

Основные результаты

1. СВС-композита на основе ZrB_2 -CrB

Методом СВС-компактирования получены образцы режущей керамики, в которой ZrB_2 использовали в качестве дисперсной фазы, а CrB – керамической связки. С использованием термодинамических данных были рассчитаны составы равновесных продуктов и адиабатическая температура горения смеси $(1-x)(Zr+2B)+x(Cr+B)$. Показано, что равновесными продуктами взаимодействия являются ZrB_2 и CrB. С увеличением содержания связки адиабатическая температура горения уменьшается от 3300 до 2100К. Максимальная доля расплавленной связки в конечном продукте составляет 62% мас. Расплавленная связка позволяет увеличить пластичность синтезированного продукта и консолидировать его до минимальной остаточной пористости.

Изучено влияние содержания связки на плотность и микроструктуру СВС-композитов. Показано, что при содержании керамической связкой (CrB) от 10 до 50 мас.% остаточной пористостью композитов менее 1%, а размер частиц ZrB_2 уменьшается от 10 до 0,3 мкм (рис. 1). Определены физико-механические характеристики керамических композитов. Показано, что с ростом содержания керамической связки от 20 до 60 мас.% твердость керамического композита ZrB_2+xCrB по Виккерсу уменьшается от 2800 до 2300 кг/мм². Предел прочности при изгибе составляет 380–400 МПа.

Из полученного композита ZrB_2 –30CrB изготовлены неперетачиваемые режущие пластины, предназначенные для обработки высокотвердых материалов и закаленных сталей. Испытания режущих пластин показали их высокую износостойкость при обработке подшипниковой стали твердостью 64 HRC. Износостойкость керамических резцов превышает износостойкость твердых сплавов на основе карбида вольфрама.

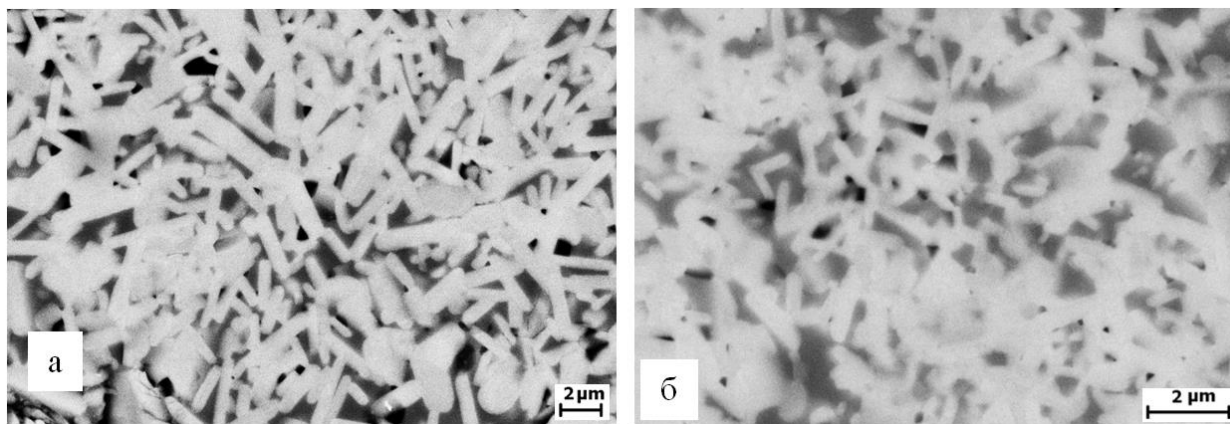


Рис. 1. Микроструктура СВС-композитов, содержащих ZrB_2 (светлая фаза) и CrB (темная фаза): (а) 20; (б) 40 % мас. CrB.

Литература

1. Щербаков А.В., Щербаков В.А., Баринов В.Ю. Синтез композитов ZrB_2 –CrB методом электротеплового взрыва под давлением. // Письма о материалах. 2019. Т. 9 No 1. С. 39–44. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2019-1-39-44>

2. Shcherbakov V.A., Gryadunov A.N., Barinov Yu.N, Botvina O.I. Synthesis and Properties of Composites Based on Zirconium and Chromium Borides. // Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2019, Vol. 60, No. 2, pp. 179–185. ISSN 1067-8212 <https://doi.org/10.3103/S1067821219020135>

