

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА
ім. І.М. ФРАНЦЕВИЧА



МЕЛАХ ЛЮДМИЛА МИХАЙЛІВНА

УДК 539.2:620.18:669.792.5

**СТРУКТУРА ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КЕРАМІКИ НА
ОСНОВІ БОРИДІВ І БОРОВМІЩУЮЧИХ СПОЛУК**

Спеціальність 01.04.07 - фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ - 2018

Дисертація на правах рукопису.

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

Науковий керівник: член-кореспондент НАН України,
доктор фізико-математичних наук,
Григор'єв Олег Миколайович, Інститут
проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича
НАН України,
завідувач відділу конструкційної кераміки та
керметів.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Гогоці Георгій Антонович,
Інститут проблем міцності ім. Г.С. Писаренка
НАН України,
провідний науковий співробітник;

доктор фізико-математичних наук, професор
Рево Сергій Лукич,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка,
завідувач НДЛ «Фізика металів та кераміки».

Захист відбудеться: « 7 » лютого 2018 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д. 26.207.01 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03680, м. Київ-142, вул. Кржижановського, 3.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03680, м. Київ-142, вул. Кржижановського, 3.

Автореферат розіслано « 28 » грудня 2017 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.207.01
кандидат технічних наук



Н.П. Коржова

ЗАГАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ РОБОТИ

Актуальність теми. Кераміка на основі бориду цирконію з другими фазами, наприклад, карбїду кремнію та силїциду молїбдену, поряд з іншими безоксидними тугоплавкими сполуками належить до нового класу матеріалів – ультрависокотемпературної кераміки (УВТК), що призначена для роботи в температурному інтервалі 1600 - 2700°C в агресивних середовищах. Такі матеріали перспективні для використання в різних галузях: авіа- і космічного будування, двигунобудування, металургії, ядерної та теплової енергетики, а також переробки мінеральної сировини (базальту) та ін.

Вивченню фізичних процесів, які спостерігаються при отриманні досліджуваних матеріалів, формуванню їх структури та механічних властивостей присвячені дослідження Г. В. Самсонова та його учнів, А. Белосі, Дж. Хїлмаса, В. Фаренгольца, Л. Сїльвестроні, Дж. Зона, Ф. Монтеверде, Ян-Мей Кана.

УВТК кераміку зазвичай отримують методами гарячого пресування при високих температурах ($T_{сп} \sim 2100 - 2300^\circ\text{C}$), що визначає особливості її структурного стану та властивостей міцності. У даній роботі розглядаються перспективи нового підходу, який пов'язаний з твердофазним спіканням високотемпературних матеріалів на базі евтектичних систем при більш низьких температурах ($T_{сп} < 1900^\circ\text{C}$), в яких прискорення процесів консолїдації може бути забезпечене за рахунок виявленої активації дифузійних процесів в їх зернограничних зонах.

Друга проблема, яка розглядається в роботі, пов'язана з аналізом формування комплексу механічних властивостей крихких тіл у зв'язку з їхнім структурним станом. Ця проблема є центральною у фізиці міцності крихких тіл і з її вирішенням пов'язані роботи наукових шкіл В. І. Трефілова, Н. В. Новїкова, В. О. Ліхачова, В. Є. Панїна, В. Помпе та ін. В конструкційній кераміці зернограничні прошарки формують відгук матеріалу на термомеханічний вплив і впливають як на швидкість крипу, так і на розтріскування по границям при низьких температурах. Це робить актуальною задачу пошуку методів визначення характеристик зернограничної міцності. Методи індентування крихких тіл при високих навантаженнях (десятки кілограмів) на основі моделей їх контактного руйнування, які розроблено Б. О. Галановим, при квазістатичному навантаженні та при ударі, дозволяють, окрім показника зернограничної міцності та трїщиностійкості, визначати перелїк інших характеристик, який включає величини міцності на стиск і розтяг, параметри розподїлу Вейбула. На цїй базі можливі навіть нові підходи до проблеми отримання крихких матеріалів із заздалегїдь прогнозованими механічними властивостями, зокрема опору проникненню при ударі.

