

Д. Т. Н. С. С. Орданьян¹, К. Т. Н. В. И. Румянцев², Д. Д. Несмелов¹, Д. В. Кораблёв²

¹ ФГБОУВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

² ООО «ВИРИАЛ», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.762.92:669.056.93

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ БАЗИС СОЗДАНИЯ НОВОЙ КЕРАМИКИ С УЧАСТИЕМ БОРСОДЕРЖАЩИХ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ПРАКТИКА ЕГО РЕАЛИЗАЦИИ

Борсодержащие тугоплавкие бескислородные соединения все шире применяются для создания материалов (керамик) различного назначения. Анализируются системы на их основе, перспективные для создания функциональной, конструкционной керамики (покрытий) для экстремальных условий службы.

Ключевые слова: борсодержащие соединения, конструкционная керамика, диаграмма состояния, эвтектика, политермический разрез.

Борсодержащие соединения — бориды переходных *d*- и *f*-элементов, нитрид бора в различных модификациях, карбид бора W_4C — обладают, помимо тугоплавкости и высокой твердости, повышенными электропроводностью и термоэмиссионной активностью (LaB_6), улучшенными полупроводниковыми характеристиками (W_4C). Эти соединения лежат в основе получения большой группы спеченных материалов для широкого применения в технике — абразивов, конструкционной, функциональной, инструментальной керамики для машиностроения, атомной энергетики, электроники и других отраслей. Существенно расширяются возможности создания композиционных гетерофазных материалов как на основе борсодержащих соединений, так и с включением в композиции соединений иной природы и со свойствами, которые планируется привнести в проектируемый материал, получаемый спеканием дис-

персных смесей. Важным физико-химическим критерием рационального подбора компонентов является условие химической совместимости введенных в композицию веществ. При этом возникает острая потребность в предварительном исследовании диаграмм состояния, в которых реализуются интересующие разработчиков равновесия между выбранными компонентами.

Нами изучены закономерности взаимодействия между W_4C и Me^dW_2 , W_4C и LaB_6 , LaB_6 и Me^dW_2 , W_2B_5 и $Me^{IV-V}W_2$ [1–3]. Характерно, что эти системы описываются диаграммами состояния эвтектического типа. Это открывает широкие возможности получения новых керамических материалов по классической технологии. Расширение спектра композиций достигается при разработке материалов в тройных системах, что послужило основанием для изучения систем $W_4C-W_2B_5-Me^dW_2$ [4–9]. Строение граничных систем как эвтектических предопределяет эвтектический характер и тройных борсодержащих систем (табл. 1).

На основании полученных данных разработана большая группа износостойкой керамики с использованием порошков с $d < 1$ мкм и преимуществ свободного спекания. Разработаны материалы, содержащие до 65 об. % W_4C , с пределом прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ 650 МПа для получения износостойких сопел, применяемых при гидроабразивной резке металлов, в пескоструйных аппаратах и др. Среди борсодержащих соединений особым комплексом свойств выделяются гексабориды редкоземельных элементов, особенно LaB_6 , который сочетает в себе высокие температуру плавления ($T_{пл}$), твердость и термоэмиссион-

Таблица 1. Состав и температура плавления эвтектик в граничных системах и в тройных системах $W_4C-W_2B_5-TiW_2$ и $W_4C-W_2B_5-CrW_2$

Система	Состав эвтектики, мол. % ($\Delta = 2 \div 3$ %)	$T_{эвт}$, °C
W_4C-TiW_2	88 W_4C , 12 TiW_2	2310±20
$W_4C-W_2B_5$	40 W_4C , 60 W_2B_5	2130±30
$TiW_2-W_2B_5$	22 TiW_2 , 78 W_2B_5	2160±30
$W_4C-W_2B_5-TiW_2$	30 W_4C , 55 W_2B_5 , 15 TiW_2	1960±40
W_4C-CrW_2	30 W_4C , 70 CrW_2	2150±30
$W_4C-W_2B_5$	40 W_4C , 60 W_2B_5	2130±30
$CrW_2-W_2B_5$	65 CrW_2 , 70 W_2B_5	1910±30
$W_4C-W_2B_5-CrW_2$	9 W_4C , 33 W_2B_5 , 58 CrW_2	1850±40