2. МА-ЭТВ-компактирование ультратугоплавкого двойного карбида Ta_4ZrC_5

Впервые методом электротеплового взрыва механоактивированной смеси (МА-ЭТВ) порошков тантала, циркония и сажи в условиях квазиизостатического сжатия получены образцы ультратугоплавкого двойного карбида Ta_4ZrC_5 . Высокая эффективность разработанного энергосберегающего метода обусловлена осуществлением в одну стадию экзотермического синтеза ультратугоплавкого композита в режиме теплового взрыва и его консолидация под действием внешней нагрузки. Воспламенение реакционной смеси и дополнительный нагрев конечного продукта электрическим током позволил реализовать оптимальный тепловой режим экзотермического синтеза и консолидации для получения равновесного целевого продукта с заданным химическим и фазовым составом, микроструктурой и минимальной остаточной пористостью.

Изучено влияние механической активации смеси исходных порошков на формирование фазового состава и микроструктуры ультратугоплавкого двойного карбида Ta_4ZrC_5 . Показано, что без активации реакционной смеси в планетарной шаровой мельнице в ходе ЭТВ формируется неоднородный композит, содержащий два твердых раствора: первый на основе карбида тантала, второй – на основе карбида циркония (рис. 1, кривая 1). При использовании предварительной механической активации реакционной смеси в течении 20 минут позволило в ходе экзотермического взаимодействия сформировать однофазный ультратугоплавкий двойной карбид Ta_4ZrC_5 (рис. 1, кривая 2) с размером частиц 2–3 мкм.

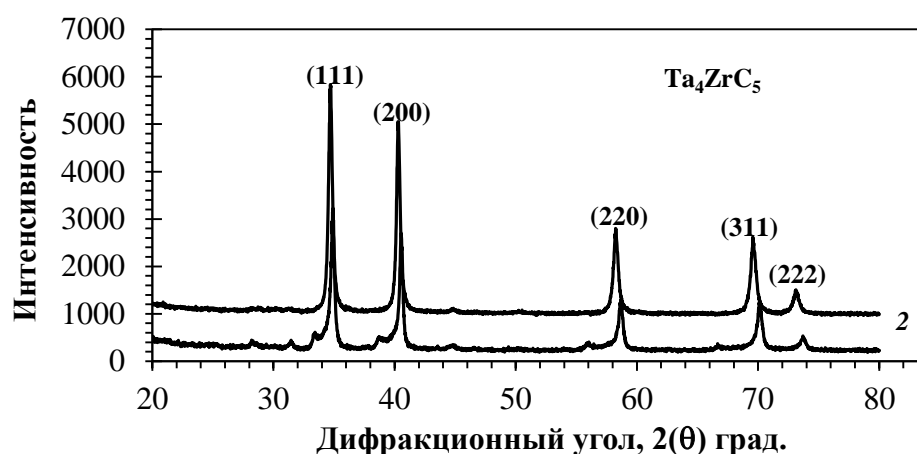


Рис. 1. Дифрактограмма композита Ta_4ZrC_5 , полученного методом МА-ЭТВ.

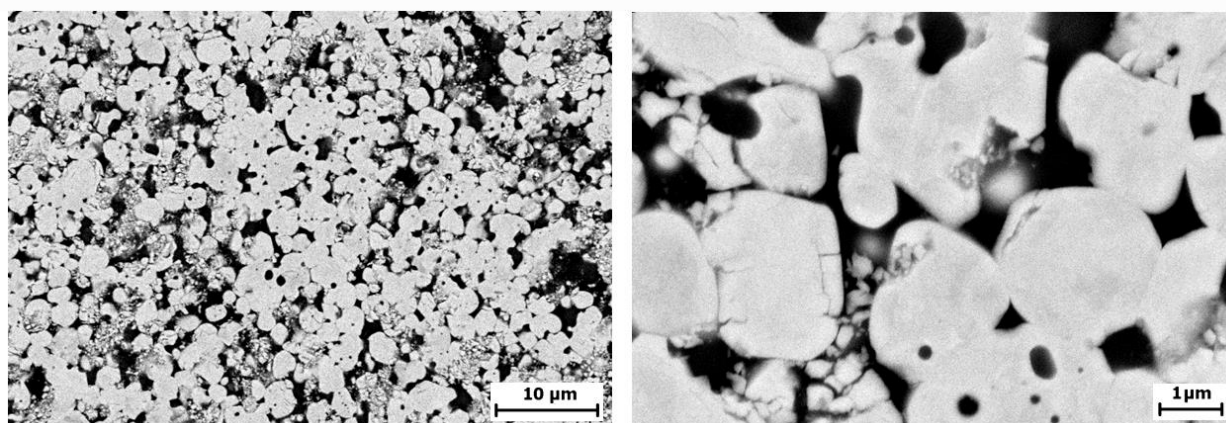


Рис. 2. Микроструктура двойного карбида Ta_4ZrC_5 , полученного методом МА-ЭТВ.