В прикладному плані виконані дослідження стали основою для розробки кераміки на основі бориду цирконію та карбїду бору з багатьма добавками для різних галузей техніки.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційна робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича у відділі конструкційної кераміки та керметів у межах таких держбюджетних науково-дослідних робіт: “Розробка високоефективних поглинаючих композиційних керамічних матеріалів на основі боровміщуючих

сполук”, № 080999UP0009, 2009-2011 pp.; “Дослідження процесів структуроутворення та формування властивостей керамічних і металокерамічних композиційних матеріалів на основі боридів, боровміщуючих сполук”, № 0109U000699, 2009-2011 pp.; “Процеси консолідації та формування властивостей нових високотемпературних зносо-, корозійно-, ерозійно- та ударостійких матеріалів конструкційного призначення на основі боридів та інших безоксидних тугоплавких з’єднань”, № 0112U002084, 2012-2015 pp.; “Розробка ультрависокотемпературних керамічних композитів на основі боридів і нітридів для потреби енергетики”, № 0112U002092, 2012-2016 pp.

Мета та завдання дослідження: підвищення рівня фізико-механічних властивостей ультрависокотемпературної та ударостійкої кераміки за рахунок керування структурним станом і міцністю міжфазних і міжзеренних границь.

Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні задачі:

1. Дослідження фізичної природи високої дифузійної активності при твердофазних взаємодіях в евтектичних системах вимірюванням теплофізичних характеристик компонентів (температура Дебая та амплітуда коливань атомів) на модельній шаровій системі алюміній – кремній.

2. Вивчення процесів структуроутворення ультрависокотемпературної кераміки на основі бориду цирконію.

3. Визначення зернограничної міцності, дослідження впливу складу та режимів консолідації кераміки при спіканні на її зернограничну міцність та комплекс механічних властивостей.

4. Дослідження фізичних причин впливу складів і характеристик структури на формування опору проникненню при ударі кераміки на основі карбіду бору.

Об’єкти дослідження. Комплекс механічних характеристик кераміки (контактні міцності на стиск і розтяг, міцність на згин, тріщиностійкість і зерногранична міцність, характеристики опору проникненню кераміки при ударі).

Предмет дослідження. Модельна евтектична система Al - Si, керамічні матеріали на основі карбіду бору та тугоплавкого бориду цирконію з добавками (W_2B_5 , $ZrSi_2$, WSi_2 , $TiSi_2$ та ін.).

Методи дослідження. Експериментальні методи рентгенівської дифрактометрії, електронна та оптична мікроскопія, вимірювання характеристик міцності методом індентування, моделювання міцнісних і балістичних характеристик матеріалів, що розробляються.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Визначено фізичну природу активації твердофазного спікання систем, компоненти яких відносяться до евтектичних, яка виявляється у підвищеній дифузійній активності в приграничних об’ємах фаз за рахунок збільшення теплових коливань атомів і ослаблення міжатомних зв’язків.

2. Введена характеристика механічних властивостей полікристалічних матеріалів – зерногранична міцність, яка вперше визначається індентуванням. Вона виявляється інтегральною характеристикою та залежить від когезійних міжфазних зв’язків, характеристик міцності міжзеренних прошарків та полів внутрішніх напруг.

3. Встановлено, що з фізичної точки зору механізм консолідації при спіканні та склад кераміки безпосередньо визначають зернограничну міцність, а, відповідно, і весь спектр характеристик міцності матеріалу, отриманих при індентуванні. Це дозволяє керувати властивостями кераміки, що розробляється.

4. Вперше показано, що добавки в матрицю з карбіду бору менш міцного компонента (бориду кальцію, силіциду титану) і ослаблення міцності границь (зокрема, прошарками вуглецю) дозволяють оптимізувати зернограничну міцність нових керамічних матеріалів і приводять до формування високих значень механічних властивостей ударостійких композиційних матеріалів в цілому.

Практичне значення отриманих результатів.

1. Показано, що використання добавок, які активують спікання при отриманні ультрависокотемпературної кераміки на основі бориду цирконію, дозволяє не тільки знизити температуру гарячого пресування та отримати практично безпористі матеріали, а також забезпечити максимальну міцність зразків на згин. Такі матеріали перспективні для використання при розробці жароміцних, жаростійких керамічних матеріалів.