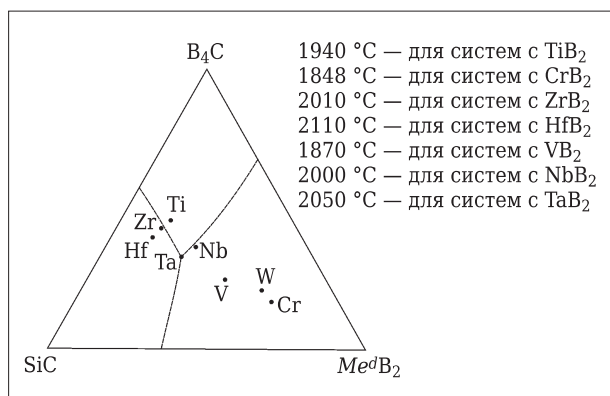


Рис. 1. Положение тройных эвтектик и значение $T_{эвт}$ в тройных системах $SiC-B_4C-Me^d B_2$

ные характеристики. При предварительных исследованиях было установлено, что LaB_6 сосуществует с B_4C и SiC , а взаимодействие с этими ковалентными соединениями описывается эвтектической диаграммой состояния [6]. Было изучено строение тройных систем $LaB_6-B_4C-W_2B_5$ и $LaB_6-SiC-W_2B_5$ (табл. 2) [7, 8]. Обращает на себя внимание то, что в системе с менее тугоплавким B_4C ($T_{пл} = 2450$ °C) в сравнении с SiC ($T_{разл} = 2760$ °C) температура тройной эвтектики имеет более высокое значение, составляющее (2080 ± 40) и (1900 ± 40) °C соответственно. Информация о строении граничных систем $LaB_6-Me^d B_2$ в отмеченных тройных позволила разработать гетерофазные керамики с числом компонентов $n = 3$, сочетающие высокие параметры термоэмиссии, высокотемпературной прочности, термостойкости, что трудно достижимо в однофазной керамике на основе LaB_6 , особенно в устройствах сильноточной электроники при нагреве катодов до 1600 °C в импульсном режиме.

Представляют интерес системы $B_4C-Me^d B_2-SiC$, которые состоят из компонентов, демонстрирующих наивысшие значения твердости [9, 10]. Граничные системы в них – эвтектические, что предопределяет и эвтектический характер тройных систем. Экспериментально и аналитически установлен эвтектический характер тройных систем (рис. 1) с закономерным сдвигом состава тройной эвтектики в сторону $Me^d B_2$ по мере снижения $T_{пл}$ диборида. Эти системы перспективны для создания машиностроительной керамики широкого спектра – износо- и ударостойкой, а также конструкционной высокотемпературной с повышенной жаростойкостью, для атомной энергетики, при использовании соединений на основе изотопа V^{10} , например в системе $B_4C-SiC-ZrB_2$.

Перспективны материалы на основе W_2B_5 , который совместим с $Me^d B_2$, а также с $Me^d C$ в четверных системах $W-B-C-Me^{IV,V}$ [11]. Политермические разрезы $W_2B_5-Me^d C$ описываются как эвтектические (рис. 2). В системе W_2B_5-VC с

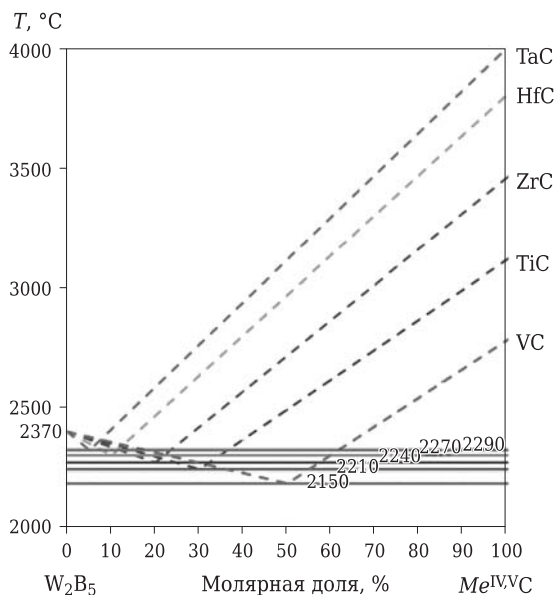


Рис. 2. Схема строения квазибинарных разрезов $W_2B_5-Me^{IV,V} C$ в четверных системах $W-B-Me^{IV,V}-C$

наименее тугоплавким карбидом в эвтектике, имеющей минимальную $T_{пл}$ (2150 °C), содержится примерно 50 мол. % карбида; в системе с наиболее тугоплавким карбидом TaC состав эвтектики весьма близок к W_2B_5 (~5 мол. % TaC), т. е. система близка к вырожденной с $T_{эвт} = 2290$ °C.

