

УДК 669.018.95:539.4.015:665.3:621.762.5

Лобода П.І., к.т.н., доц.

Богомол Ю.І., аспір.

Онисько Є.А., магістр

Національний технічний університет України "КПІ"

СПЛАВИ НАДТВЕРДИХ ПОРОШКОВИХ МАТЕРІАЛІВ $V_4C - TiB_2$ ДЛЯ ТВЕРДОСПЛАВНОГО ІНСТРУМЕНТУ

Кількісним металографічним аналізом структури та температури плавлення пресовок із суміші порошків карбіду бору та дибориду титану уточнено хімічний склад евтектичного сплаву в квазібінарній діаграмі стану V_4C-TiB_2 . Показано, що добавки порошку аморфного бору активують процес ущільнення при індукційному спіканні порошкових матеріалів на основі карбіду бору, які можуть бути застосовані для одержання направлено армованих керамічних композитів способом зонної плавки порошкових матеріалів з розчинником домішок, що рухається.

Карбід бору є однією з найтвердіших хімічних сполук. Його мікротвердість у чистому вигляді досягає 49 ГПа. Але міцність, як у більшості керамічних матеріалів, у карбіді бора невисока і суттєво залежить від щільності мікроскопічних дефектів структури (границя міцності на згин – 264,6 МПа для гарячепресованого зразка з пористістю $P < 18 \%$) [1, 2]. Не дивлячись на це, завдяки високій абразивній стійкості, V_4C широко використовується в безударних парах тертя [3, 4], як індентори для вимірювання твердості, для виготовлення шліфувальних і розрізних кругів, ріжучих елементів бурових коронок, піскоструйних сопел, філь'єр, тощо [5]. Великі перспективи має використання карбіду бору в якості правлячого інструменту взамін алмазних, або алмазно-металевих олівців [6, 7].

Особливістю матеріалів на основі карбіду бору з добавками перехідних металів IV – VI груп періодичної системи елементів є більш висока твердість і менша крихкість в порівнянні з чистим V_4C . На сьогоднішній день відомо, що мікротвердість фази на основі карбіду бору в сплавах $B - C - Ti$ і $B - C - Zr$ досягає значень 60 – 70 ГПа. Це дає змогу використовувати такі матеріали в якості інденторів для вимірювання твердості твердих і тугоплавких матеріалів при високих температурах (до 1650 °C) [8, 9].

З літературних джерел відомо, що матеріали на основі карбіду бору в основному отримують традиційними методами спікання і гарячого пресування. Систематичні дослідження процесів спікання порошків чистого і технічного карбіду бору показали, що інтенсивне ущільнення пресовок відбувається в дуже вузькій області передплавильних температур ($0,8 - 0,9 T_{пл}$) [10, 11]. При цьому основним механізмом переносу маси вважається механізм активованого ковзання по границям зерен, що забезпечує ущільнення до 80 – 90 % в початковий період ізотермічної витримки. Подальше ущільнення протікає шляхом об'ємної самодифузії.

Інтенсифікувати процес спікання можна введенням різних добавок, в тому числі металів, їх сполук, стеклол, глинозему [12, 13, 14]. Але такі добавки найчастіше приводять до зниження твердості і стійкості при високих температурах сплавів системи В₄С – ТіВ₂. Використання бору в якості активуючої добавки при спіканні дає змогу уникнути погіршення фізико-механічних властивостей матеріалу, тому що бор входить до складу карбіду бору і дибориду титану і не являється домішкою.

Використання спрямованої кристалізації евтектичних сплавів дозволяє під час однієї технологічної операції отримувати композиційні матеріали з керамічною матрицею армованою рівномірно розподіленими керамічними дискретними волокнами [15]. Тоді як при одержанні таких композитів способами порошкової металургії матеріал матриці в вигляді порошку та армуючих включень в вигляді волокон виготовляються окремо, а потім з'єднуються між собою в процесі цілої низки технологічних операцій змішування, формування та спікання, укладки, гарячого пресування, просочування, тощо.) При спрямованій кристалізації евтектичного сплаву спрощується технологія виготовлення і відкривається можливість формувати досконалі міжфазні границі з низькою енергією і, як наслідок, більш рівноважну, в порівнянні з порошковими, структуру композиту, в якому матриця добре зв'язана зі зміцнюючою фазою. Найбільш досконала евтектична структура, що складається з направлено розміщених у матриці дискретних волокон, отримується спрямованою кристалізацією при додержанні оптимальних технологічних умов (температури, швидкості кристалізації, тощо) [16]. Можна припустити, що спрямовано закристалізована евтектика системи В₄С – ТіВ₂ дасть змогу отримати значно вищий рівень фізико-механічних властивостей матеріалів на основі карбіду бору, а значить і значно розширити області їх використання. Але вирощування хімічно і структурно досконалих кристалів евтектичних сплавів зазначених систем згідно з [17] неможливе без знання будови діаграми стану, реологічних властивостей вихідних порошкових заготовок, тобто здатності ущільнюватися в процесі швидкісного високочастотного безперервного нагрівання.

