

**УДАРНО-ВОЛНОВАЯ ОБРАБОТКА СМЕСЕЙ КАРБИДОВ
И БОРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Ультравысокотемпературные керамические материалы на основе многокомпонентных твердых растворов боридов переходных металлов, изученные в работах [1, 2], показали высокие механические характеристики. Однако в случае работы [1] материалы были получены путем синтеза боридов с последующем применением горячего прессования. При этом авторы отмечают негативное влияние побочного продукта синтеза – карбида бора, на твердость материала. В работе [2] материалы были получены в виде покрытия, нанесенного магнетронным распылением. Было установлено, что твердость пленки $(\text{Hf, Ta, V, W, Zr})\text{B}_2$ не меняется значительно при отжиге на температурах до 1400°C .

В данной работе была поставлена задача синтеза аналогичных материалов в многокомпонентных системах боридов и карбидов переходных металлов путем спекания смесей индивидуальных карбидов и боридов. Для активации взаимодействия компонентов в процессе спекания предложено использование высокоэнергетической ударно-волновой обработки смесей исходных компонентов. Были выбраны составы смесей боридов (MeB_2) NbB_2 TaB_2 HfB_2 ZrB_2 , и карбидов (MeC) NbC , TaC , HfC , ZrC и VC с равной мольной долей каждого из компонентов.

Известно, что высокоэнергетическая обработка взрывом (ударно-волновая) сопровождается структурными, химическими и фазовыми превращениями за малое количество времени (порядка 10^{-6} с), вследствие чего происходит механическая активация материалов, вызванная сильной деформацией кристаллических решеток веществ и образованием большого числа дефектов структуры [3]. Предполагается, что после такой активации исходных материалов при спекании будет происходить образование устойчивого твердого раствора.

Порошки исходных компонентов карбидов и боридов переходных металлов (квалификации Ч) измельчались и смешивались в вибомельнице с твердосплавными мелящими телами марки ВК8 в течение сорока часов. Образцы для ударно-волновой обработки (УВО) были отпрессованы в форме цилиндров и помещены в медные ампулы

сохранения, после чего обработаны в водяной камере с использованием листового взрывчатого вещества.

Образцы порошка после ударно-волновой были отпрессованы в заготовки цилиндрической формы с использованием пластификатора (парафин, 3%масс), после чего спекались. Спекание образцов проводилось в вакууме при температуре 2050°C, время выдержки 90 минут.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводился на дифрактометре Rigaku SmartLab 3. Расчет параметров ячейки не спеченных материалов проводили по рефлексам, соответствующим борида и карбида ниобия, и для твердого раствора в качестве основы были выбраны кристаллической ячейки борида и карбида ниобия. Изучение структуры материалов производилось на порошках, а также сколах спеченных образцов с помощью растрового электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBH.

Данные РФА приведены на рисунке 1. Параметры ячеек приведены в таблице 1. Микрофотографии материалов на разных стадиях обработки представлены на рисунке 2.

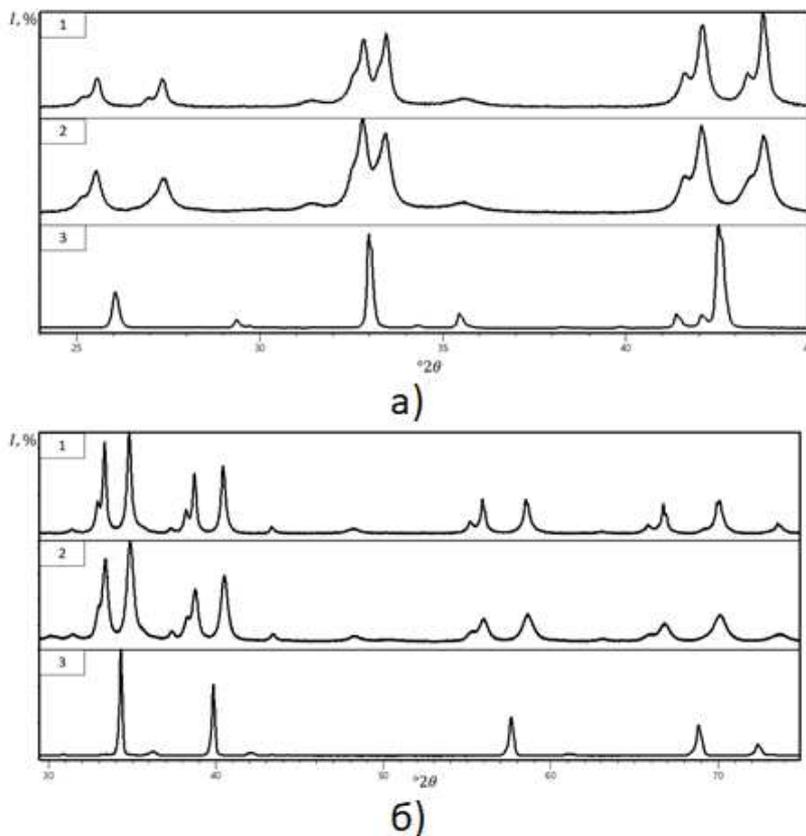


Рисунок 1 – Фрагмент дифрактограмм образцов в системе MeB_2 (а) и MeC (б): 1 – Исходный состав, 2 – после УВО, 3 – после УВО и спекания

Предварительная УВО приводит к незначительному изменению параметров a элементарной ячейки в случае обработки смесей карбидов и боридов, и более существенному изменению параметра c гексагональной ячейки MeB_2 . Отмечаются незначительные уширения пиков индивидуальных компонентов смесей.

