

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БЕСКИСЛОРОДНЫХ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Черкасский национальный технологический университет, г. Черкассы

Проаналізовано експериментальні дані, що одержано шляхом побудови діаграм стану ряду систем, які відносять до евтектичних за участі тугоплавких метало-подібних фаз. Зроблено оцінку параметрів складу та характеру утворення специфічних структур сплавів під час змінювання швидкості охолодження.

Проанализированы экспериментальные данные, полученные путем построения диаграмм состояния ряда систем, которые относятся к эвтектическим с участием тугоплавких металлоподобных фаз. Проведена оценка параметров состава и характера создания специфических структур сплавов при изменении скорости охлаждения.

Созданию новых сплавов, которые способны проявлять особые эксплуатационные свойства при воздействии высоких температур, механических нагрузок и коррозионных сред уделяется большое внимание со стороны материаловедов. К таковым относятся перспективные материалы на основе бескислородных тугоплавких соединений-карбидов, боридов, нитридов переходных металлов и их композиций, включая SiC , Si_3N_4 , B_4C , $b-BN$.

Как правило, целесообразным является изучение поведения гетерофазных систем при воздействии различных температур с учетом химического состава, физико-химической природы составляющих сплав компонентов, что достигается путем построения соответствующих диаграмм состояния [1-5]. Среди многих исследователей, которые заложили научную основу современного материаловедения, следует отметить фундаментальные работы Г.В.Самсонова, Р.А.Андреевского, С.С.Орданьяна, Г.Глейтера, В.В.Скоророда и их последователей. Особое внимание уделялось термодинамической стабильности исследованных фазовых составляющих при высоких температурах и давлениях, условиям формирования структур сплавов, имеющих эвтектические превращения. Основным акцентом при создании уникальных свойств в двухкомпонентных сплавах являются учет размера исходных частиц, их химической чистоты, стехиометрии металлоподобных фаз, поведения веществ между собой в широком интервале воздействия температур, установления температур эвтектического превращения сплавов в жидкое состояние и возможности регулирования отвода теплоты в процессе кристаллизации.

Систематизация и анализ целого ряда исследованных нами диаграмм состояния систем $MeC-MeB_2$, $MeN-MeB_2$, $SiC-MeC-MeB_2$, $b-BN-MeB_2-MeC$ позволяют

выявить

за-

© Унрод В.И., 2012

закономерности взаимодействия тугоплавких соединений и сформулировать термодинамические критерии существования квазибинарных разрезов для двойных и тройных систем. На основании экспериментальных исследований установлено, что изученные разрезы на основе исходных фаз $MeC-MeB_2$ описываются эвтектическими диаграммами состояния [3-6].

Индивидуально металлоподобные соединения обладают высокой твердостью вследствие большого вклада ковалентной составляющей химической связи и поэтому отличаются повышенной хрупкостью.

Следовательно, целесообразно искать пути повышения пластических свойств подобного рода сплавов, изучая структуру и свойства исключительно в гетерофазных материалах. Решение задачи формирования заданной структуры сплавов наиболее эффективно осуществлять при исследовании процесса плавления и последующей кристаллизации, установив закономерности поведения сосуществующих фаз.

Плавление и термообработку исследованных систем осуществляют различными методами. Среди них наиболее перспективными определены метод индукционной плавки в магнитном поле, метод плавающей зоны с регулированием процесса направленной кристаллизации, а также плавление образцов в микрообъемах с помощью специально созданных установок для определения начала плавления в условиях высокого вакуума или высокого давления инертного газа, позволяющих сохранять стехиометрию фаз переменного состава карбидов и нитридов *d*-переходных металлов IV-V групп Периодической системы Д.И.Менделеева.

На примере изучения диаграмм состояния в системах $MeC-MeB_2$, где металлом является титан и цирконий, экспериментально было установлено, что растворимость диборидов в соответствующих карбидах не превышает 3...7 %, а металлоподобные карбиды в кристаллической структуре диборидов практически нерастворимы.

