

УДК 621.762:621.777

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ
КОМПОЗИТОВ ZrB_2-V_4C С ДИСПЕРСНОЙ ФАЗОЙ
В ВИДЕ ПУСТОТЕЛЫХ ОБОЛОЧЕК

В. А. Щербаков*, А. Н. Грядунов, член-корреспондент РАН М. И. Алымов

Поступило 19.10.2018 г.

Представлены результаты исследования формирования микроструктуры керамических композитов ZrB_2-V_4C , полученных методом СВС-прессования. Показано, что в ходе экзотермического взаимодействия в смеси порошков Zr, V и C формируется равновесный продукт СВС, содержащий ZrB_2 в качестве дисперсной фазы и V_4C в качестве керамической связки. Изучено влияние содержания керамической связки (V_4C) на формирование микроструктуры СВС-композитов.

Ключевые слова: керамические композиты, ZrB_2-V_4C , СВС-прессование, механизм формирования микроструктуры.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524852190-193>

Керамические композиты ZrB_2-V_4C обладают уникальным комплексом физико-механических характеристик, сочетающим низкую плотность, высокую тугоплавкость, термостойкость, твёрдость и прочность [1–4]. Они представляют интерес для изготовления лёгкой керамической брони, режущего инструмента, элементов радиационной защиты, износостойких деталей, работающих в агрессивных средах при высоких температурах.

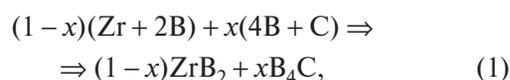
Эффективным способом получения композитов является метод СВС-прессования, в котором в одну технологическую стадию осуществляют самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) и консолидацию горячих продуктов [5]. При этом необходимо, чтобы в результате экзотермического синтеза получились композиты с однородной и мелкодисперсной структурой. Накопленный в этой области опыт показал, что физико-механические характеристики СВС-композитов в значительной степени зависят от теплового режима прессования и особенностей формирования микроструктуры целевого продукта.

При получении методом СВС-прессования металллокерамических композитов на основе систем TiC–Me (Me – порошки Ni, Co, Fe, Cu, Ti) в ходе экзотермического синтеза формируются плотные частицы тугоплавких соединений [6–9]. Образование таких частиц объясняется действием меха-

низма “капиллярного растекания” [10], согласно которому взаимодействие титана и сажи начинается после плавления частиц титана и растекания расплава по поверхности частиц сажи. Этот механизм взаимодействия в теории СВС распространяется на гетерогенные системы, в волне горения которых происходит плавление легкоплавкого металлического реагента.

В настоящей работе при исследовании закономерностей формирования микроструктуры керамических СВС-композитов V_4C-ZrB_2 было впервые обнаружено, что при экзотермическом взаимодействии в гетерогенной системе Zr–C–V формируются частицы ZrB_2 в виде пустотелых оболочек. Важно отметить, что механизм “капиллярного растекания” не позволяет объяснить формирование такой структуры.

СВС-композиты получали по следующей схеме:



где x – массовая доля $(4V + C)$ в реакционной смеси.

Подготовку образцов для экспериментов, экзотермический синтез и консолидацию композитов осуществляли по методике, описанной в [5]. Микроструктуру композитов изучали с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55, Германия (Zeiss Ultra plus Field Emission Scanning Electron Microscope) с одновременным химическим анализом с помощью энергодисперсионной спектроскопии.

*Институт структурной макрокинетики
и проблем материаловедения им. А. Г. Мерджанова
Российской Академии наук, Черноголовка Московской обл.
E-mail: vladimir@ism.ac.ru

Микроструктуры композитов ZrB_2-xB_4C , содержащие 5 и 20 мас.% керамической связки, представлены на рис. 1. Видно, что они имеют качественно разный вид. При содержании связки B_4C 5 мас.% дисперсная фаза ZrB_2 сформировалась в виде плотных частиц размером 10–20 мкм (рис. 1а), а при содержании B_4C 20 мас.% — в виде пустотелых оболочек (рис. 1б). Диаметр пустотелых оболочек соответствует размеру исходных частиц Zr . Минимальный диаметр пустотелых оболочек составляет 3–4 мкм, а толщина оболочки — 1–2 мкм. Важно отметить, что при консолидации синтезированного композита под действием внешней нагрузки пустотелые оболочки не разрушились и сохранили форму, образовавшуюся при экзотермическом взаимодействии исходных частиц циркония с бором. Это указывает на то, что прочность пустотелых оболочек превышает давление горячего прессования.