Таблица 1 – Параметры ячеек

Обработка	MeB_2 (P6/mmm)		MeC (Fm-3m)
	$a=b$ [Å]	c [Å]	$a=b=c$ [Å]
Без обработки	3.084	3.253	4.452
УВО	3.087	3.216	4.449
УВО + спекание	3.123	3.199	4.518

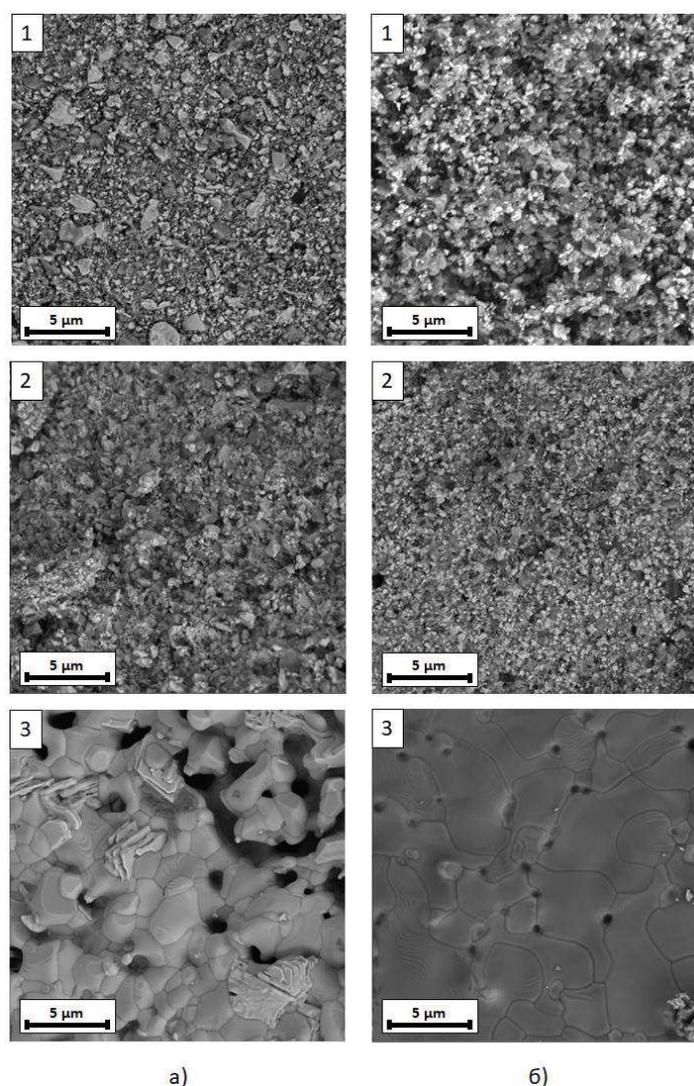


Рисунок 2 – BSE изображения материалов в системе MeB_2 (а) и MeC (б): 1 – Исходный состав, 2 – УВО, 3 – УВО+спекание

Порошки каждого из составов до и после УВО представляют собой разрозненные зерна индивидуальных компонентов.

После термообработки происходит образование монофазного твердого раствора (пики индивидуальных соединений на дифрактограммах отсутствуют). В случае смеси боридов, параметр ячейки a увеличивается, параметр c уменьшается. В случае смеси карбидов, параметр a кубической ячейки увеличивается.

В результате спекания обработанной УВО смеси боридов получается практически однородный материал с равным содержанием исходных компонентов, на поверхности которого присутствуют пластинчатые зерна, обогащенные боридом тантала (до 46% ат.).

В случае аналогичной обработки смеси MeC получен более гомогенный по распределению элементов твердый раствор, но по границам зерен твердого раствора сегрегируются включения твердого раствора, обедненного по ванадию (до 2% ат.).

Таким образом, предварительная УВО высокотемпературных карбидов и боридов позволяет получить твердые растворы боридов и карбидов переходных металлов из смесей индивидуальных соединений без применения горячего прессования и импульсных методов спекания.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-73-10180 с использованием оборудования инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ).

ЛИТЕРАТУРА

1. Monteverdea F. Compositional disorder and sintering of entropy stabilized (Hf,Nb,Ta,Ti,Zr)B₂ solid solution powders / F. Monteverdea [et al.] // Journal of European Ceramic Society. – 2020. – v. 40 – p. 3807– 814.
2. Kirnbauer, A. Thermal stability and mechanical properties of sputtered (Hf,Ta,V,W,Zr)-diborides / A. Kirnbauer [et al.] // Acta Materialia. – 2020. – v. 200. – p. 559–569.
3. Роман, О.В. Высокоэнергетические технологии, основанные на применении взрывчатых веществ / О.В. Роман [и др.] // Сборник «50 лет порошковой металлургии Беларуси. История, достижения, перспективы» –2017. – Глава 24 – С .583 – 601.