табл. 4). С помощью МРСА определили, что углерод присутствует в основном на границах раздела, а кислород сосредоточен преимущественно в межзеренной фазе диборида ванадия. Образование прослойки углерода в межзеренных границах значительно снижает показатели прочности композитов. Для повышения этих характеристик необходимо связывать свободный углерод, добавляя, например, свободный бор в соотношении С:В = 1:3,6 [1]. Очевидно, с этим процессом, наряду с присутствующей остаточной пористостью, связан сравнительно небольшой (только на 15 %) рост прочности и на 50 % большая трещиностойкость (см. рис. 4).

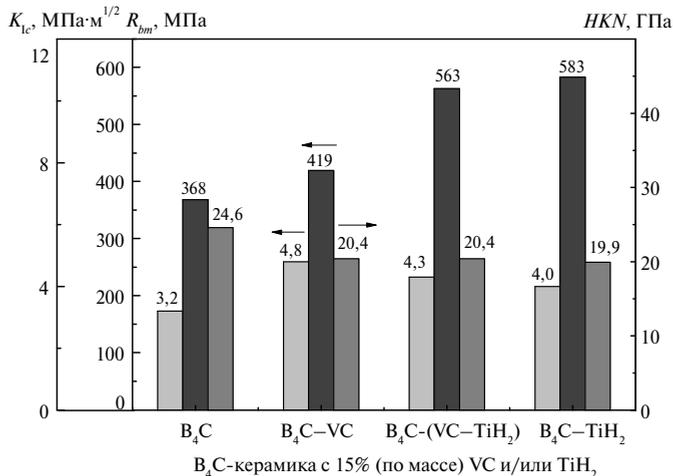
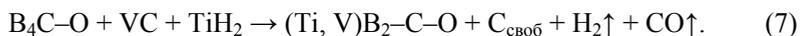


Рис. 4. Предел прочности при изгибе R_{bm} (столбец по центру), твердость по Кнупу HKN (справа) и трещиностойкость K_{1c} (слева) карбида бора и материалов на его основе с 15 %-ной модифицирующей добавкой VC, VC-TiH₂ и TiH₂; соотношение VC:TiH₂ = 1:1.

Смесь $B_4C-7,5TiH_2-7,5VC$ в процессе горячего прессования превращается в плотный B_4C -композит ($\Pi = 0$). Матричная фаза карбида бора обогащается углеродом и кислородом до $B_{3,22}CO_{0,09}$, металлы титан и ванадий растворяются в ней мало – 0,2 % (см. табл. 6). По границам зерен карбида бора располагается вторичный мелкодисперсный (размером меньше 1 мкм) твердый раствор на основе диборида (Ti, V)B₂ (см. рис. 3, в), образованный вследствие реакций, схематически описанных уравнением



VB₂ и TiB₂ – это бориды с гексагональной решеткой подобного структурного типа (AlB₂, C32), близкими периодами решетки и соотношением периодов $c/a \approx 1$. Так, для TiB₂ $a = 0,3024$ нм, $c = 0,3220$ нм, $a/c = 1,066$; а для VB₂ $a = 0,3006$ нм, $c = 0,3056$ нм, $a/c = 1,017$ [27]. Очевидно, что такие дибориды образуют неограниченные твердые растворы. В нашем композите встречаются разные соотношения Ti/V. Например, в точке 2 Ti/V = 30/70, в точке 3 Ti/V = 50/50, в точке 4 Ti/V = 80/20 (см. табл. 6 и рис. 3, в). Вследствие реакционного спекания в этой системе, в отличие от предыдущего состава, образуется непрерывный ряд твердых растворов замещения, что подтверждается результатами рентгеновского анализа – наблюдаются четкие пики диборида титана, в котором полностью растворился диборид ванадия, смещенные вправо, что свидетельствует об уменьшении периода решетки (см. рис. 2, табл. 5). Причем образование твердого раствора сопровождается не только

изменением периода решетки, но и уширением дифракционных пиков (см. рис. 2). В $(\text{Ti}, \text{V})\text{B}_2$ также растворяется до 7,3 % углерода и 6,7 % кислорода (см. табл. 6). Как было показано в [28], *in situ* образованные включения имеют когерентные связи с матрицей карбида бора, и, следовательно, вносят дополнительный вклад в повышение прочности и трещиностойкости. Полученные материалы обладают оптимальным сочетанием: повышенными на 60 % прочностью $R_{bm} = 560$ МПа и на 76 % трещиностойкостью $K_{Ic} = 4,4$ МПа·м^{1/2} при наименьшем снижении твердости *HKN* до 20,4 ГПа (на 17 %), что обеспечивается образованием мелкодисперсного легированного диборида $(\text{Ti}, \text{V})\text{B}_2$. Такие материалы наиболее перспективны для использования в условиях жесткого абразивного износа.