Тому з метою визначення хімічного складу і температури плавлення евтектики та можливості застосування для одержання спрямовано закристалізованих сплавів пористих порошкових заготовок в роботі досліджено вплив добавок бору, теплофізичних характеристик порошків вихідних компонентів та температурно-часових умов високочастотного нагрівання на ущільнення, фазовий склад та структуру пресовок сформованих із суміші порошків карбіду бору та дибориду титану.

Хімічний склад евтектичного сплаву може бути визначений по температурі плавлення зразків виготовлених з різним співвідношенням компонентів. На сьогодні діаграма плавкості квазібінарної системи В₄С – ТіВ₂ вивчена недостатньо, а ті дані які є в літературі дуже наближені і суттєво розходяться по хімічному складу та температурі плавлення евтектики.

Так у роботі [18] розглядається діаграма плавкості системи В_{4,5}С – ТіВ₂, де склад евтектики 88 мас.% В_{4,5}С – 12 мас.% ТіВ₂, а температура плавлення 2310 °С. В роботі [19] показано, що В₄С і ТіВ₂ утворюють евтектику з температурою плавлення 1900 °С і вмістом 30 мас.% ТіВ₂.

Для дослідження діаграми плавкості псевдобінарної системи В₄С – ТіВ₂ готувалися зразки з вмістом ТіВ₂ в суміші, відповідно, 10, 20, 30, 35, 40, 50, 60, 70, 80 і 90 мас.%. Вплив добавок бо-

ру, температури і часу на процес спікання евтектичного сплаву системи $V_4C - TiB_2$ вивчався на пресовках виготовлених із суміші евтектичного складу системи $V_4C - TiB_2$ і добавкою бору в кількості 0, 1, 3, 5, 10 і 20 об. %.

Змішування вихідних порошків боридів для зразків усіх типів проводилося семикратним протиранням через сито з розміром комірки 100 мкм. Отримані суміші пресувались (з добавкою 2,5 %-ного водного розчину полівінілового спирту) в циліндричній прес-формі і отримувались пресовки діаметром 10 мм і висотою 10 мм, які потім піддавались сушці у вакуумній сушильній шафі. При спікання та плавленні пресовки нагрівалися в індукційній високочастотній установці "Кристал -206" у середовищі гелію під тиском 2 атм. Зразки розміщувалися на підкладках з чистого TiB_2 , або W і розігрівались кільцевим індуктором.

Плавлені зразки розрізались на електроіскровому станку, шліфувались і піддавались металографічному аналізу на мікроскопі "NEOPHOT 21".

Оскільки випромінювальна спроможність матеріалів у великій мірі залежить від пористості, хімічного і фазового складу, які змінюються в процесі нагрівання, то контроль температури плавлення за допомогою пірометра був ускладнений. Тому для дослідження діаграми плавкості фіксувався струм накаливання при якому зразки розплавлялися. Потім будувалася калібровочна крива залежності температури від струму накаливання і за нею визначалися температури плавлення зразків (рис. 1).

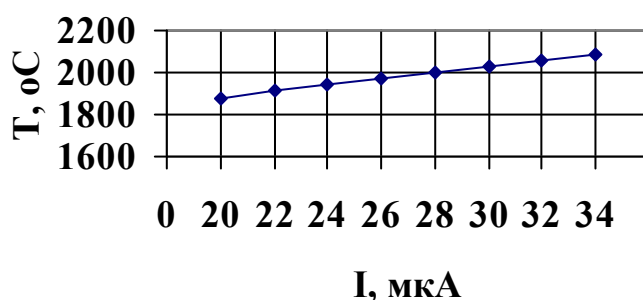


Рис. 1 - Калібровочна крива залежності температури від струму накаливання.