Литература

1. Щербаков В.А., Грядунев А.Н., Вадченко С.Г., Алымов М.И. Экзотермический синтез и консолидация однофазного ультратугоплавкого композита Ta_4ZrC_5 // ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК, 2019, Том 488, № 2, с. 153–156.
<https://doi.org/10.31857/S0869-56524882153-156>

2. Shcherbakov V. A., Gryadunov A. N., Vadchenko S. G., Alymov M. I. Exothermic Synthesis and Consolidation of Single-Phase Ultra-High-Temperature Composite Ta_4ZrC_5 . // Doklady Chemistry, 2019, Vol. 488, Part 1, pp. 242–245. DOI: 10.1134/S0012500819090027

3. МА-ЭТВ-компактирование ультраугоплавкого двойного карбида Hf_4ZrC_5

Методом МА-ЭТВ под давлением получены однофазные твердые растворы на основе системы HfC-ZrC с однородной мелкокристаллической микроструктурой. Изучено влияние высокоэнергетического смешивания на характеристики реакционной смеси порошков металлов и неметаллов, формирование фазового состава и микроструктуру бинарных карбидов. Показано, что при высокоэнергетическом смешивании в гексане происходит разрушение кристаллической структуры частиц Hf и Zr и образование аморфных композитных частиц. В ходе экзотермического синтеза получены однофазные двойные карбиды Hf_2ZrC_3 , Hf_3ZrC_4 , Hf_4ZrC_5 и Hf_5ZrC_6 (Рис. 1). Результаты рентгенофазового анализа хорошо согласуются с данными микроструктурного анализа бинарных карбидов, представленных на рис. 6. Видно, что карбиды состоят из частиц одной фазы размером менее 1 мкм. Это подтверждает то, что в ходе ЭТВ сформировались однофазные бинарные карбиды. Остаточная пористость двойного карбида составляет 10–12%.

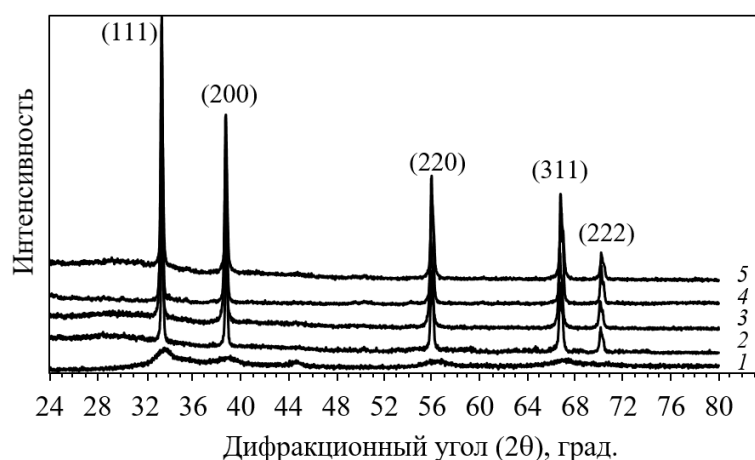


Рис. 1. Диффрактограммы активированной реакционной смеси $4\text{Hf}+\text{Zr}+\text{C}$ (1) и ультраугоплавких двойных карбидов: Hf_2ZrC_3 (2), Hf_3ZrC_4 (3), Hf_4ZrC_5 (4) и Hf_5ZrC_6 (5).