ВЫВОДЫ

В результате изучения особенностей образования структуры и фазового состава материалов на основе карбида бора с добавками TiH_2 и/или VC установлено, что при реакционном горячем прессовании образуются композиты, которые состоят из матричной фазы карбида бора, *in situ* образованных включений твердых растворов на основе диборидов соответствующих металлов и свободного углерода. Образование и распад твердых растворов $\text{Ti}-(\text{V})-\text{B}-\text{C}(-\text{O})$ в межзеренных границах обеспечивает дисперсное упрочнение композитов за счет появления фаз микронного размера на основе твердых растворов диборидов и имеет значительный потенциал для улучшения прочностных характеристик.

Реакционным спеканием под давлением получены плотные керамические материалы на основе карбида бора с добавками $(5-15)(\text{TiH}_2-\text{VC})$ с повышенным пределом прочности при изгибе $R_{bm} = 420-580$ МПа и высокой трещиностойкостью $K_{Ic} = 4,1-4,8$ МПа·м^{1/2} при сохранении твердости *HKN* = 19–20 ГПа, перспективные для использования в условиях жесткого абразивного износа.

*Методом реакційного гарячого пресування отримано композити системи $\text{B}_4\text{C}-(5-15\%)(\text{TiH}_2-\text{VC})$, встановлено особливості структури й визначено рівень фізико-механічних параметрів. Отримані щільні дисперснозміцнені матеріали з високою границею міцності під час згинання ($R_{bm} = 420-580$ МПа) і підвищеною тріщиностійкістю ($K_{Ic} = 4,1-4,8$ МПа·м^{1/2}) при збереженні твердості *HKN* = 19–20 ГПа є перспективними для використання в умовах жорсткого абразивного зносу.*

Ключові слова: композиційний матеріал, B_4C , TiH_2 , VC , границя міцності під час згинання, твердість по Кнупу, тріщиностійкість.

*The peculiarities of the structure and the level of physico-mechanical properties of hot pressed CMC-composite of $\text{B}_4\text{C}-(5-15 \text{ wt } \%)(\text{TiH}_2-\text{VC})$ system. A dense, dispersed strengthening materials with a high bending strength ($R_{bm} = 420-580$ MPa) and increased fracture toughness ($K_{Ic} = 4,1-4,8$ MPa·m^{1/2}), while maintaining the hardness *HKN* 19–20 GPa, have been produced, promising for use in hard abrasive wear.*

Keywords: composite material, B_4C , TiH_2 , VC , bending strength, Knoop hardness, fracture toughness.

1. Кислый П. С., Кузенкова М. А., Боднарчук Н. И., Грабчук Б. Л. Карбид бора. – К.: Наук. думка, 1988. – 216 с.
2. Thevenot F. Boron carbide – a comprehensive review // J. Eur. Ceram. Soc. – 1990. – N 6. – P. 205–225.
3. Орданьян С. С. О закономерностях взаимодействия в системе $\text{B}_4\text{C}-\text{Me}^{\text{IV-VI}}\text{B}_2$ // Огнеупоры. – 1993. – № 5. – С. 15–17.
4. Zachariev Z. New superhard ternary borides in composite // Materials Metal. Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses / Ed. J. Cuppoletti. – Croatia: InTech, 2011. – Ch. 3. – P. 61–78.

5. Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S. High strength B_4C - TiB_2 composites fabricated by reaction hot-pressing // J. Eur. Ceramic Soc. – 2003. – **23**, N 7. – P. 1123–1130.
6. Zorzi J. E., Perottoni C. A., Da Jornada J. A. H. Hardness and wear resistance of B_4C ceramics prepared with several additives // Mater. Lett. – 2005. – **59**, N 23. – P. 2932–2935.
7. Yue X., Zhao S., Lü P., et al. Synthesis and properties of hot pressed B_4C - TiB_2 ceramic composite // Mater. Sci. Eng. A. – 2010. – **527**, N 27–28. – P. 7215–7219.
8. Григорьев О. Н., Ковальчук В. В., Запорожец О. И. и др. Получение и физико-механические свойства композитов B_4C - VB_2 // Порошк. металлургия. – 2006. – № 1/2. – С. 59–72.
9. Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S. B_4C - CrB_2 composites with improved mechanical properties // J. Eur. Ceram. Soc. – 2003. – **23**, N 3. – P. 561–565.
10. Wenbo H., Jiaying G., Jihong Z., Jiliang Y. Microstructure and properties of B_4C - ZrB_2 ceramic composites // Int. J. Eng. Innov. Technol. (JEIT). – 2013. – **3**, N 1. – P. 163–166.
11. Kim H.-W., Koh Y.-H., Kim H.-E. Reaction sintering and mechanical properties of B_4C with addition of ZrO_2 . // J. Mater. Research. – 2000. – **15**, N 11. – P. 2431–2436.
12. Deng J., Sun J. Microstructure and mechanical properties of hot-pressed $B_4C/TiC/Mo$ ceramic composites // Ceram. Int. – 2009. – **35**, N 2. – P. 771–778.
13. Deng J., Zhou J., Feng Y., Ding Z. Microstructure and mechanical properties of hot-pressed $B_4C/(W,Ti)C$ ceramic composites // Ceram. Int. – 2002. – **28**, N 4. – P. 425–430.
14. Wen G., Li S. B., Zhang B. S., Guo Z. X. Processing of *in situ* toughened B–W–C composites by reaction hot pressing of B_4C and WC // Scripta Mater. – 2000. – **43**. – P. 853–857.
15. Горелюк С. С., Расторгуев Л. И., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. – М.: Металлургия, 1983. – 200 с.
16. JCPDS–International Centre for Diffraction Data. PCPDFWIN v. 1.30 – Newtown Square, PA: The Centre, 1997.
17. Anders R., Beauvy M. Hot Pressing of Boron Carbide // Ceram. Int. – 1983. – **10**, N 2. – P. 49–55.
18. Kwei G. H., Morosin B. Structures of the boron-rich boron carbides from neutron powder diffraction: implications for the nature of the inter-icosahedral chains // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**. – P. 8031–8039.
19. Hitoshi T., Taroh A., Tadashi O., Koji K. Synthesis of TiB_2 - TiC composites by solid-state reaction between B_4C and Ti Powders // J. Ceram. Soc. Japan. – 1999. – **107**, N 11. – P. 1041–1045.
20. Shamekh M., Pugh M., Medraj M. Understanding the reaction mechanism of in-situ synthesized $(TiC-TiB_2)/AZ91$ magnesium matrix composites // Mater. Chem. Phys. – 2012. – **135**. – P. 193–205.
21. Zhao H., Cheng Y. B. Formation of TiB_2 - TiC composites by reactive sintering // Ceram. Int. – 1999. – **25**, N 4. – P. 353–358.
22. Shen P., Zou B., Jin S., Jiang Q. Reaction mechanism in self-propagating high temperature synthesis of $TiC-TiB_2/Al$ composites from an $Al-Ti-B_4C$ system // Mater. Sci. Eng. A. – 2007. – **454–455**. – P. 300–309.
23. Niihara K., Nakahira A., Hirai T. The effect of stoichiometry on mechanical properties of boron carbide // J. Amer. Ceram. Soc. – 1984. – **67**, N 1. – P. 13–14.
24. Макаренко Г. Н., Марек Э. В. Твердые материалы на основе карбида бора / Высоко-температурные карбиды. – К.: Наук. думка, 1975. – С. 165–169.
25. Самсонов Г. В., Серебрякова Т. И., Неронов В. А. Бориды. – М.: Атомиздат, 1975. – 376 с.
26. Ивженко В. В., Кайдаш О. Н., Сарнавская Г. Ф. и др. Особенности формирования структуры и свойств в системе B_4C-TiH_2 при реакционном спекании под давлением // Сверхтв. материалы. – 2011. – № 1. – С. 46–58.
27. Goldschmidt H. J. Interstitial alloys // Borides. Plenum. – New York; Butterworths, London, 1967. – Ch. 6. – P. 254–295.
28. Chen M. W., McCauley J. W., LaSalvia J. C., Hemker K. J. Microstructure characterization of commercial hot-pressed boron carbide ceramics // J. Amer. Ceram. Soc. – 2005. – **88**, N 7. – P. 1935–1942.
29. JCPDS–International Centre for Diffraction Data. PCPDF 35-0787. B_4C .
30. Norton J. T., Blumenthal H., Sindeband S. J. Structure of diborides of titanium, zirconium, columbium, tantalum and vanadium // Metall. Trans. – 1949. – **185**. – P. 749–751.
31. Qi C. J., Jiang Y. H., Liu Y. Z., Zhou R. Elastic and electronic properties of XB_2 ($X = V, Nb, Ta, Cr, Mo$, and W) with AlB_2 structure from first principles calculations // Ceram. Int. – 2014. – **40**, Issue 4. – P. 5843–5851.

Поступила 19.01.18
После доработки 25.01.18
Принята к публикации 25.01.18