Для объяснения полученных результатов рассмотрим механизм формирования микроструктуры СВС-композитов, в котором будем учитывать обра-

зование на поверхности металлических частиц слоя тугоплавкого продукта, состоящего из частиц ZrB_2 (рис. 2, 3). Элементарная ячейка исходного образца схематично представлена в виде частицы циркония сферической формы, окружённой пористым слоем, состоящим из сферических частиц бора и сажи. Диаметр металлической частицы значительно превышает диаметр неметаллических частиц, что отражает соотношение размера исходных частиц реагентов в гетерогенной смеси.

В зависимости от соотношения скорости нагрева металлической частицы до температуры плавления и скорости образования слоя тугоплавкого продукта возможны два механизма формирования микроструктуры конечного продукта. Первый механизм реализуется при высокой скорости нагрева, когда металлические частицы плавятся до образования слоя тугоплавкого продукта.

Взаимодействие металлического расплава с бором протекало бы по механизму “капиллярного растекания”, если бы прочность пористого слоя

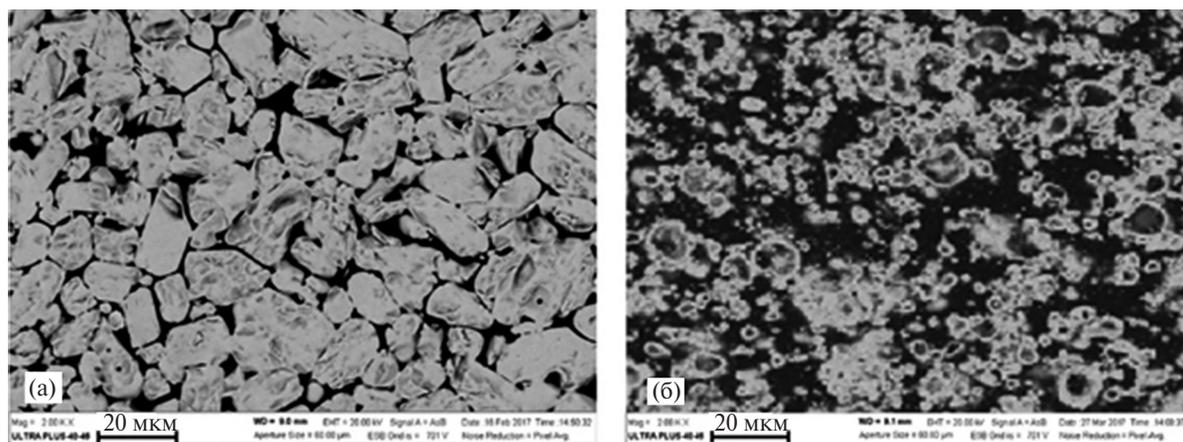


Рис. 1. Микроструктура СВС-композитов ZrB_2-5B_4C (а) и ZrB_2-20B_4C (б) (ZrB_2 — светлая, B_4C — тёмная фаза).