На основании построенных диаграмм состояния нами проведен комплекс исследований кристаллообразования ряда сплавов до- и заэвтектических составов, а также эвтектических составов. Анализ условий термообработки, при которой возможным является формирование специфической микроструктуры для двухфазных сплавов, показал, что при кристаллизации из расплава одна из ведущих фаз имеет форму пластин или стержней и отличается рядом особых свойств (повышенной пластичностью и пониженной твердостью). Было установлено, что сплавы эвтектического состава обладают повышенной термостойкостью при длительном отжиге вплоть до $T = 0,8...0,9$ от температуры эвтектического плавления. Температура, при которой наблюдали термическую стабильность для изученных систем $ZrC-ZrB_2$, $TiC-TiB_2$, $NbC-NbB_2$, оценивается в 2500...2900 К. Подобное состояние эвтектического сплава можно трактовать с позиции энергетической характеристики кристаллографических связей на

межфазных границах зерен, отличающихся когерентным или полуккогерентным строением, а также минимизацией межфазной энергии, что позволяет сохранять структурно-чувствительные свойства композиций, такие как жаростойкость и термопрочность.

Измерение агрегатной твердости эвтектик при температуре 298 К показало значительное снижение этой величины по сравнению с таковой для индивидуальных фаз карбидов титана, циркония, ниобия и соответствующих диборидов. Сопоставление результатов определения ползучести при высоких температурах и износостойкости приводит к выводу о проявлении признаков повышения пластичности, мало характерной для таких металлоподобных соединений [7]. Уменьшение размеров и объема деформируемых частиц, вероятно, приводит к увеличению относительных прочностных величин. С учетом вероятности возникновения на межфазных границах дислокаций несоответствия, отсутствия микротрещин на отпечатках после измерения микротвердости и снижения агрегатной твердости эвтектик можно предположить проявление повышенной деформируемости в гетерофазной структуре за счет скольжения дислокаций несоответствия по этим межфазным разветвленным границам. Повышенная пластичность отмечалась при измерении «горячей» твердости и ползучести сплавов в интервале температур 1000...1200 К [7,8].

Закономерности взаимосвязи морфологических особенностей структуры и поведения эвтектик в системах карбид-диборид *d*-переходных металлов свидетельствуют об актуальности исследования влияния скорости охлаждения сплавов на комплекс физико-механических свойств эвтектических сплавов в данных системах [9-14].

Объектом изучения, главным образом, служили системы карбид-диборид титана и циркония. Экспериментальные результаты зависимости влияния концентрации сосуществующих фаз в системе $ZrC-ZrB_2$ и параметрами скорости кристаллизации приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Влияние скорости охлаждения на структуру сплавов в системе $ZrC-ZrB_2$

Содержание $ZrBr_2$ в сплаве, %	Яркостная температура плавления, $T_{я_2}$, °С	Соотношение токов на индукторе, I_1/I_2	Скорость охлаждения, $V_{охл}$, град/с	Микроструктура	Химический анализ на углерод, %		Агрегатная твердость H_{μ} , кг/мм ²
					до плавления	после плавления	
55	2420	0,80	от 3 до 5	грубый конгломерат	5,11	5,00	1700
55	2420	0,80	более 10^3	тонкодифференцированная эфтетика-	5,11	4,96	1200
55	2420	0,80	$\sim 10^2$	ячеистый фронт	-	-	1200
70	2500	0,90	$\sim 10^2$	слоистая структура	3,39	3,30	1200
57	2450	0,85	$\sim 10^3$	выделение избыточной фазы	4,81	4,76	-

При сравнительно медленной скорости охлаждения эвтектического сплава в интервале 3...5 град/с наблюдается формирование структуры «грубого конгломерата» (рис. 1,а). По-видимому, вследствие малой скорости охлаждения не происходит формирование тонкодисперсной структуры из-за индивидуальных

особенностей карбида титана (г.ц.к. кристаллическая решетка) и диборид циркония (г.п.у. кристаллическая решетка). Подобная структура характерна для двойных металлических систем, в которых подобное наблюдается в условиях кристаллизации, приближенных к равновесным.