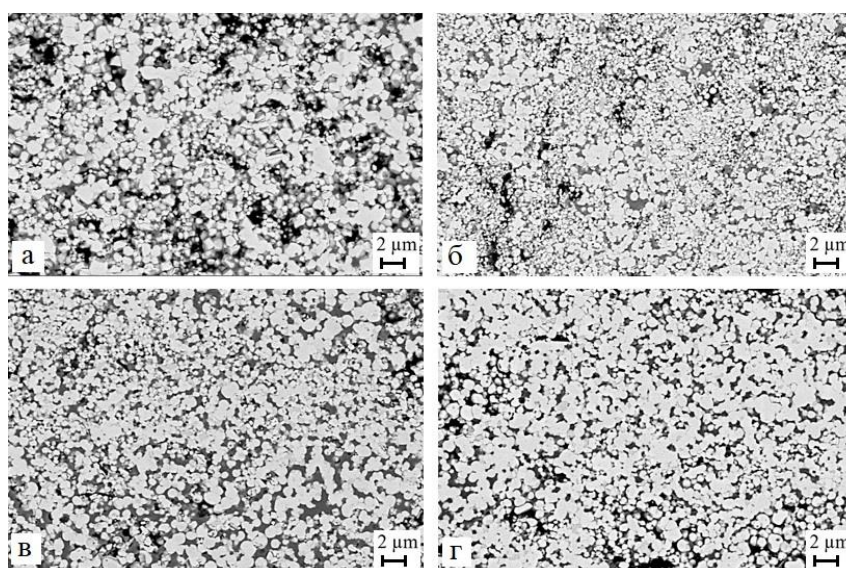


Рис. 2. Микроструктуры бинарных карбидов: Hf_2ZrC_3 (а), Hf_3ZrC_4 (б), Hf_4ZrC_5 (в) и Hf_5ZrC_6 (г).

4. Экзотермический синтез композит WC–W₂C

Методом электротеплового взрыва (ЭТВ) под давлением синтезирован композит WC–W₂C. Способ включает приготовление смеси порошков вольфрама и сажи, формование шихтовой заготовки и нагрев джоулевым теплом до осуществления экзотермической реакции синтеза в условиях квазистатического сжатия. Стимулирование процесса электрическим током позволяет осуществить синтез композита и его консолидацию до минимальной остаточной пористости. В экспериментах шихтовые заготовки нагрева со скоростью 1300К/с при плотности силы электрического тока 20 МА/м². Показано, что при синтезе исходные реагенты полностью превращаются в равновесный конечный продукт, содержащий 77,1 мас.% WC и 22,9 мас.% W₂C (рис. 3). При давлении сжатия 96 МПа максимальная температура нагрева целевого продукта комбинированным источником тепла (теплота экзотермической реакции и джоулевый нагрев) достигла 3300 К, а плотность композита WC–W₂C составляет 12,5 г/см³. Изучено формирование микроструктуры композита WC–W₂C. Показано, что композит содержит частицы W₂C иглообразной формы (рис. 4). Длина частиц превышает 10 мкм, а средняя толщина составляет 45 ÷ 100 нм. Измерение физико-механических характеристик показало, что керамический композит, синтезированный при давлении 96 МПа, консолидирован до плотности 12,5 г/см³ и обладает микротвердостью 16–21 ГПа, что соответствует микротвердости плавленого карбида вольфрама.

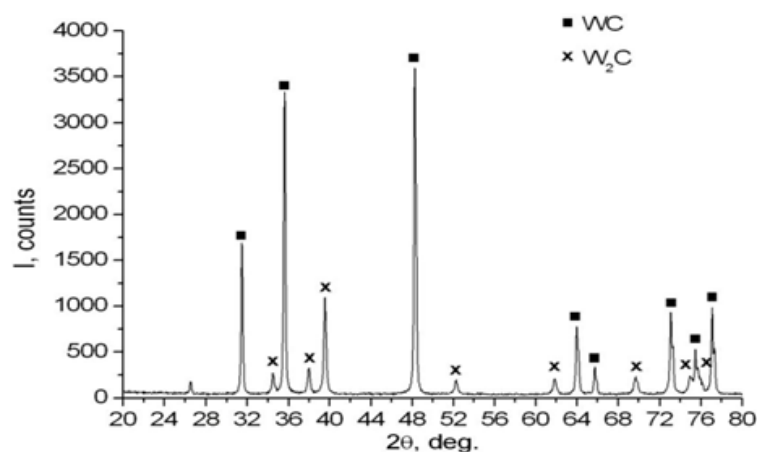


Рис. 3. Рентгенограмма композита WC–W₂C, полученного при ЭТВ смеси вольфрама и углерода при давлении 96 МПа.