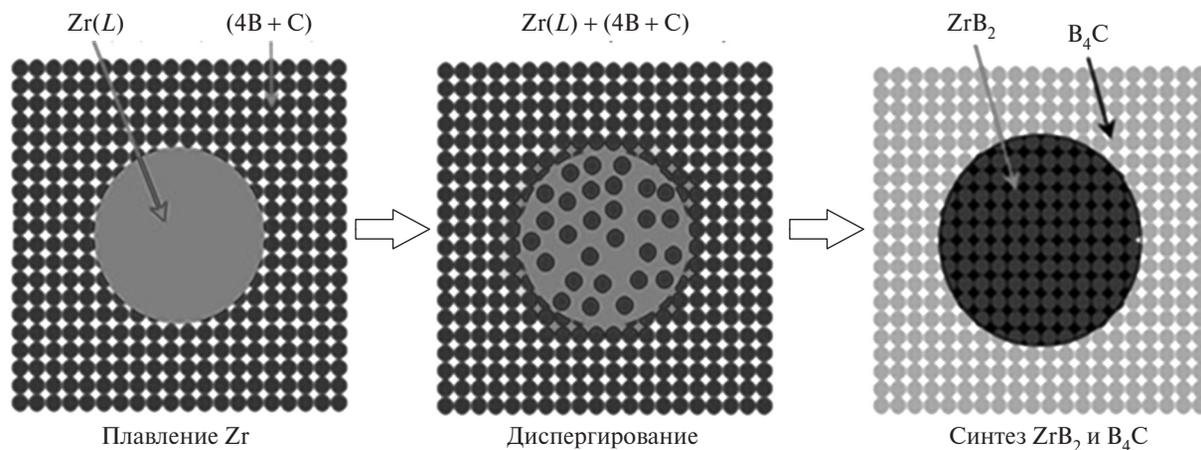


Рис. 2. Схема формирования микроструктуры композитов ZrB_2-B_4C при диспергировании прилегающего слоя из частиц бора и сажи в металлическом расплаве.

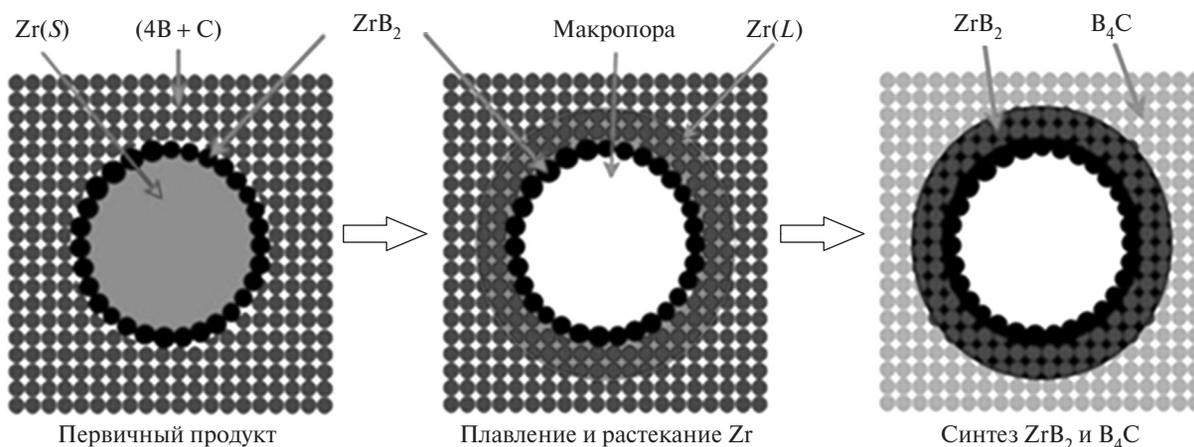


Рис. 3. Схема формирования микроструктуры композитов B_4C-ZrB_2 при образовании слоя первичного продукта на поверхности металлических частиц.

превышала капиллярное давление [11]. При смачивании поверхности частиц бора и сажи расплавом возникает капиллярная сила, под действием которой пористый слой разрушается (диспергирует) на отдельные частицы (рис. 2, стадия диспергирования). В результате частицы бора и сажи втягиваются в металлический расплав, в котором происходит их растворение и формирование плотных частиц ZrB_2 (рис. 2, стадия синтеза).

Второй механизм реализуется при низкой скорости нагрева, когда на поверхности твёрдых металлических частиц образуются слои первичного тугоплавкого продукта ZrB_2 (рис. 3, первичный продукт). Важно отметить, что образовавшийся слой тугоплавкого продукта не является сплошным, а состоит из мелких (меньше 1 мкм) частиц ZrB_2 , которые соединены между собой в точках контакта.

Затем происходит плавление непрореагировавшего ядра частицы циркония. Образовавшийся расплав по открытым порам между первичными тугоплавкими частицами вытекает на наружную поверхность, образуя пустотелые оболочки (рис. 3, плавление и растекание). На завершающей стадии происходит растворение бора в цирконии с образованием тугоплавкого продукта ZrB_2 (рис. 3, синтез).