В ряде наших исследований установлена совместимость $Me^{IV,V} B_2, W_2B_5$ с дисилицидами $Me^d Si_2$; для примера на рис. 3 показана схема политермических разрезов эвтектических систем с участием наиболее тугоплавкого дисилицида WSi_2 . Большое различие в $T_{пл}$ WSi_2 (2160 °C) и диборидов определяет специфику влияния $T_{пл}$ диборидов на состав и $T_{пл}$ эвтектик, образующихся в рассматриваемых системах (рис. 4).

С учетом того что бориды совместимы с SiC , с которым также совместимы дисилициды, возникает перспектива разработки большой группы материалов в системах $Me^d B_2(W_2B_5)-SiC-WSi_2$

Таблица 2. Состав и температура плавления эвтектик в граничных системах и в тройных системах $LaB_6-B_4C-W_2B_5$ и $LaB_6-SiC-W_2B_5$

Система	Состав эвтектики, мол. % ($\Delta = 2 \div 3$ %)	$T_{эвт}$, °C
B_4C-LaB_6	70 B_4C , 30 LaB_6	2240 ± 20
$B_4C-W_2B_5$	40 B_4C , 60 W_2B_5	2130 ± 30
$LaB_6-W_2B_5$	30 LaB_6 , 70 W_2B_5	2220 ± 30
$LaB_6-B_4C-W_2B_5$	17 LaB_6 , 33 B_4C , 50 W_2B_5	2080 ± 40
$SiC-LaB_6$	74 LaB_6 , 26 SiC	2130 ± 30
$SiC-W_2B_5$	40 SiC , 60 W_2B_5	2060 ± 30
$LaB_6-W_2B_5$	30 LaB_6 , 70 W_2B_5	2220 ± 30
$LaB_6-SiC-W_2B_5$	40 LaB_6 , 44 SiC , 46 W_2B_5	1900 ± 40

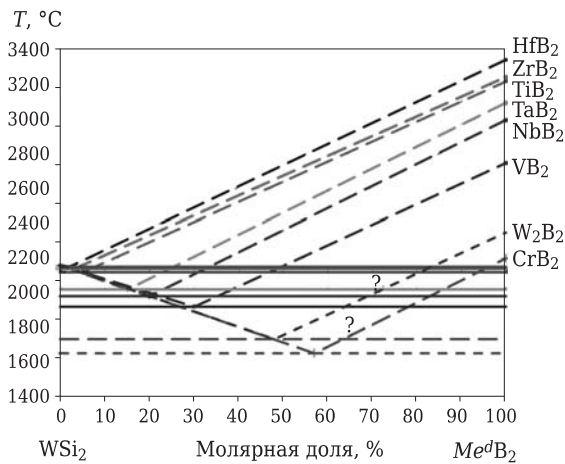


Рис. 3. Схема строения диаграмм состояния $WSi_2-Me^dV_2(W_2B_5)$

($MoSi_2$ и др.), в которых, возможно, будут создавать спектр керамики с искомыми жаропрочностью и жаростойкостью; последняя будет достигаться тем, что основной объем материала детали будет защищен соответствующей пленкой стеклофазы.

Представляет определенный интерес обобщенный вывод о возможности создания керметов на основе диборидов, т. е. в системах $Me^dV_2-Me^{d''}$. В табл. 3 приведена информация о реальных квазибинарных системах, описываемых эвтектическими диаграммами состояния. Эти данные легли в основу разработки большой группы специальных керметов, среди которых следует выделить безвольфрамовый твердый сплав в системе $TiB_2-Fe(Mo)$. Легирование матрицы на основе железа позволяет получать эффективный режущий материал ($\sigma_{изг} \geq 1200$ МПа, $HRA \geq 93$, $K_{Ic} = 8-10$ МПа·м^{1/2}), способный конкурировать по своим режущим характеристикам с композитами на основе $BN_{куб}$ при обработке закаленной стали, т. е. превосходит аналогичные керметы на карбидной и карбонитридной основе [(TiC-Ni(Mo), $TiC_{0,5}Ni_{0,5}-Ni(Mo)$].

