

## СТРУКТУРА И ПРОЧНОСТЬ КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ TiB<sub>2</sub>-CrB<sub>2</sub> И TiB<sub>2</sub>-W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ

*Л.И.Гладких, О.Н.Григорьев\*, О.В.Соболь, А.Т.Пугачев, Е.А.Соболь, С.В.Мартынюк*  
*Национальный технический университет «ХПИ», г.Харьков, Украина;*  
*\*Институт проблем материаловедения, г.Киев, Украина*

У роботі проведено дослідження структури композиційної кераміки Ti<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>-W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> і проаналізовано зв'язок структури з твердістю та міцністю. Встановлено, що: 1) у квазібінарних системах Ti<sub>2</sub>-W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> і TiB<sub>2</sub>-CrB<sub>2</sub>, при утворенні твердого розчину домінуючою структурою є TiB<sub>2</sub>- фаза; 2) анізотропна зміна періодів *a* та *c* при утворенні твердого розчину (Ti,W)B<sub>2</sub> може бути викликана конкуруючим впливом розчинених атомів вольфраму і надлишкової концентрації атомів бора; 3) підвищення температури горячого пресування, що приводить до формування однофазних твердих розчинів, хоча і сприяє одержанню більш щільних керамічних матеріалів, але не забезпечує оптимізації їх прочностних характеристик.

В работе проведено исследование структуры композиционной керамики TiB<sub>2</sub>-CrB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>-W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> и проанализирована связь структуры с твердостью и прочностью. Установлено, что: 1) в квазибинарных системах TiB<sub>2</sub>-W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> и TiB<sub>2</sub>-CrB<sub>2</sub>, при образовании твердого раствора доминирующей структурой является TiB<sub>2</sub>- фаза; 2) анизотропное изменение периодов *a* и *c* при образовании твердого раствора (Ti,W)B<sub>2</sub> может быть вызвано конкурирующим влиянием растворенных атомов вольфрама и избыточной концентрации атомов бора; 3) повышение температуры горячего прессования, приводящее к формированию однофазных твердых растворов, хотя и способствует получению более плотных керамических материалов, но не обеспечивает оптимизации их прочностных характеристик.

Structure of composite ceramic TiB<sub>2</sub>-CrB<sub>2</sub> and TiB<sub>2</sub>-W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> were investigated and structure dependencies of their hardness and strength were analyzed in the work. It was found that 1) in quasi-binary systems TiB<sub>2</sub>-W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> and TiB<sub>2</sub>-CrB<sub>2</sub>, the predominant phase has TiB<sub>2</sub>- structure under solid solution occurrence; 2) variation of anisotropic lattice parameter *a* and *c* under solid solution (Ti,W)B<sub>2</sub> occurrence may be caused by competing influence between tungsten atoms and the excess of boron atoms in solid solution; 3) increasing temperature of hot pressing leading to formation of single-phase solid solutions resulted in more dense ceramic materials, but did not provides optimal strength properties.

### ВВЕДЕНИЕ

Диборид титана TiB<sub>2</sub> по сравнению с другими диборидами переходных металлов IV-VI групп обладает наибольшей жесткостью решетки [1], о чем свидетельствует его высокая твердость и температура плавления. Кроме того, присущие дибориду титана низкий удельный вес и высокая химическая стабильность [2] делают его одним из наиболее перспективных материалов при создании деталей с высокой износ- и термостойкостью. Однако сильные ковалентные связи, присущие фазе TiB<sub>2</sub>, приводят к низкой пластичности и невысокой прочности на изгиб и разрыв, что в значительной степени ограничивает область применения керамики. Поэтому в настоящее время ищут пути создания композиционных материалов на основе диборида титана в сочетании с более пластичными материалами, выполняющими роль связки. Как показали исследования [2], использование в качестве связки металлов (Fe, Co, Ni) не приводит к желаемому результату из-за реакции этих металлов с TiB<sub>2</sub> при спекании с образованием метастабильных хрупких боридов металлов связки. Литературные данные [2,3] свидетельствуют о перспективности использования в качестве связки сплавов (Ti-Al, Fe-Ni, Ti-Co-Al, Ti-Fe-Ni). Однако и в этом случае достичь повышения прочности композиционного материала на основе диборида титана при сохранении высокой твердости и износостойкости в настоящее время не удается. В этой связи особую актуальность приобретают работы по получению композитов на основе квазибинар-

ных систем боридов переходных металлов, которые позволяют повышать прочность и трещиностойкость материала при сохранении высокой твердости и химической стойкости.