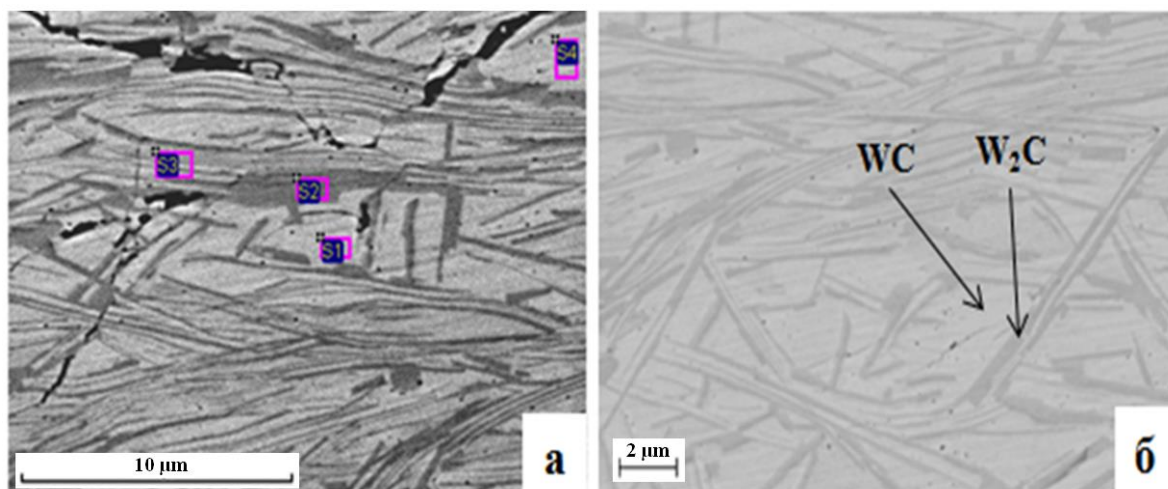


Рис. 4. Микроструктура керамического композита WC–W₂C (а,б), синтезированного при давлении 96 МПа.

Литература

1. Telepa V.T., Alymov M.I., Shcherbakov V.A., Shcherbakov A.V., Vershinnikov V.I. Synthesis of the WC–W₂C composite by electro-thermal explosion under pressure. // Letters on Materials 8 (2), 2018, pp. 119–122. <http://dx.doi.org/10.22226/2410-3535-2018-2-119-122>
2. Telepa V. T., Alymov M. I., Shcherbakov V. A., Shcherbakov A. V., Kovalev I. D. Observation of Phase Transitions in the W–C System during Electro-thermal Explosion under Pressure. // Jnt. J. of Self-Propagating High-Temp. Synthesis, 2019, Vol. 28, № 3, pp. 204–206. <https://doi.org/10.3103/S1061386219030166>

5. СВС-компактирование сверхтвердых керамических композитов

Впервые одностадийным методом, сочетающим экзотермический синтез и консолидацию горячего продукта в условиях квазиизостатического сжатия, получены сверхтвердых керамических композитов TiB_2-xB_4C , ZrB_2-xB_4C и $(Ti,Zr)B_2-xB_4C$. Изучено влияние содержания керамической связки на формирование микроструктуры керамических композитов. Показано, что при содержании B_4C в 5–20 % масс. керамические композиты содержат плотные частицы TiB_2 и ZrB_2 размером 10–12 мкм, а при 20–40 % масс. - полые оболочки, состоящие из частиц TiB_2 и ZrB_2 размером 0,5–2 мкм (Рис. 1, рис. 2).

Предложен механизм формирования пустотелых оболочек, в котором последовательно осуществляются стадии образования слоя тугоплавкого продукта TiB_2 и ZrB_2 на поверхности твердых металлических частиц, плавление не прореагировавшего ядра металлических частиц и растекание расплава на внешней поверхности образовавшегося слоя. Изучено влияние дополнительного нагрева реакционной смеси на формирование фазового состава, микроструктуры и физико-механических характеристик СВС-композитов. Показано, что использование «химической печки» позволяет эффективно управлять тепловым режимом СВС-прессования, чтобы создать оптимальные условия для консолидации синтезированных композитов до минимальной остаточной пористости. Оптимальное массовое соотношение шихтовой заготовки и «химической печки» - 1:4. Изучено влияние содержания керамической связки (B_4C) на физико-механические характеристики СВС-композитов. Показано, что минимальная остаточная пористость композитов TiB_2-xB_4C , ZrB_2-xB_4C и $(Ti,Zr)B_2-xB_4C$ составляет 1,5–2,0 %, микротвердость $HV = 37,1-44,8$ ГПа, $HV = 24,5-24,6$ ГПа, и 28,2–29,6 ГПа, соответственно. Предел прочности при изгибе композитов TiB_2-xB_4C составляет 140–210 МПа (Таблицы 1–3).