С увеличением скорости охлаждения в интервале $10^2 \dots 10^4$ град/с при установлении градиента концентрации вдоль фронта кристаллизации происходит образование эвтектических зерен-колоний. Морфология формирующихся структур существенно зависит от степени переохлаждения расплава в зависимости от выбора метода плавления экспериментальных образцов (рис. 1,б-з). В пределах одной эвтектической колонии при квазистационарном отводе теплоты наблюдается веерообразное расположение закристаллизованных фаз, что является следствием роста первичной фазы перпендикулярно фронту кристаллизации. Максимальное отклонение от «макроскопической оси» достигается на периферии колонии и в этом случае сферическая структура эвтектики переходит в пластинчатую (рис. 1,д).

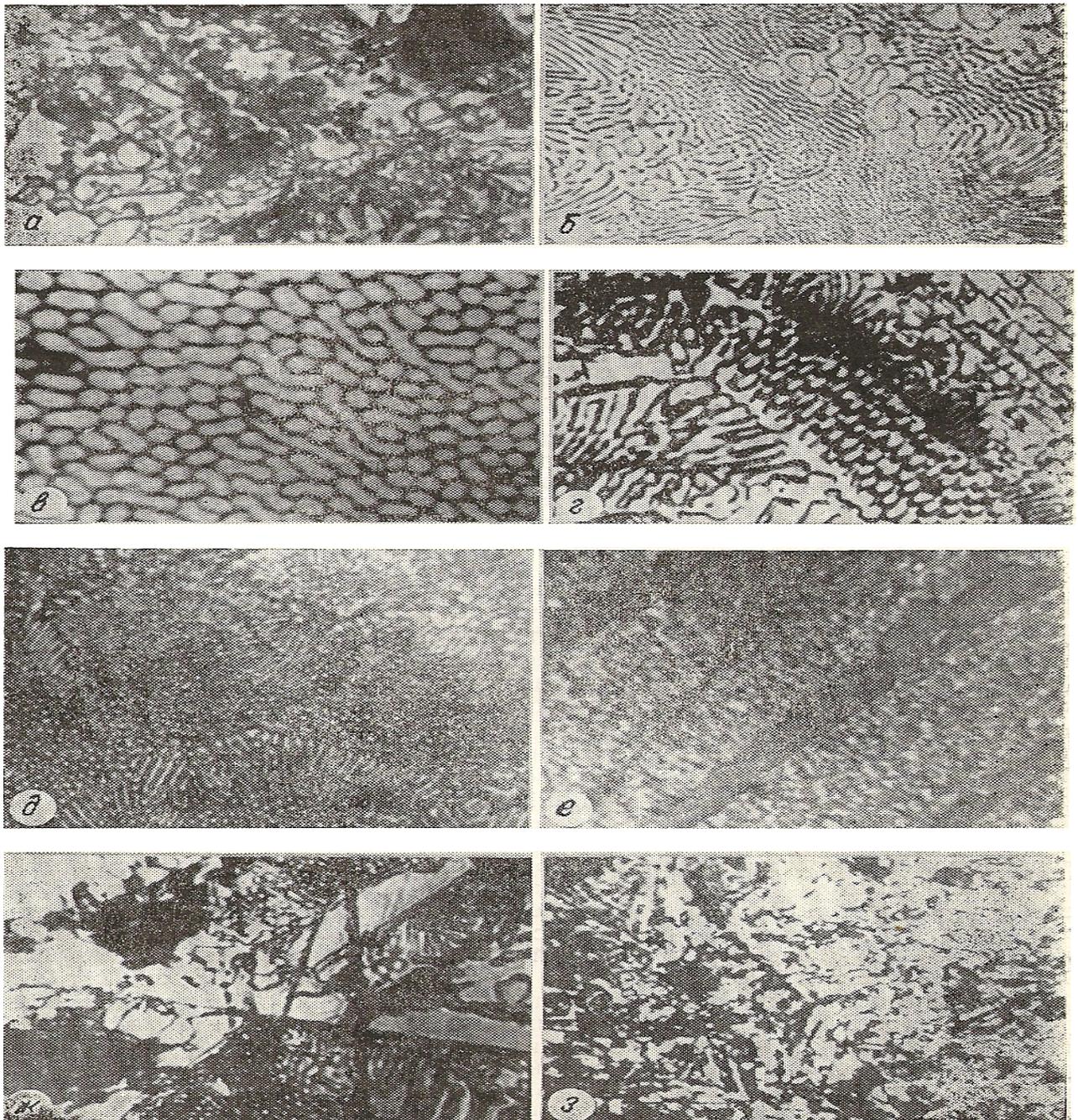


Рисунок 1 – Микроструктуры сплавов в системах $MeC-MeB_2$ в зависимости от химического состава и скорости охлаждения (x 1400):

- a* - эвтектика в системе $ZrC-ZrB_2$ «грубый конгломерат» $V_{охл} = 3...5$ град/с;
б - эвтектика при $V_{охл}$ более 10^2 град/с;
в - эвтектика при $V_{охл}$ более 10^3 град/с;
г - эвтектика в системе $TiC-TiB_2$; $V_{охл}$ более 10^3 град/с;
д - эвтектика в системе $ZrC-ZrB_2$ в условиях квазистационарного отвода теплоты, $V_{охл} = 10^2$ град/с;
е - слоистая структура заэвтектического сплава (70 % ZrC -30 % ZrB_2), $V_{охл} = 10^2$ град/с;
ж - структура заэвтектического сплава (30 % ZrC -70 % ZrB_2), $V_{охл}$ более 10^3 град/с;
з - структура вырожденной эвтектики при охлаждении сбросом капли в изложницу, $V_{охл}$ более 10^3 град/с