За результатами дослідження виявлено, що діаграма плавкості системи $V_4C - TiB_2$ має евтектичний характер (рис. 2), а найменшу температуру плавлення 1880 °C проявляють пресовки, що складаються із 65 мас. % порошку V_4C і 35 мас. % TiB_2 . За даними кількісного металографічного аналізу середній вміст зерен TiB_2 у евтектиці становить 23 об. %, що у перерахунку дорівнює 35 мас. %. Втрата маси зразка в процесі плавлення не перевищувала 0,3 % від маси вихідної пресовки. Тому можна вважати, що склад евтектичного сплаву визначений більш точно ніж в роботах [18, 19].

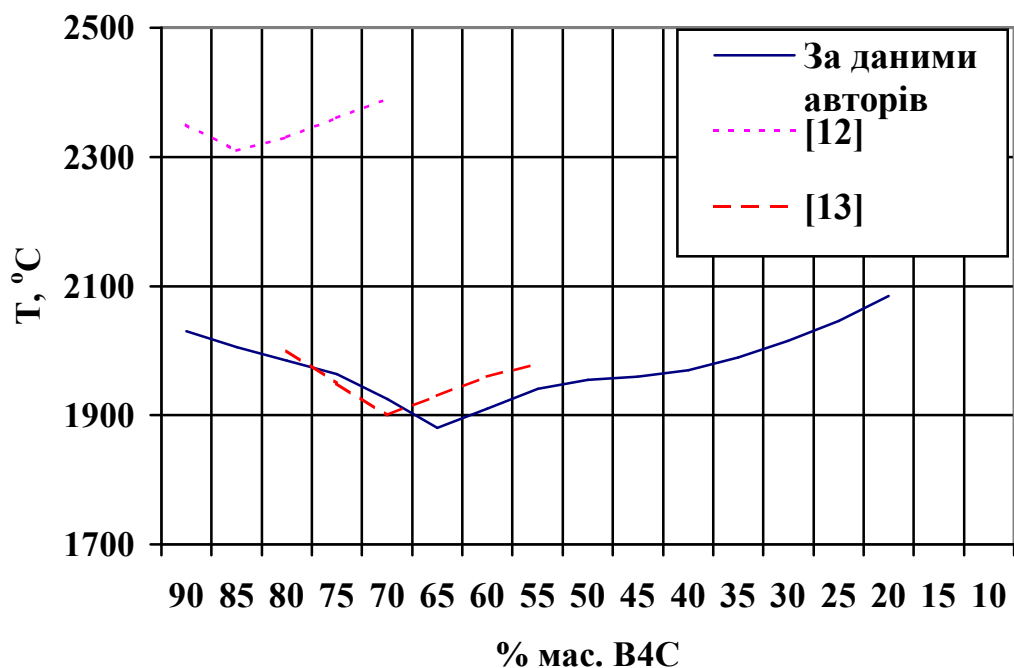


Рис. 2 - Концентраційна залежність температури плавлення сплавів системи В₄С - ТiВ₂.

Для виявлення оптимального шляху виготовлення сплаву евтектичного складу було експериментально вивчено декілька технологічних схем. Вони вибирались з того розрахунку, що складові системи В₄С – ТiВ₂ можуть отримуватися синтезом з елементів, який супроводжується великим екзотермічним ефектом, що повинно сприяти формуванню композиційного матеріалу при більш низьких енергетичних затратах [20]:



Виходячи з цього суміші евтектичного складу готувалися змішуванням трьох різних за хімічним складом вихідних порошоків:

1. В₄С + ТiВ₂;
2. В₄С + Тi + В;
3. В + Тi + С (графіту).

Під час плавлення було помічено, що зразки усіх трьох типів вихідних сумішей погано розігріваються струмами високої частоти, тому спочатку проводився розігрів вольфрамової чи диборидної безпористої підкладки, а потім завдяки теплопровідності від підкладки розігрівався весь зразок до Т = 1200 °С. Після такого стартового розігрівання зразок стає електропровідним і до більш високих температур гріється безпосередньо токами високої частоти, що виникають в поверхневих шарах циліндричної пресовки. Нагрівання зразка із суміші порошоків В₄С і ТiВ₂ показало, що помітна об'ємна усадка починає проходити лише при досягненні передплавильних температур (1650 °С за показами пірометра "Промінь"). Для зразків із сумішей В₄С + Тi + В і Тi + В

+ С активна усадка спостерігається при температурах початку протікання екзотермічної реакції синтезу боридів (1500 °С), що задовільно співпадає з даними роботи [20].