Результаты анализа состава композитов, полученных при горении системы $Ti-Zr-B-C$, показали, что однофазный твердый раствор $(Ti,Zr)B_2$ при отсутствии в составе композита керамической связки, когда достигается максимальная температура горения. Введение в состав реакционной смеси компонентов, образующих связку B_4C , приводит к уменьшению температуры горения и образованию двух твердых растворов: $(Ti,Zr)B_2$ и $(Zr,Ti)B_2$. Первый на основе образуется на основе TiB_2 , а второй - на основе ZrB_2 . Несмотря на использование «химической печки» с увеличением содержания B_4C содержание твердого раствора на основе ZrB_2 в конечном продукте увеличивается. Это обусловлено увеличением расстояния между частицами и циркония, что препятствует получению однородного по составу конечного продукта.

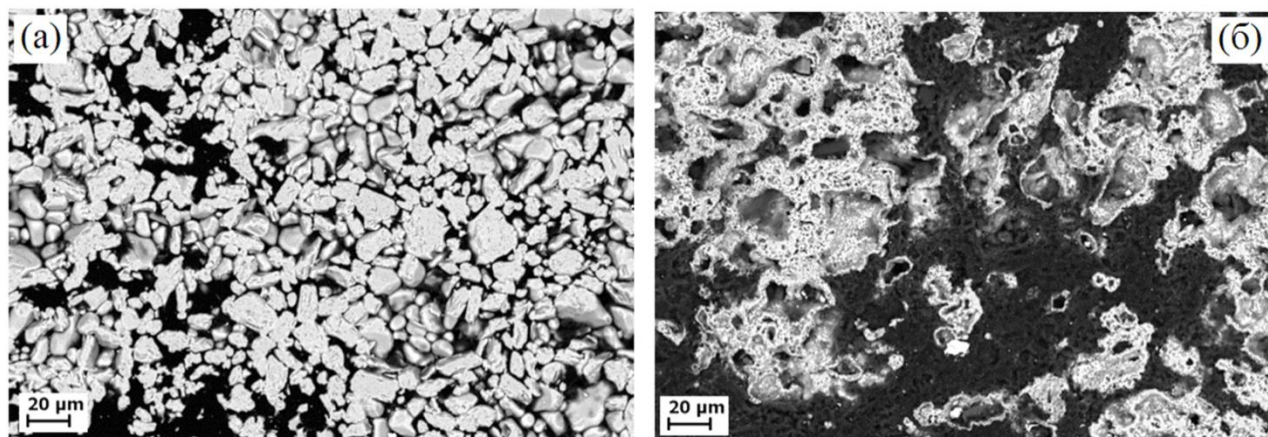


Рис. 1. Микроструктура СВС-композитов: TiB_2-20B_4C (а) и TiB_2-40B_4C (б), (TiB_2 - светлая, а B_4C - темная фаза).

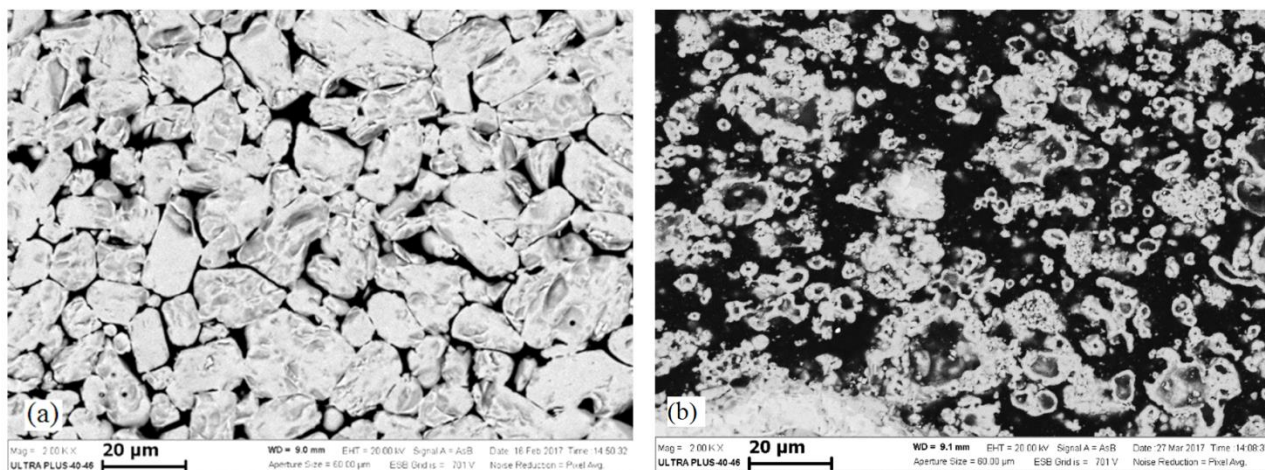


Рис. 2. Микроструктура СВС-композитов: ZrB_2-5B_4C (a) и ZrB_2-20B_4C (b), (ZrB_2 - светлая, а B_4C - темная фаза).