Морфология заэвтектического сплава с учетом контролируемого режима охлаждения представляет собой слоистую структуру, которая состоит из последовательно чередующихся слоев гексагонального диборида циркония и

собственно эвтектики. Формирование слоистой структуры объясняется образованием избыточной фазы диборида циркония, кристаллизующегося в виде пластин, армирующих эвтектическую матрицу за счет роста ZrB_2 преимущественно по оси «с» (рис. 1,е).

Охлаждение заэвтектических сплавов в системе карбид-диборид циркония путем сброса капли расплава в медную изложницу приводит к формированию мелкозернистой структуры эвтектики (рис. 1,ж), в которой карбид циркония расположен по границам и между пластинками диборида. Образующиеся ободки означают, что это зоны, состоящие из карбидной фазы, через которые диборидные пластины имеют доступ к эвтектике. Следует отметить, что собственно эвтектика при уменьшении скорости охлаждения формирует колонии, характерно располагающиеся между пластинчатыми кристаллами ZrB_2 .

В условиях, при которых достигается высокая скорость охлаждения (более 10^3 град/с), можно получить тонкодифференцированную эвтектику путем ее прораствания монокристалльно с образованием зерен колоний (рис. 1,б). При анализе подобного рода структур предполагается, что происходит изменение размера фаз, которые, кристаллизуясь по мере удаления от центра эвтектического зерна, переходят из стержневой формы в пластинчатую вследствие большего подвода жидкой фазы к пластинкам диборида циркония и усиливают их рост.

Следует отметить особенность эвтектической кристаллизации в местах локального первичного контакта микрокристаллов тугоплавких соединений с последующим прорастванием базовой ведущей фазы в непрерывной матрице другой фазы.