При проведенні металографічного аналізу виявлено, що на усіх зразках в вигляді окремих ділянок спостерігається евтектична структура, яка представляє собою матрицю із карбиду бору і дисперсні волокна дибориду титану діаметром 0,25 – 2,5 мкм, довжиною 1 – 70 мкм і відстанню між волокнами 1 – 5 мкм.

Мікроструктура в усіх трьох випадках подібна. В поверхневих шарах зразка спостерігається регулярна евтектична структура. Волокна витягнуті в напрямку від поверхні до центру циліндричного зразка. По мірі наближення до центральної частини зразка евтектична структура зникає, волокна TiB₂ поступово збільшуються у розмірах до 80 мкм, розміщуються хаотично і подекуди переходять у рівноважні зерна, з'являється пористість. В центральній частині зразка представляють собою пористу матрицю із зерен карбиду бору з хаотично розміщеними видовженими зернами TiB₂.

При кількісному аналізі мікроструктури розправлених і потім закристалізованих пресовок евтектичного складу виявилась закономірна залежність геометричних розмірів структурних складових евтектики від способу їх приготування. Так середня товщина волокон для сумішей падає у ряду (Ті + В + С) → (В₄С + В + С) → (В₄С + TiB₂). Така ж залежність спостерігається і для середньої довжини волокон.

Таблиця 1

Залежність геометричних розмірів структурних складових евтектики від способу приготування суміші

Тип вихідної суміші	Ті + В + С	В ₄ С + В + С	В ₄ С + TiB ₂
Середня товщина волокон, h, мкм	1	0,8	0,5
Середня довжина волокон, d, мкм	25	15	10
Середня відстань між включеннями, l, мкм	3	2,5	1,5

Дані рентгенофазового аналізу підтвердили, що зразки усіх трьох видів складаються тільки із В₄С і TiB₂.

Суттєва відмінність структури між поверхневими шаром і центральною частиною зразків одержаних із трьох різних за хімічним складом вихідних сумішей може бути пов'язана з низьким рівнем теплопровідності як самих матеріалів порошків (табл. 2) так і порошкової пресовки сформованої із них, оскільки при високочастотному нагріванні переважно розігрівається поверхневий шар пресовок, а їх об'ємна частина прогрівається за рахунок передачі тепла теплопровідністю.

Відомо, що бездефектна волокниста структура формується при мінімальній долі зміцнюючої фази і особливо при використанні великого температурного градієнту. При зменшенні температурного градієнту евтектика переходить у пластинчасту [15]. Для отриманих зразків найбільший температурний градієнт має місце поблизу циліндричної поверхні зразка, а далі до центру він

поступово зменшується, що і спричиняє ріст пластинчастих зерен диборидної фази. В центральній частині зразка, де температурний градієнт практично відсутній, зерна набувають рівноважної форми.

Величина температурного градієнту в значній мірі буде залежати також від послідовності процесів хімічної взаємодії, що протікають між вихідними компонентами при їх нагріванні. Найбільшим температурний градієнт міг встановлюватися при нагріванні суміші В₄С – ТіВ₂ оскільки тепло виділяється тільки в поверхневому шарі зразка. У випадку суміші В₄С – Ті – В, спочатку проходила екзотермічна реакція синтезу ТіВ₂, що розповсюджувалася по всьому об'єму зразка з виділенням додаткового тепла, яке приводить до зменшення перепаду температури між поверхнею зразка та його центральною частиною. У третьому випадку паралельно ішли дві екзотермічні реакції синтезу (1) і (2), що сприяло ще більшому розігріванню об'єму зразка та зменшенню температурного градієнту ніж в двох попередніх. У випадку максимального теплового ефекту температурний градієнт по площині зразка зменшується і волокна встигають вирости в більшій мірі (d_{ср} = 1 мкм, h_{ср} = 25 мкм) ніж при плавленні суміші В₄С – ТіВ₂, коли тепловий ефект відсутній і температурний градієнт максимальний.