2. Показано, що зменшення температур гарячого пресування (від 2100 - 2200°C в ударостійких матеріалах із карбіду бору до 1800°C) дозволяє знизити вартість виробництва ударостійкої кераміки. Отримані матеріали забезпечують перехід від рівня опору проникненню при ударі $R_t \sim 10 - 12$, який вже досягнуто в світі, до величин $R_t \sim 15 - 20$ та можуть збільшити рівень ударостійкості на 30 - 40% в порівнянні з відомими керамічними матеріалами.

3. На основі отриманих результатів можна запропонувати таку схему структурного конструювання кераміки: вибір складу компонентів і режимів консолідації кераміки \rightarrow параметри структури (розмір і форма зерен, пористість), структура границь зерен \rightarrow зерногранична міцність \rightarrow макроскопічні характеристики механічних властивостей.

Особистий внесок здобувача.

Дослідження матеріалів, які представлені в дисертаційній роботі, були виконані автором в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України під керівництвом чл.-кор. НАН України О. М. Григор'єва. Дисертантка брала участь у постановці задач, проведенні експериментів, обробці та аналізу отриманих результатів, а також у підготовці матеріалів для доповідей на конференціях і до публікації. Було проведено аналіз і обробку рентгенограм з метою визначення фазового складу та параметрів структурного стану; виконано всі виміри та розрахунки характеристик міцності досліджуваних матеріалів, проведено мікроскопічні дослідження структури матеріалів.

Зразки для досліджень були отримані разом з технологами В. Б. Вінокуровим і О. В. Коротеєвим. Разом з к.ф.-м.н. М. В. Карпцом було проведено дослідження шарових матеріалів Al - Si (які отримані д.ф.-м.н. А. І. Устіновим) методом високотемпературної рентгенівської дифракції. Рентгеноструктурні дослідження були виконані спільно з к.ф.-м.н. М. Д. Бегой. Дослідження структури зразків за допомогою методів електронної мікроскопії було проведено разом з к.ф.-м.н. М. І. Даніленком. Виміри пружних характеристик керамічних матеріалів на основі карбіду бору було виконано в ІМФ НАНУ О. І. Запорожцем. Моделювання

міцнісних і балістичних властивостей розроблюваних матеріалів було проведено спільно з к.т.н. С. М. Івановим за допомогою методик, запропонованих д.ф.–м.н. Б. О. Галановим.

Узагальнення всіх результатів було проведено під керівництвом наукового керівника чл.–кор. НАН України О. М. Григор'єва.

Апробація результатів дисертації. Основні положення результатів дисертаційної роботи обговорювались на II Всеукраїнській конференції молодих учених “Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології” (Київ, 2011 р.), VIII Російській щорічній конференції молодих наукових співробітників та аспірантів “Физико-химия и технология неорганических материалов” (Москва, 2011 р.), на III Міжнародній конференції “HighMatTech” (Київ, 2011 р.), IC-EPSMSO 7th International Conference on Experiments / Process / System / Modeling / Simulation / Optimization (Athens, Greece, 2017).

Публікації. Матеріали дисертаційної роботи викладено у 8 наукових статтях у фахових виданнях і 4 конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків та переліку посилань. Вона містить 24 таблиці, 54 рисунки та список літератури у кількості 133 джерел. Загальний об'єм дисертації 160 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність і основні напрямки дослідження, подано загальну характеристику роботи. Сформульована мета і задачі дослідження, наукова новизна та практичне застосування отриманих результатів. Подано інформацію щодо публікацій на основі досліджень.