В данной работе рассматривались квазибинарные системы на основе TiB<sub>2</sub>, в качестве второй составляющей которой выбирался борид металла VI группы с гексагональной решеткой (CrB<sub>2</sub> и W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>), но с разным структурным типом. CrB<sub>2</sub> имеет тот же структурный тип, что и TiB<sub>2</sub>-фаза (тип AB<sub>2</sub>, соотношение периодов *c/a*≈1). В бориде вольфрама ослабление ковалентных связей W-B в результате увеличения степени заполнения d-уровня вольфрама приводит к появлению нового структурного типа – W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> с периодом решетки *c*, значительно превышающим период *a* (соотношение *c/a* = 4.65). И хотя истинный состав фазы W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> изменяется в пределах от WB<sub>2</sub> до WB<sub>2.27</sub> [4], она описывается структурным типом «W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>».

В квазибинарной системе TiB<sub>2</sub>-CrB<sub>2</sub> наблюдается полная взаимная растворимость при температуре выше 2000°C и расслоение на TiB<sub>2</sub> и (Cr,Ti)B<sub>2</sub> при температуре ниже 2000°C и концентрации CrB<sub>2</sub> менее 65 об.%[4]. Квазибинарная система TiB<sub>2</sub>-W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> характеризуется диаграммой состояния эвтектического типа с ограниченной растворимостью в твердом состоянии. Максимальная растворимость W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> в TiB<sub>2</sub> достигает 63 мол.% при эвтектической температуре, в то время как растворение бориды титана в бориде вольфрама при той же температуре ограничено 3 мол.%.

Несмотря на большое внимание, которое уделяется этим системам в литературе, данных для установления закономерностей формирования фазового состава и структуры в зависимости от условий получения композиционных керамических материалов на основе диборида титана явно недостаточно. Поэтому в задачу данной работы входило исследование фазового состава, структурных и субструктурных характеристик керамики в зависимости от температуры горячего прессования ( $T_{гн}$ ) и состава исходной шихты.

## ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования выполнялись на образцах горячепрессованной керамики. Состав шихты задавался массовым (объемным) содержанием порошковых составляющих компонент. Размол-смешивание шихты производили в планетарной мельнице в течение 3...10 ч. Стенки барабанов и размольные тела были выполнены из горячепрессованного карбида бора.

Смеси компактировали горячим прессованием на установке с индукционным нагревом в графитовых пресс-формах без защитной атмосферы. Давление прессования составляло 30...33 МПа, скорость нагрева 120°C/мин, время спекания 30...60 мин. Температура горячего прессования выбиралась, исходя из квазибинарных диаграмм состояния исследуемых композиций [4], и составляла для системы  $TiB_2-CrB_2$ : 1800 и 2000°C, а для  $TiB_2-W_2B_5$  – 1700 и 2100°C. Для системы  $TiB_2-CrB_2$  при указанных температурах подвергались спеканию порошки составов: 100%  $TiB_2$ , 70 об.%  $TiB_2$  – 30 об.%  $CrB_2$ , 100%  $CrB_2$ , а для системы  $TiB_2-W_2B_5$  при 1700°C: 50 об.%  $TiB_2$  – 50 об.%  $W_2B_5$ , при 2100°C: 100%  $W_2B_5$ , 92 об.%  $TiB_2$  – 8 об.%  $W_2B_5$ , 50 об.%  $TiB_2$  – 50 об.%  $W_2B_5$ . Охлаждение осуществлялось от температуры спекания до комнатной температуры со скоростью 100°C/мин. Полученные таким образом горячепрессованные образцы подвергались обработке на алмазных кругах для придания им необходимых размеров в виде стержней размером 36x5x3.5 мм с последующей полировкой.

Концентрация металлических атомов в спеченных композитах контролировалась методом рентгенфлуоресцентного анализа на установке «СПРУТ-2». Фазовый состав, структурные и субструктурные характеристики определялись методами рентгеновской дифрактометрии. Исследования проводились на установках ДРОН-2 и ДРОН-3 в фильтрованных излучениях  $Fe-K_{\alpha}$  и  $Cu-K_{\alpha}$ .