Данные о строении двойных, тройных систем с участием борсодержащих (и других) тугоплавких соединений позволили установить массив

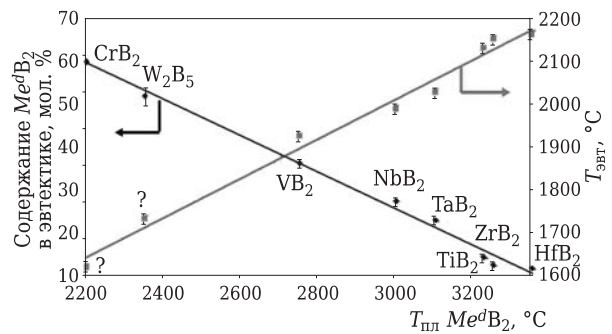


Рис. 4. Зависимость состава эвтектик и $T_{эвт}$ от $T_{пл}$ боридов $Me^dV_2 (W_2B_5)$

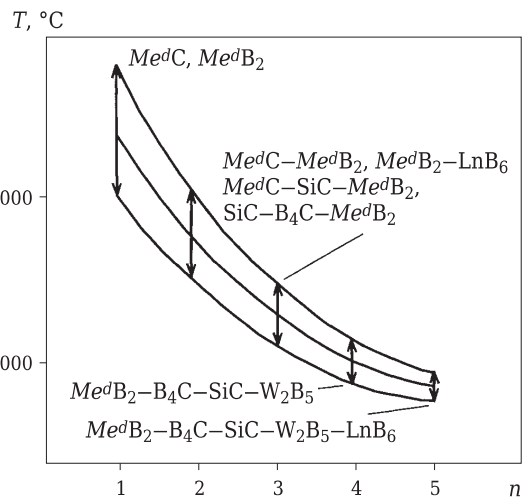


Рис. 5. Изменение $T_{эвт}$ в тугоплавких системах в зависимости от числа компонентов n

Таблица 3. $T_{эвт}$, °C ($\Delta = 30$ °C), в квазибинарных системах $Me^IVV_2 - Me^{d''}$ *

Me^dV_2	Fe	Cr	Mo	Re	W
TiB ₂	1340	—	—	2220	—
ZrB ₂	1275	1600	2050	2100	2250
HfB ₂	2265	1630	2080	2140	2280

* $Me^V V_2, W_2B_5$ несовместимы с тугоплавкими металлами.

Таблица 4. Сравнение свойств материала, полученного разными методами консолидации

Свойства	Свободное спекание	Горячее прессование	SPS-спекание
Температура спекания, °C	2100	1910	1700
Средний эквивалентный размер зерен (по дибориду титана), мкм	3,6	1,9	1,7
Плотность, %	98,2	98,7	99,0
Предел прочности при изгибе, МПа	350-420	320-410	—
Твердость по Виккерсу при нагрузке 5 кг, ГПа	38-40	38-40	37-39
Трещиностойкость, МПа·м ^{1/2}		6,5-7,5	

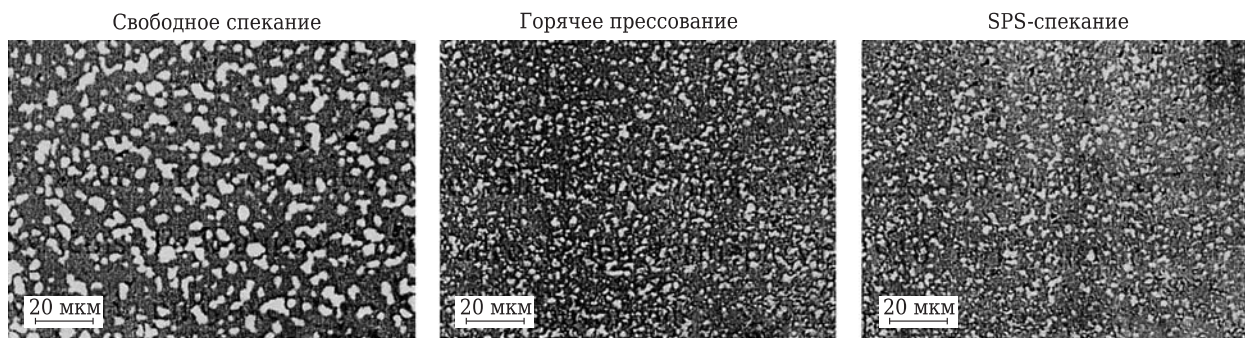


Рис. 6. Структура керамики в системе SiC–W₂B₅–TiB₂, полученной различными методами спекания