Таблица 1. Характеристики композитов TiB_2-xB_4C , полученных с использованием «химической печи»

Состав	Состав СВС-композитов, масс. %		Прочность при изгибе, МПа	Твердость, ГПа
	TiB_2	B_4C		
x				
0,1	90	10	90	---
0,2	80	20	120	37,1
0,3	70	30	140	44,8
0,4	60	40	210	39,1
0,5	50	50	---	---

Таблица 2. Физико-механические характеристики композитов ZrB_2-xB_4C

Состав	Без «химпечки»		С «химпечкой»	
	$\rho_{отн}$, %	HV, ГПа	$\rho_{отн}$, %	HV, ГПа
ZrB_2-5B_4C	92,5	16,2	96,7	20,4
ZrB_2-10B_4C	90,8	13,2	98,7	22,0
$ZrB_2-12,5B_4C$	91,3	15,5	98,7	24,5
ZrB_2-15B_4C	94,2	14,3	92,6	24,6
ZrB_2-20B_4C	88,2	13,1	93,4	20,9

Таблица 3. Характеристики композитов $(Ti,Zr)B_2-xB_4C$, полученных с использованием «химической печи»

Состав СВС-композитов, масс. %		$\rho_{отн}$, %	Твердость, ГПа
$(Ti,Zr)B_2$	B_4C		
100	0	92,5	18,5–22,3
90	10	95,8	28,2–29,6
80	20	97,3	19–22
70	30	----	----

Литература

1. Щербаков В.А., Грядун А.Н., Алымов М.И. Микроструктурные особенности СВС-прессования композитов ZrB_2-B_4C и TiB_2-B_4C // Письма о материалах. - 2019. - № 1. – с.11–16. DOI: 10.22226/2410-3535-2019-1-11-16
2. Щербаков В.А., Грядун А.Н., Алымов М.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композитов ZrB_2-B_4C с дисперсной фазой в виде пустотелых оболочек. // ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК, ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ, 2019, том 485, № 2, с.190–193. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524852190-193>
3. Щербаков В.А., Грядун А.Н., Алымов М.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композитов ZrB_2-B_4C с дисперсной фазой в виде пустотелых оболочек. // Доклады академии наук, Физическая химия, 2019, том 485, № 2, с.190–193. DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524852190-193>
4. Shcherbakov V. A., Gryadunov A. N., Alymov M.I. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of ZrB_2-B_4C Composites with the Hollow-Shell Dispersed Phase. // Doklady Physical Chemistry, 2019, Vol. 485, Part 1, pp. 47–49. DOI: 10.1134/S0012501619030035

6. СВС-компактирование тугоплавких композитов $TiC+xC$

Методом СВС-компактирования получены образцы тугоплавкого электропроводного композита на основе системы $TiC-xC$. Определены оптимальные условия получения композитов с минимальной остаточной пористостью около 20 %. Изучено влияние мольного соотношения сажи и титана в реакционной смеси на фазовый состав, микроструктуру, пределы прочности при сжатии и изгибе и удельное электросопротивление композитов. Показано, что пределы прочности при сжатии и изгибе композитов составляют 100–150 МПа и 70–110, соответственно, что в 3–5 раз выше предела прочности мелкозернистого графита. Остаточная пористость композитов 21,9–20,7 %, а удельное электрическое сопротивление - 16–18 мкОм*м соответствуют характеристикам мелкозернистого графита. Областью применения полученного тугоплавких электропроводных композитов является изготовление пресс-форм для горячего прессования и электродов для электролиза алюминия.

Графит - тугоплавкий электропроводный материал, широко используемый в атомной промышленности, энергомашиностроении, в порошковой металлургии при изготовлении пресс-форм для горячего прессования, электродов для электролиза алюминия и др. Его получают спеканием углеродного материала, в ходе которого происходит превращение сажи в графит. Процесс осуществляют при высокой температуре (2500–3000°C) в течение длительного времени (несколько часов). Недостатком графита являются низкий предел прочности при изгибе и сжатии, износостойкость, высокая стоимость.