У **першому розділі** представлено огляд літератури, яка присвячена дослідженню основних характеристик ультрависокотемпературної кераміки (УВТК) на основі бориду цирконію, ударостійкої кераміки на основі боровміщуючих сполук – карбіду бору та боридів. Активація спікання досліджуваної безоксидної кераміки в літературі розглядається з точки зору процесів рідкофазного спікання, які реалізуються при консолідації оксидних систем (Дж. Хілмас, В. Фаренгольц, Л. Сільвестроні). Цей традиційний підхід призводить до утворення крупнозернистих станів кераміки, що суттєво впливає на рівень її міцнісних властивостей та обмежує сфери використання УВТК. В даній роботі особлива увага приділяється тому, що в зернограничних областях евтектичних систем при твердофазному спіканні можлива активація дифузійних процесів (В. М. Залкін), механізми якої до теперішнього часу не були досліджені. Обґрунтовуються нові підходи до визначення властивостей міцності крихких тіл методами інденування при високих навантаженнях на інденатор. Це дозволяє не тільки вимірювати межі міцності крихких матеріалів на стиск та розтяг, а і визначати таку характеристику як зерногранична міцність. Важливого значення набувають розглянуті характеристики контактної міцності при розробці матеріалів, які використовуються в умовах зосередженого навантаження (броньові пластини та ін.).

В даній роботі аналізується можливість додавання добавок, які активують спікання та утворюють високотемпературні евтектичні системи з основним

боридом, з переходом до твердофазного спікання та ставиться задача оптимізації складів і режимів консолідації кераміки.

У другому розділі наведено характеристики досліджуваних матеріалів, розглянуто методики отримання та дослідження матеріалів (методи рентгенівської дифракції, оптична та електронна мікроскопія, методи індентування для визначення фізико – механічних характеристик: твердість (HV), контактна міцність на розтяг (σ_f), контактна міцність на стиск (Y), тріщиностійкість (K_{Ic}) керамічних матеріалів. Розроблено методику визначення зернограничної міцності (S) індентуванням.

У третьому розділі розглянуто явище активації високотемпературних процесів в евтектичних системах (перш за все - твердофазного спікання). Методами високотемпературної рентгенівської дифракції виконано аналіз динамічних теплових зміщень атомів в одній із фаз (алюмінії) в наночаровій системі Al - Si в порівнянні з такими в чистому однофазному полікристалі алюмінію. Виміри інтегральної інтенсивності рефлексів $I_{(111)}$ і $I_{(222)}$ проводилися на зразках монофазного еталонного алюмінію та на шаровій системі Al - Si з періодом чергування шарів 45 нм, які були отримані методом електронно-лучового вакуумного напилення, в інтервалі температур 290 – 830 К (17 - 557°C). Для того, щоб виключити вплив текстури на інтенсивність рефлексів відповідно до текстурної моделі Марша – Долласа були розраховані поправки з отриманням скорегованих значень інтенсивностей рефлексів алюмінію від шарового зразка.

На рис. 1 представлена мікроструктура багатошарової фольги з періодом чергування шарів 640 нм у вихідному стані (а, б) та після нагріву до температури 518 К (245°C) (в, г). У вихідному стані мікроструктура фольги виглядає як чергування шарів алюмінію та кремнію, яким властиве чітке розподілення елементів на границі їхнього розподілу.

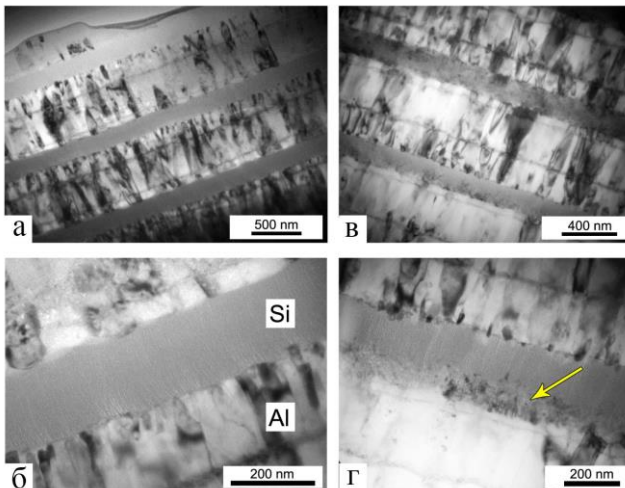


Рисунок 1 – Мікроструктура поперечного розрізу багатошарової фольги Al - Si в вихідному стані (а, б) та після її нагріву до 518К (245°C) (в, г). Стрілкою позначена дифузійна зона, яка утворюється між шарами алюмінію та кремнію.

Після нагріву фольги поблизу межі розподілу між елементами спостерігаються дифузійні зони при переході від одного елемента до іншого (рис. 1 в, г).