(>500) эвтектических диаграмм состояния с числом компонентов $n \geq 3+5$, перспективных для разработки на их основе множества гетерофазных керамических материалов с планируемыми свойствами и регулируемым дизайном структур. Реализации этой перспективы способствует такая фундаментальная закономерность, как снижение температуры появления эвтектического расплава с ростом числа компонентов в системе (рис. 5).

Исходя из этого базиса, в ООО «ВИРИАЛ» разработаны технологические параметры горячего прессования, электроимпульсного спекания и особенно свободного спекания большой группы композиционных керамик с участием борсодержащих соединений и налажен выпуск такой керамики для машиностроения. В табл. 4 и на рис. 6 приведены свойства и показана структура износостойкой и ударостойкой керамики в системе W₂B₅–SiC–TiB₂ (патент РФ 2396232).

Библиографический список

1. **Орданьян, С. С.** О закономерностях взаимодействия в системах W₂B₅–Me^{IV-VI}B₂ / С. С. Орданьян // Огнеупоры. — 1993. — № 5. — С. 15–17.
2. **Орданьян, С. С.** О закономерностях взаимодействия в системах LaB₆–Me^{IV-VI}B₂ / С. С. Орданьян // Неорганические материалы. — 1988. — Т. 24, № 2. — С. 235–238.
3. **Орданьян, С. С.** Взаимодействие в системе W₂B₅–TiB₂ / С. С. Орданьян, А. А. Болдин, С. В. Вихман [и др.] // Журнал прикладной химии. — 2000. — Т. 73, № 12. — С. 2044–2046.
4. **Орданьян, С. С.** Взаимодействие в системе W₂B₅–TiB₂ / С. С. Орданьян, А. А. Болдин // Огнеупоры и техническая керамика. — 2005. — № 3. — С. 7–10.

5. **Орданьян, С. С.** О строении системы W₂B₅–CrB₂ / С. С. Орданьян, А. А. Болдин, Ю. П. Удалов [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2008. — № 12. — С. 10–12.
6. **Орданьян, С. С.** О строении системы SiC–W₂B₅–LaB₆ / С. С. Орданьян, Д. Д. Несмелов, С. В. Вихман // Огнеупоры и техническая керамика. — 2006. — № 6. — С. 2–5.
7. **Несмелов, Д. Д.** О строении системы LaB₆–W₂B₅ / Д. Д. Несмелов, Ю. П. Удалов, С. С. Орданьян // Огнеупоры и техническая керамика. — 2009. — № 9. — С. 7–9.
8. **Орданьян, С. С.** Система SiC–W₂B₅–LaB₆ / С. С. Орданьян, Д. Д. Несмелов, С. В. Вихман // Огнеупоры и техническая керамика. — 2009. — № 10. — С. 54–56.
9. **Удалов, Ю. П.** Получение и абразивные свойства эвтектических композиций в системе W₂B₅–SiC–TiB₂ / Ю. П. Удалов, Е. Е. Валова, С. С. Орданьян // Огнеупоры. — 1995. — № 8. — С. 2, 3.
10. **Орданьян, С. С.** О некоторых тройных системах с участием тугоплавких соединений как основе композиционных керамоматричных материалов / С. С. Орданьян, Д. П. Данилович, Д. Д. Несмелов [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 7/8. — С. 21–25.
11. **Орданьян, С. С.** О взаимодействии W₂B₅ с карбидами Me^{IV-V}C / С. С. Орданьян, А. Н. Орехов, С. В. Вихман // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2010. — № 3. — С. 40–43.
12. **Орданьян, С. С.** Перспективы создания новой керамики для машиностроения / С. С. Орданьян // Химический журнал Армении. — 2009. — Т. LXII, № 5. — С. 547–556. ■

Получено 12.01.12

© С. С. Орданьян, В. И. Румянцев, Д. Д. Несмелов, Д. В. Кораблёв, 2012 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