Таблиця 2

Теплофізичні властивості компонентів, що входять до складу композита В₄С-ТіВ₂

Компонент	Теплопровідність, λВт/(м*К)	Питома теплоємність, С _p ²⁹⁸ , Дж/(моль*К)	КТР, α _r *10 ⁶ /К
В ₄ С	15 (1073 К)	52,49	6,43
ТіВ ₂	69,92 (1300 К)	44,53	5,2
В	1,26 (293 К)	11,96	8,0
С (графіт)	29 (1873 К)	8,53	2,1
Ті	22,08 (298 К)	25,0	9,2

При дослідженні впливу добавок бору, температури і часу на процес спікання евтектичного сплаву системи В₄С – ТіВ₂ в умовах індукційного нагрівання вимірювались геометричні розміри і маса зразків до та після спікання. За цими даними розраховувались пористість, усадка і відносна втрата маси.

Дослідження впливу добавок бору на ущільнення в процесі спікання евтектичного сплаву В₄С – ТіВ₂ проводилося при температурі 1800°С. Встановлено (рис.3), що введення в вихідну суміш до 5 об.% порошку аморфного бору активує процес усадки, що добре узгоджується з результатами спіканню боридів РЗМ та перехідних металів і пов'язується з більшою рухливістю атомів не зв'язаного в тугоплавкій сполуці бору, а також протіканням процесу утворення твердих розчинів бору в бориді титану та карбіді бору. При добавках більше 5 об.% прошарок порошку бору, який має значно нижчу теплопровідність в порівнянні з частинками бориду (табл.2) збільшується, що при швидкісному нагріванні та невеликих ізотермічних витримках (до 10 хв.) приводить до нерівномірного нагрівання пресовки, що спікається. Спочатку ущільнюються поверхневі

шари, утворюючи оболонку з закритою пористістю (10 %). Подальше прогрівання пресовки по всьому поперечному перерізу викликає підвищення тиску газів в закритих порах, які протидіють ущільненню. Про наявність щільного поверхневого прошарку свідчить також те (Рис. 3, б), що відносна втрата маси майже не залежить від кількості введеного бору і складає близько 5 %, хоча кількість домішки оксиду бору, що переважно випаровується і виявляється на поверхні стінок робочої камери, в вихідній суміші порошоків збільшується. Підвищення температури спікання та збільшення тривалості витримки практично не впливають на величину ущільнення (рис. 3 в), оскільки видалення газів із замкнених пор може протікати тільки шляхом дифузії і при таких значеннях температурно-часових характеристик проходить дуже повільно.

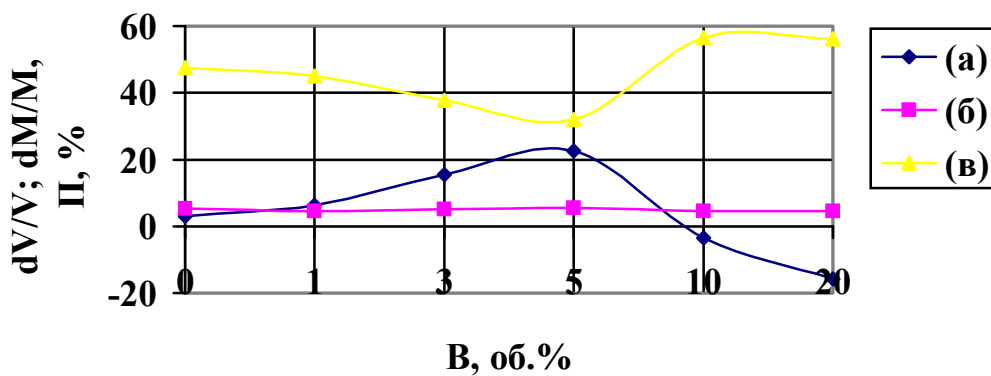


Рис. 3. – Залежність об’ємної усадки (а), відносної втрати маси (б) і пористості (в) після спікання від кількості добавки бору.

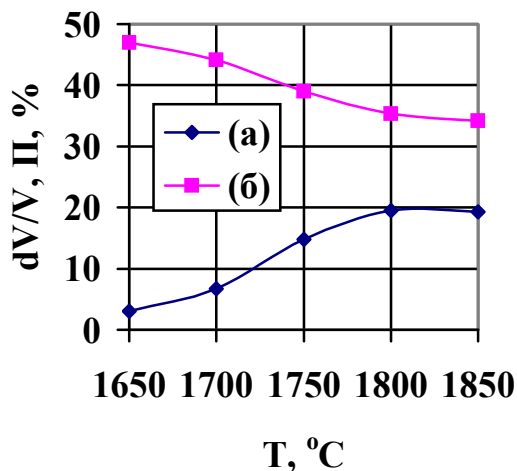


Рис. 4. - Залежності об’ємної усадки (а) і пористості (б) від температури спікання.