Эффективным способом получения керамических композитов является СВС-компактирование. Основу способа составляет экзотермическая реакция взаимодействия титана и углерода, протекающая в узкой зоне после локального нагрева (инициирования) и самопроизвольно распространяющаяся в объеме реакционной смеси. Выделяющееся в ходе экзотермической реакции тепло нагревает целевой продукт до высокой температуры. Под действием приложенного давления прессуют горячий продукт СВС, проявляющий пластичные свойства. Достоинствами СВС-компактирования являются простота технологической оснастки, практически безынерционный нагрев целевого продукта, низкий расход электроэнергии и низкая стоимость целевого продукта.

На рис. 1. Представлена типичная микроструктура полученного тугоплавкого композита. Он представляет собой каркас, состоящий из частиц карбида титана со средним размером 10–20 мкм. Видно, что конечный продукт содержит карбид титана и свободный углерод. Свободное пространство заполнено агломерированными частицами сажи размером менее 1 мкм. Структурные составляющие равномерно распределены в объеме композита. Фотография образцов композита $TiC+0,5C$ представлена на Рис. 2.

Изучено влияние состава реакционной смеси на физико-механические характеристики тугоплавких композитов. Показано, что композиты обладают минимальной остаточной пористостью (21,9–20,7 %), максимальными пределами прочности при сжатии (100–150 МПа) и изгибе (70–110 МПа), а также минимальным удельным электрическим сопротивлением (16–18 мкОм*м) (Таблица 1). Пористость и удельное электрическое сопротивление сравниваемых материалов практически совпадают, а пределы прочности при сжатии и изгибе композитов в 3–5 раз выше, чем у мелкозернистого графита. Высокие механические характеристики обусловлены формированием в керамическом композите прочной связи между частицами карбида титана.

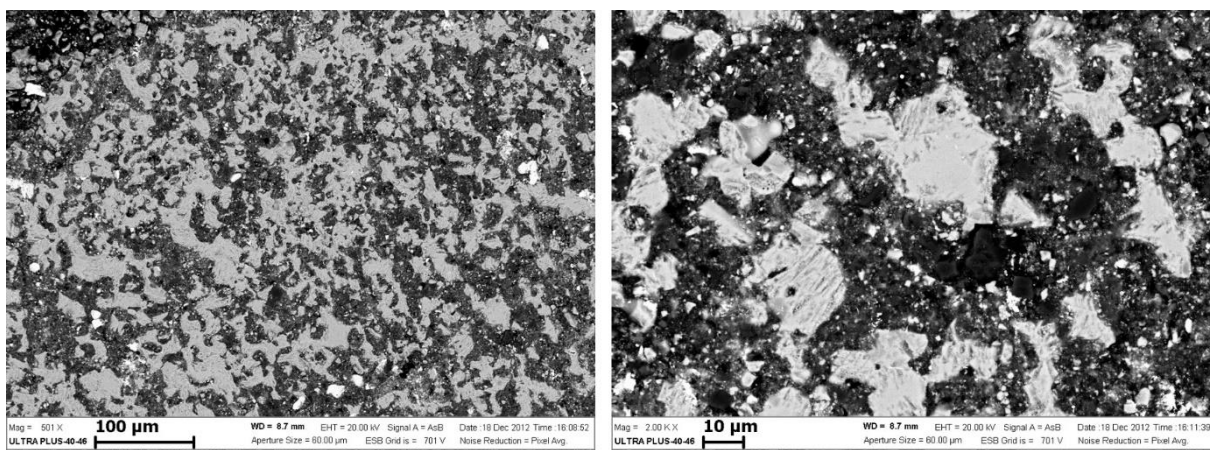


Рис. 1. Микроструктура керамического композита TiC+0,5C.



Рис. 2. Фотография образцов композита TiC+0,5C.

Таблица 2. Физико-механические характеристики композитов TiC-xC

Состав композита TiC+xC	TiC+0,25C	TiC+0,5C	TiC+0,75C	TiC+C
Содержание углерода, % мас.	4,8	9,1	13,1	16,7
Плотность керамики, г/см ³	3,5	3,25	3,1	2,85
Пористость, %	21,9	20,7	25,1	30,2
Предел прочности при сжатии, МПа	130–150	100–120	80–100	---
Предел прочности при изгибе, МПа	85–110	70–100	60–80	---
Удельное электрическое сопротивление, мкОм*м	18	16	20	---

Литература

1. Щербаков В.А., Грядун А.Н. СВС-прессование композитов TiC + xC. *Новые огнеупоры*. 2019;(9):42-45. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-9-42-45>