Прочность на изгиб определяли при трехточечном нагружении с базой 30 мм.

## КВАЗИБИНАРНАЯ СИСТЕМА $TiB_2-CrB_2$

Рентгендифрактометрия горячепрессованных образцов 70 об.%  $TiB_2$ –30 об.%  $CrB_2$  показала, что как для образца, полученного при 1800°C, так и для образца, полученного при 2000°C, выявлялась система линий, присущая  $TiB_2$ . Об образовании твердого раствора замещения на основе  $TiB_2$ , обозначаемого

на диаграмме состояния как  $(Ti,Cr)B_2$ , свидетельствует уменьшение периодов решетки  $TiB_2$  (табл.1).

По изменению периодов решетки можно оценить концентрацию атомов Cr в твердом растворе  $(Ti,Cr)B_2$ , используя правило Вегарда. С учетом различия атомных радиусов титана ( $R_{Ti}$ ) и хрома ( $R_{Cr}$ ) в их диборидах изменение периодов решетки твердого раствора по Вегарду составляет  $\Delta a = -0.0062 \alpha_{Cr}$ , а  $\Delta c = -0.0066 \alpha_{Cr}$ , где  $\alpha_{Cr}$  – концентрация атомов хрома в решетке  $(Ti,Cr)B_2$ . Сопоставляя расчетные и экспериментальные значения периодов решетки  $a$  и  $c$ , можно сделать вывод, что изменение периода  $a$  описывается линейной зависимостью, а  $c$  – не подчиняется правилу Вегарда. Изменение периода  $c$  описывается соотношением  $\Delta c = -0.0162 \alpha_{Cr}$ , что 2.6 раза превышает расчет по Вегарду. Это свидетельствует о том, что даже при соотношении  $c/a \approx 1$  в гексагональной решетке диборидов из-за различия в силах связи внутри и между слоями, корректное использование правила Вегарда возможно при расчете изменения периода в слое с металлическими атомами. Оценка концентрации хрома в решетке диборида титана в образцах по периоду  $a$  согласуется с концентрацией, полученной из данных элементного анализа: 34 ат% хрома при  $T_{гн} = 1800^\circ C$  и 30 ат% хрома при  $T_{гн} = 2000^\circ C$ .

Таблица 1

Значения периодов решетки исследуемых образцов в зависимости от температуры горячего прессования

Образцы	$a$ , нм	$c$ , нм	$c/a$
$TiB_2$ (порошок)	0.3031	0.3231	1.066
$TiB_2$ , 1800°C	0.3027	0.3230	1.067
$TiB_2$ , 2000°C	0.3026	0.3.230	1.067
$CrB_2$ , 2000°C	0.2971	0.3068	1.032
$(Ti,Cr)B_2$ , 1800°C	0.3008	0.3171	1.054
$(Ti,Cr)B_2$ , 2000°C	0.3010	0.3177	1.055

Образование твердого раствора  $(TiCr)B_2$  сопровождается не только изменением периодов решетки, но и уширением дифракционных линий. Если для образца, полученного горячим прессованием порошка  $TiB_2$ , ширина дифракционных линий с различным сочетанием индексов отражающих плоскостей: (100), (200), (201) и (112) увеличивается монотонно с увеличением угла отражения, то для твердого раствора  $(Ti,Cr)B_2$  такая монотонность нарушается, и наблюдается резкое увеличение ширины отражения от плоскостей (112), занимающих промежуточное положение между базисными и призматическими плоскостями. Такое поведение может быть связано с анизотропией упругих и теплофизических характеристик, которая появляется при замещении атомов титана атомами хрома и образовании твердого раствора  $(Ti,Cr)B_2$ .

## КВАЗИБИНАРНАЯ СИСТЕМА $TiB_2-W_2B_5$

Система  $TiB_2-W_2B_5$  изучалась на композиционных образцах, обозначенных в работе как K1 (92 об.%  $TiB_2$ –8 об.%  $W_2B_5$ , 2100°C), K2 (50 об.%  $TiB_2$ –50 об.%  $W_2B_5$ , 2100°C) и K3 (50 об.%  $TiB_2$ – 50 об.%  $W_2B_5$ , 1700°C).