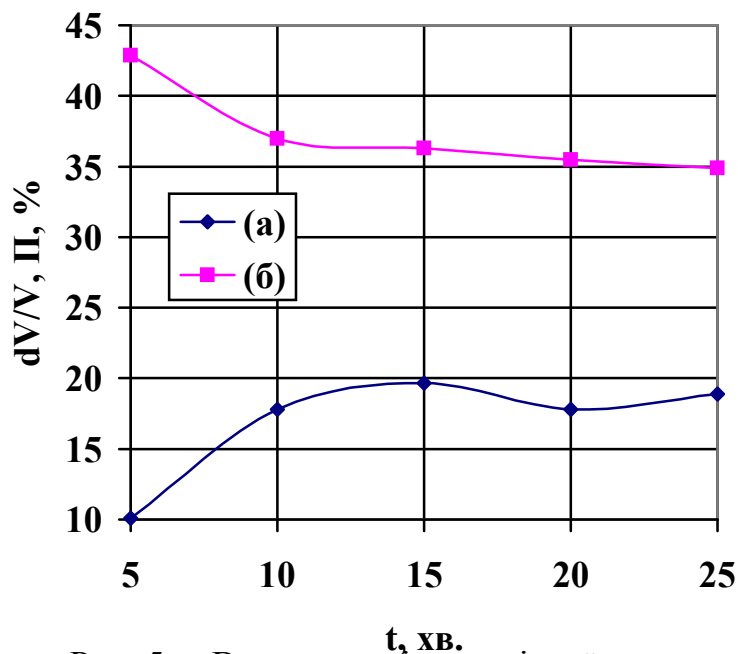


Рис. 5. – Вплив часу ізотермічної витримки на усадку (а) і пористість (б) при спіканні.

Таким чином, в роботі показано, що добавки бору активують процес ущільнення пористих заготовок із суміші порошоків карбиду бору і дибориду титану і можуть застосовуватись для виготовлення армованих керамічних матеріалів способом безтигельної зонної плавки з розчинником домішок, що рухається, якщо знизити газонасиченість вихідного матеріалу, зберігши відкриту пористість, що може бути досягнуто в процесі короткочасного спікання в вакуумі при порівняно невисоких температурах боротермічного синтезу.

ΛΙΤΕΡΑΤΥΡΑ:

1. Miyazaky, Hagio T., Kobayshi K. // J. Mater. Science. 1981. V. 16. № 3. P. 752–762.
2. Boron carbide / Spohn Mary T. // Amer. Ceram. Soc. Bull. – 1995. – 74, №6. – с.113-115.
3. Boron and refractory borides. Springer-Verlag, Berlin, 1977, 656 p.
4. Применение карбида бора в газотермических покрытиях / Комалининов А.В. // Сварочн. производство - 1997 - №6 - с.29-31.
5. Получение ударопрочного керамического материала из карбида бора с использованием ультрадисперсных порошков / Блинов И.В., Орехов И.Е. // Рос. научно-техническая панорама «Новые материалы и технологии». – Москва, 3-4 ноября, 1994: Тез. докл. Направление: композиц., керам., порош. матер. и покрытия. – М., 1994. – с.79.
6. Procède pour la fabrication de carps frites de carbure de bore. Заяв.2723082 Франция МКИ 6C04B35/563 /Burns Gary Thomas, Zang Gregg Alan, Ewald Jeffrey Allen; Dow Gorning Corp.; №9107375 Заявл.17.06.91 Оpubл. 02.02.96.
7. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. М.: Атомиздат, 1975, 374 с.
8. Beanvy M., Saelay C.E.N., Thevenot F. – Ind. Ceram., 1979, v. 12, p. 811-814.
9. Джемелинский В.В., Ковальченко М.С., Макаренко Г.Н. Материалы инденторов для измерения твёрдости при высоких температурах. – Порошковая металлургия, 1973, № 2, с. 97-100.
10. Грабчук Б.Л., Кислый П.С. Некоторые закономерности спекания чистого и технического карбида бора. – Порошковая металлургия, 1976, № 9, с. 18-22.
11. Грабчук Б.Л., Кислый П.С. Спекание карбида бора с малым содержанием свободного углерода. – Порошковая металлургия, 1975, № 7, с. 27-31.
12. Влияние углерода на спекание и микроструктуру карбида бора, обогащенного бором / Li Ping, Wang Yonglan, Yang Jianfeng, Gav Jiqiang, Jin Zhihao // Xi'an Jiaotong daxue xuebao – J.Xi'an Jiaotong Univ.. – 1994. – 28, №2 – с.54-61.
13. Glasson D.R., Jones J.A. – J. Appl. Chem., 1969, v. 19, № 5, p. 137-140.
14. Janes S., Nixdorf – Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1966, Bd 43, № 2, S. 136-145.
15. Эллиот Р. Управление эвтектическим затвердеванием. Пер. с англ./ Под ред. Швиндлермана Л.С. – М.: Металлургия, 1987. 352 с.
16. Лобода П.И. Зонная плавка порошковых тугоплавких материалов // Проблемы специальной металлургии (Вакуумно-индукционная плавка) .-1999.-№2.- с.59.
17. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе: Справ. издание. Челябинск, Металлургия, - 1989 – 368 с.
18. Портной К.И., Самсонов Г.В., Фролова К.И. Некоторые свойства сплавов бориды титана и двойного бориды титана-хрома с карбидом бора.– ЖПХ, 1960, 33, с. 577.
19. Неметаллические тугоплавкие соединения. / Косолапова Т.Я., Андреева Т.В., Бартницкая Т.С., Гнесин Г.Г., Макаренко Г.Н., Осипова И.И., Прилуцкий Э.В., М.: Металлургия, 1985. 224 с.
20. Косолапова Т.Я. Карбиды. М.: Металлургия, 1968, 300 с.

ЛОБОДА Петро Іванович – докторант, кандидат технічних наук, доцент кафедри високотемпературних матеріалів та порошкової металургії НТУУ “Київський політехнічний інститут”.

Наукові інтереси:

- нові порошкові матеріали та технології;
- направлено закристалізовані композиційні матеріали на основі тугоплавких сполук.

БОГОМОЛ Юрій Іванович – аспірант кафедри високотемпературних матеріалів та порошкової металургії НТУУ “Київський політехнічний інститут”.

Наукові інтереси:

- зносостійкі надтверді тугоплавкі матеріали на основі карбиду бору.

ОНИСЬКО Євген Анатолійович – магістр кафедри високотемпературних матеріалів та порошкової металургії НТУУ “Київський політехнічний інститут”.

Наукові інтереси:

- направлена кристалізація армованих матеріалів із дисперсного стану тугоплавких сполук.

Подано 25.09.2000

Лобода П.І., Богомол Ю.І., Онисько Є.А. Сплави надтвердих порошкових матеріалів V_4C – TiB_2 для твердосплавного інструменту

Лобода П.И., Богомол Ю.И., Онисько Е.А. Сплавы надтвердых порошковых материалов V_4C – TiB_2 для твердосплавного инструмента

УДК 669.018.95:539.4.015:665.3:621.762.5

П.И. Лобода, Ю.И. Богомол, Е.А. Онисько Сплавы надтвердых порошковых материалов V_4C – TiB_2 для твердосплавного инструмента

Количественным металлографическим анализом структуры и температуры плавления прес-сопок из смеси порошков карбида бора и диборида титана уточнено химический состав эвтектического сплава в квазибинарной диаграмме состояния V_4C - TiB_2 . Показано, что добавки порошка аморфного бора активизируют процесс уплотнения при индукционном спекании порошковых материалов на основе карбида бора, которые могут быть использованы для получения направлено армированных керамических композитов методом зонной плавки порошковых материалов с движущимся растворителем примесей. Ил.5.

УДК 669.018.95:539.4.015:665.3:621.762.5

The chemical composition of an eutectic alloy in binary structural diagram V_4C - TiB_2 was improved by the quantitative metallographic analysis of structure and melting temperature of compound com-

pacts of a boron carbide and titanium diboride. Is shown, that the additives of a amorphous boron powder activate process of densification at induction sintering of powder materials on a base of a boron carbide, which can be used for reception of directly reinforced ceramic composites by the floating zone method of powder materials with driving solvent of impurities. Fig.5.