Таким образом, экспериментально установлено, что на формирование микроструктуры СВС-композитов существенное влияние оказывает твёрдофазное взаимодействие исходных реагентов, в ходе которого на поверхности частиц циркония образуется слой тугоплавкого продукта ZrB_2 . Это приводит к формированию керамического композита, в котором содержатся частицы ZrB_2 в виде пустотелых оболочек. Предложен механизм формирования пустотелых оболочек, в котором последовательно

осуществляются стадии образования слоя тугоплавкого продукта на поверхности твёрдых металлических частиц, плавление непрореагировавшего ядра металлических частиц и растекание расплава на внешней поверхности образовавшегося слоя продукта. Силы смачивания удерживают расплав на поверхности слоя первичного продукта, препятствуя глубокому проникновению в пористый слой. Следует отметить, что расплавленное ядро практически полностью вытекает из оболочки, наружный диаметр которой составляет несколько микрон. Из частиц циркония размером 10–15 мкм расплав вытекает не полностью, что приводит к формированию макропор, форма которых близка к сферической.

Источник финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16–08–00705) с использованием оборудования центра коллективного пользования ИСМАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Neuman E.W., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G. Processing, Microstructure, and Mechanical Properties of Zirconium Diboride-Boron Carbide Ceramics // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 9. P. 6942–6948.
2. He R., Li Jing L., Qu Z., et al. Effects of ZrB_2 Contents on the Mechanical Properties and Thermal Shock Resistance of B_4C-ZrB_2 Ceramics // *Materials and Design.* 2015. V. 71. P. 56–61.
3. Wenbo H., Jiaying G., Jihong Z., et al. Microstructure and Properties of B_4C-ZrB_2 Ceramic Composites // *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.* 2013. V. 3. P. 163–166.
4. Chakraborty S., Debnath D., Mallick A., Das P. Mechanical, Tribological, and Thermal Properties of Hot-Pressed ZrB_2-B_4C Composite // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2015. V. 12. № 3. P. 568–576.

5. *Shcherbakov V.A., Gryadunov A.N., Alymov M.I.* Synthesis and Characteristics of the B_4C-ZrB_2 Composites // *Lett. Materials*. 2017. V. 7. № 4. P. 398–401.
6. *Zhang X., He X., Han J., Qu W., Kvanin V.* // *Mater. Lett.* 2002. V. 56. Iss. 3. P. 183–187.
7. *Zhang X., Xu Q., Han J., Kvanin V.* // *Mater. Sci. Eng. A*. 2003. V. 348. Iss. 1/2. P. 41–46.
8. *Xu Q., Zhang X., Han J., He X., Kvanin V.* // *Mater. Lett.* 2003. V. 57. Iss. 28. P. 4439–4444.
9. *Zhang X., Han J., He X., Kvanin V.* // *J. Mater. Synth. Process*. 2000. V. 8. Iss. 1. P. 29–34.
10. *Розачев А.С., Мукасьян А.С.* Горение для синтеза материалов. Введение в структурную макрокине-тику. М.: Физматлит, 2012. 398 с.
11. *Шербаков В.А.* Диспергирование тугоплавкого реагента в волне безгазового горения // *ДАН*. 1996. Т. 347. № 5. С. 645–648.

SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF ZrB_2-B_4C COMPOSITES WITH THE DISPERSED PHASE AS HOLLOW SHELLS

V. A. Shcherbakov, A. N. Gryadunov, Corresponding Member of the RAS M. I. Alymov

Received October 19, 2018

The formation of the microstructure of ZrB_2-B_4C ceramic composites produced by SHS pressing has been studied. It has been shown that the exothermic interaction in a mixture of Zr, B, and C powders gives an equilibrium SHS product containing ZrB_2 as a dispersed phase and B_4C — as a ceramic binder. The effect of the ceramic binder (B_4C) content on the formation of the microstructure of SHS composites has been studied. It is shown, at content of B_4C 10–20 wt% homogeneous SHS composites were formed consisting monolithic the ZrB_2 particles with a size of 10–12 μm , and at content of B_4C 20–40 wt% — hollow shells consisting of the ZrB_2 particles.

Keywords: ceramic composites, ZrB_2-B_4C , SHS pressing, microstructure formation.