На дифрактограммах образцов K1 и K2 выявляются дифракционные линии, соответствующие структурному типу  $AlB_2$ . Линии  $W_2B_5$  рентгенографически не выявляются. Отметим, что при исходном составе шихты, содержащей  $W_2B_5$ -фазу в количестве 8 и 50 объемных %, однофазный твердый раствор  $(Ti, W)B_2$  может наблюдаться при температурах 1500 и 2000°C соответственно. При более низких температурах должен происходить распад твердого раствора с образованием механической смеси  $(Ti, W)B_2$  и  $(W, Ti)B_2$  [4]. Отсутствие второй фазы в исследованных образцах K1 и K2 означает, что при охлаждении от температуры горячего прессования до комнатной формируется неравновесное состояние в виде пересыщенного твердого раствора  $(Ti, W)B_2$  как результат закалки. Этот вывод подтверждается также данными о периодах решетки. Для этих образцов наблюдается следующее изменение периодов решетки по сравнению с периодами решетки керамики:

$$\text{Образец K1: } \Delta a = 0.3030 - 0.3028 = + 2 \cdot 10^{-4} \text{ нм,}$$

$$\Delta c = 0.3225 - 0.3230 = - 5 \cdot 10^{-4} \text{ нм}$$

$$\text{Образец K2: } \Delta a = 0.3034 - 0.3028 = + 6 \cdot 10^{-4} \text{ нм,}$$

$$\Delta c = 0.3182 - 0.3230 = - 50 \cdot 10^{-4} \text{ нм}$$

Видно, что эффект изменения периодов тем больше, чем больше объемное содержание  $W_2B_5$ . Однако наблюдается анизотропное изменение периодов  $a$  и  $c$ : период  $a$  увеличивается,  $c$  – уменьшается, а  $c/a$  уменьшается при этом до 1.048 (рис.1,2).

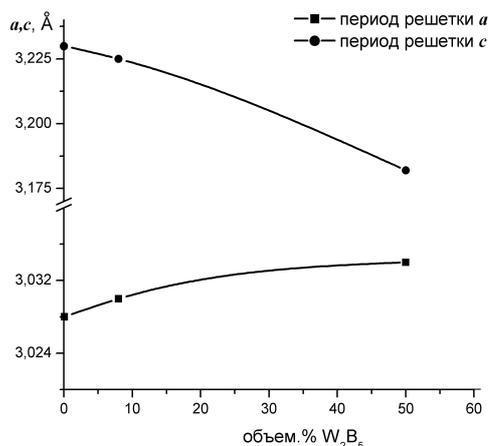


Рис.1. Зависимость периодов решетки  $a$  и  $c$  дигборида титана от объемного содержания  $W_2B_5$

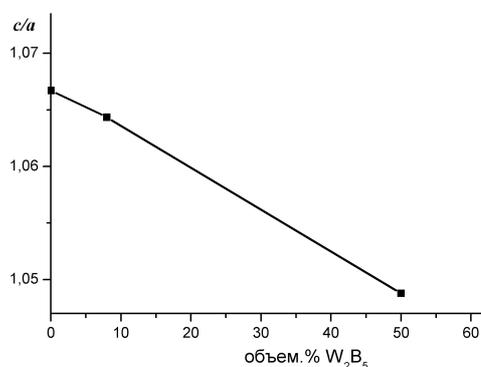


Рис.2. Зависимость отношения периодов решетки  $c/a$  в дигбориде титана от объемного содержания  $W_2B_5$

Наблюдаемое анизотропное изменение периодов решетки  $TiB_2$  не может быть объяснено только тем, что атомы  $W$ , имеющие меньший атомный радиус, входят в решетку по типу замещения при образовании твердого раствора  $(Ti, W)B_2$ . Действительно, как было показано на примере системы  $TiB_2-CrB_2$ , период  $a$  в этом случае должен изменяться в соответствии с правилом Вегарда, т.е.  $\Delta a/a = [(R_{Ti} - R_W)/R_{Ti}] \alpha_W$ , где  $\alpha_W$  – атомная концентрация  $W$  в твердом растворе. Подставляя значения  $R_{Ti}$  и  $R_W$ , взятые для дигборидов [1], получаем:  $\Delta a = - 0.046 \alpha_W$  (соотношения весовых и атомных %  $Ti$  и  $W$  в твердом растворе по данным рентгеновского флуоресцентного анализа приведены в табл. 2).