Выводы

Анализ условий образования заданной структуры в исследованных псевдобинарных системах позволяет определить основные факторы, влияющие на создание керамических композиционных материалов, обладающих повышенными высокотемпературными механическими свойствами. Особое внимание при проведении процесса кристаллизации эвтектических сплавов необходимо уделять химической чистоте исходных материалов, контролю дефектности фаз внедрения и контролю скорости охлаждения сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Орданьян, С. С.* Взаимодействие в системе $ZrC-ZrB_2$ [Текст] / С. С. Орданьян, В. И. Унрод // Порошковая металлургия. – 1975. – № 5. – С. 61-64.
2. *Орданьян, С. С.* Взаимодействие в системе $TiC-TiB_2$ [Текст] / С. С. Орданьян, В. И. Унрод, А. И. Августиник // Порошковая металлургия. – 1975. – № 9. – С. 40-43.
3. Взаимодействие в системе $TaC-TaB_2$ [Текст] / С. С. *Орданьян*, В. И. Унрод, В. С. Полищук, Н. М. Сторонкина // Порошковая металлургия. – 1976. – № 9. – С. 40-43.
4. *Орданьян, С. С.* Взаимодействие в системе $NbC-NbB_2$ [Текст] / С. С. Орданьян, В. И. Унрод, Е. К. Степаненко // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1977. – Т. 13, № 2. – С. 373-375.
5. *Орданьян, С. С.* Взаимодействие в системе $HfC-HfB_2$ [Текст] / С. С. Орданьян, В. И. Унрод, А. Е. Луценко // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1977. – Т. 13, № 3. – С. 546-547.

6. *Шурин, А. К.* Квазитройная система Fe-TiC-TiB₂ [Текст] / А. К. Шурин, Н. А. Разумова // Порошковая металлургия. – 1979. – № 12. – С. 60-64.
7. *Спивак, И. И.* Исследование ползучести в двойных системах TiB₂-TiC, ZrB₂-ZrN [Текст] / И. И. Спивак, Р. А. Андриевский, В. В. Клименко // Порошковая металлургия. – 1974. – № 8. – С. 17-21.
8. *Орданьян, С. С.* Исследования в области химии силикатов и окислов [Текст] / С. С. Орданьян, А. И. Августиник, В. Ш. Вигдергауз. – М. : Наука. 1975. – 220 с. – Библиогр. : с. 195-199.
9. *Смирнов, В. В.* Плавка во взвешенном состоянии электропроводящих образцов больших масс и объемов [Текст] / В. В. Смирнов, И. В. Коркин // Известия АН СССР. Металлы. – 1978. – № 3. – С. 89-95.
10. *Бочвар, А. А.* Исследование механизма и кинетики кристаллизации сплавов эвтектического типа [Текст] / А. А. Бочвар – М.: Металлургиздат, 1935. – 81 с. – Библиогр. : с. 71-78.
11. *Сомов, А. И.* Эвтектические композиции [Текст] / А. И. Сомов, М. А. Тихоновский – М. : Металлургия, 1975. – 304 с. – Библиогр. : с. 287-301.
12. *Таран, Ю. Н.* Структура эвтектических сплавов [Текст] / Ю. Н. Таран, В. И. Мазур – М. : Металлургия, 1978. – 312 с. – Библиогр. : с. 296-307.
13. *Пархутик, П. А.* Кинетика и механизм кристаллизации. О зарождающемся действии первичных фаз на кристаллизацию эвтектики при различных условиях охлаждения [Текст] / П. А. Пархутик. – М. : Наука и техника, 1973. – 400 с. – Библиогр. : с. 355 с.
14. *Орданьян, С. С.* Эвтектики в системах с участием тугоплавких соединений и их модели – спеченные композиции [Текст] / С. С. Орданьян, В. И. Унрод // Новые огнеупоры. – 2005. – № 7. – С. 42-48.

Стаття надійшла до редакції 01.12.2011 р.

Рецензент, проф. Б.П. Серода