Таблица 2

Данные элементного анализа образцов системы  $TiB_2-W_2B_5$

Образец	Ti		W	
	масс. %	ат. %	Масс. %	ат. %
K1	73.5	91.8	26.5	8.2
K2	20.2	49.0	79.8	51.0
K3	24.7	56.0	75.3	44.0

Таким образом, замещение атомами  $W$  атомов  $Ti$  в решетке  $(Ti, W)B_2$  должно привести к уменьшению периода  $a$  до 0.3024 нм (K1) и 0.3004 нм (K2). Однако экспериментально наблюдается увеличение периода  $a$ . Изменение периода  $c$  (с учетом того, что между плотноупакованными плоскостями  $Ti$  располагаются «графитоподобные» слои бора) может, как и в случае образования  $(Ti, Cr)B_2$ -фазы, отличаться от линейной зависимости рассчитанной по Вегарду, однако при замещении больших по размеру атомов  $Ti$  атомами  $W$  с меньшим радиусом, период  $c$  также должен уменьшаться.

Исходя из того, что в фазе  $W_2B_5$  с истинным составом, близким к  $WB_{2.27}$  [1,4,5], имеется избыток атомов бора по сравнению с  $TiB_2$  и полагаем, что избыточное содержание атомов бора сохраняется и в твердом растворе  $(Ti, W)B_2$ , можно сделать вывод, что наиболее вероятным местом их расположения являются междоузлия в решетке  $TiB_2$ . Анализ показывает, что центры наибольших междоузлий в гексагональной ячейке  $TiB_2$  имеют следующие индексы:  $[[1/3 \ 2/3 \ 0, 2/3 \ 1/3 \ 0]]$ . Каждое из таких междоузлий образовано двумя трехгранными призмами (рис. 3). Его размеры вдоль направлений  $[120]$ ,  $[210]$ , лежащих в базисных плоскостях атомов  $Ti$ , составляют 0.0234 нм и вдоль направлений  $[001]$  – 0.074 нм. Видно, что междоузлие не является симметричным. Это означает, что введение атома бора ( $r_B = 0.0875$  нм) в такое междоузлие должно приводить к увеличению обоих периодов  $a$  и  $c$ , однако эффект изменения  $a$  в сторону его увеличения должен быть больше, чем изменение  $c$ . Расчеты по изменению периода  $a$  показывают, что избыточная концентрация атомов бора для образца K1 составляет 0.51 ат%, а для образца K2 – 2.75 ат.%, что в пересчете на состав бориды вольфрама, участвующего в образовании твердого раствора, соответствует формуле  $WB_{2.23-2.25}$ . С учетом увели-

чения периода  $c$ , связанного с внедрением избыточного бора, его изменение в результате замещения описывается соотношением  $\Delta c = -0.0095\alpha_w$ , что в 2.1 раза превышает значения, полученные при расчете по Вегарду.

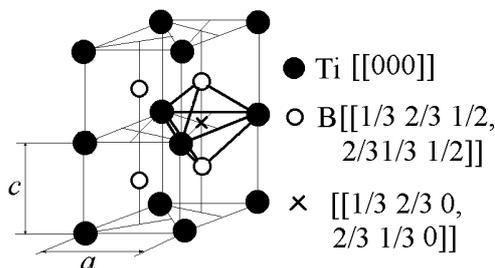


Рис.3. Элементарная ячейка  $TiB_2$  и расположение в ней междуузлия

Образец К3 отличался от образца К2 только температурой горячего прессования ( $1700^\circ C$ ). По диаграмме состояния образец должен был быть двухфазным уже при температуре спекания. Рентгенодифрактометрические исследования подтвердили наличие двух фаз ( $(Ti,W)B_2$  и  $W_2B_5$ ) в образце, охлажденном до комнатной температуры. Характер изменения  $a$  и  $c$  в дибориде титана остается таким же, как и для образцов К1 и К2:  $a$  увеличивается,  $c$  уменьшается. Однако малая величина изменения  $2 \cdot 10^{-4}$  нм свидетельствует о растворении в решетке диборида титана менее 4 ат.% вольфрама.

Периоды решетки  $a$  и  $c$  фазы  $W_2B_5$  были увеличены по сравнению с исходными для порошка  $W_2B_5$  и составляли:  $a=0.2984$  нм,  $c=1.3880$  нм,  $c/a= 4.65$ . При этом,  $\Delta a = +2 \cdot 10^{-4}$  нм,  $\Delta c = +1 \cdot 10^{-3}$  нм. Важно отметить, оба периода  $a$  и  $c$  увеличиваются, то есть изменяются в одном направлении, что хорошо согласуется с представлениями о возможности растворения в решетке  $W_2B_5$  при  $1700^\circ C$  1 мол.%  $TiB_2$  с образованием  $(W,Ti)B_{2.5}$ -фазы [5].

### ПРОЧНОСТЬ КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ

Прочность спеченной при температуре  $1800...2000^\circ C$  однофазной керамики  $TiB_2$  или  $W_2B_5$  является достаточно высокой, однако не превышает 340 и 455 МПа соответственно. Формирование квазибинарной керамики, содержащей однофазный твердый раствор, приводит к увеличению прочности до 370 МПа  $(Ti,Cr)B_2$ , 440 МПа (К2) и 670 МПа (К1) соответственно. Наибольшая прочность 1100 МПа была достигнута на двухфазных образцах системы  $TiB_2-W_2B_5$ . При этом сохранялась высокой твердость керамики, составляющая 30 ГПа. Характерной особенностью являлось сохранение высокой твердости и у однофазной керамики квазибинарной системы  $TiB_2-W_2B_5$  (28 ГПа-К1, 24 ГПа-К2).

Так как образцы К2 и К3 имеют близкий элементный состав, то причинами увеличения прочности могут быть различие в пористости образцов или наличие двухфазности со свойственным такому состоя-

нию формированию межфазных напряжений. Сравнение плотности образцов К2 и К3 показало, что плотность образца К3 составляет  $5.90$  г/см<sup>3</sup>, – это оказалось не только не выше, но даже ниже плотности  $6.18$  г/см<sup>3</sup>, присущей образцу К2. Таким образом, наиболее вероятной причиной увеличения прочности керамики, полученной при  $T_{\text{сп}}=1700^\circ C$ , является развитие межфазных микронапряжений, присущее двухфазным образцам.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что при скорости охлаждения  $100^\circ/\text{мин.}$  в горячепрессованной керамике происходит закалка. В системе  $TiB_2-CrB_2$  в результате закалки стабилизируется твердый раствор  $(Ti,Cr)B_2$ , а в системе  $TiB_2-W_2B_5$  – твердый раствор  $(Ti,W)B_2$ .
2. Образование твердых растворов в системе  $TiB_2-CrB_2$  сопровождается уменьшением периодов решетки  $a$  и  $c$  в соответствии с различием их атомных радиусов. В системе  $TiB_2-W_2B_5$  наблюдается анизотропное изменение периодов решетки: период  $a$  увеличивается,  $c$  – уменьшается. Причиной такого различия является конкурирующее влияние атомов вольфрама и избыточных атомов бора в решетке твердого раствора.
3. Повышение температуры спекания, приводящее к формированию однофазных твердых растворов, хотя и способствует получению более плотных керамических материалов, но не обеспечивает оптимизации их прочностных характеристик. Последнее может быть достигнуто при использовании режимов получения, приводящих к образованию двухфазных материалов, или путем выделения второй фазы при последующей термообработке. Прочность на изгиб таких материалов в несколько раз может превышать прочность, характерную для диборида титана, и достигать 1000 МПа при сохранении высокой твердости.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Г.В.Самсонов, Т.И.Серебрякова, В.А.Неронов. *Бориды*. М.: «Атомиздат», 1975.
2. R.Gonzalez, M.G.Barandika, D. Ona et. al. New binder phases for the consolidation of  $TiB_2$  hardmetals // *Mat. Sci. Engin.* 1996, v.A216, p.185–192.
3. A.Hirose, M.Hasegawa, K.F.Kobayashi. Microstructures and mechanical properties of  $TiB_2$  particle reinforced  $TiAl$  composites by plasma arc melting process // *Mat. Sci. Engin.* 1997, v.A239-240, p. 46–54.
4. Р.Телле, Е.Фендлер, Г.Петцов. Квазитройная система  $TiB_2-W_2B_5-CrB_2$  и её возможности в эволюции керамических твердых материалов // *Прошковая металлургия*. 1993, №3, с.58–69.
5. Ю.Б.Кузьма. *Кристаллохимия боридов*. Львов: «Вища школа», 1983.