Температурні залежності інтенсивностей рефлексів еталона та шарового зразка наведені на рис. 2. Для композиційного зразка Al - Si характерним є більш різке падіння інтенсивності (I) алюмінію для обох рефлексів (111) і (222). Це вказує на великі значення теплового множника (M) алюмінію, що є у складі композиції.

Формально, зниження інтенсивностей рефлексів (але не відношення інтенсивностей рефлексів) досліджуваного шарового

зразка може також визначатися фактичним зменшенням об'єму відбиття через формування дифузійних зон і утворенням в них нових фаз. Тому при аналізі теплового множника реальних шарів алюмінію, як компонента евтектичної системи, використовуються не вимірні інтенсивності рефлексів алюмінію, а відношення інтенсивностей (γ_T) і цим фактично виключаються ефекти, пов'язані з багатьма джерелами похибок при розрахунках. Розрахунки проводилися згідно з методикою, описаною в [Русаков А. А. Рентгенография металлов. – М.: Атомиздат, 1977. – 480 с.].

$$\gamma_T = \frac{I_T^{111}}{I_T^{222}} = \frac{I_0^{111} \cdot e^{-2M_T^{111}}}{I_0^{222} \cdot e^{-2M_T^{222}}} = A \frac{e^{-2M_T^{111}}}{e^{-2M_T^{222}}}, \quad (1)$$

де A – величина, яка об'єднує множники рефлексів, які використовуються, та не залежать від температури.

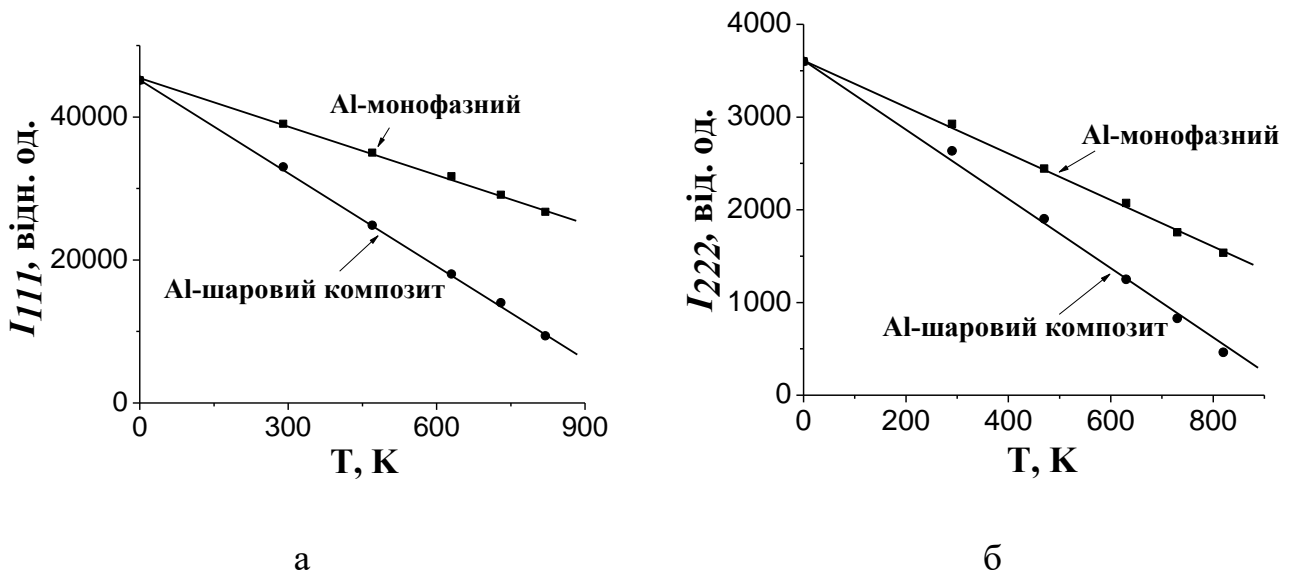


Рисунок 2 - Температурні залежності інтенсивностей рефлексів $I_{(111)}$ і $I_{(222)}$ алюмінію в однофазному та композиційному зразках.

Залежності $\ln \gamma_T(T)$ для рефлексів алюмінію в складі досліджуваних композитів і в однофазному еталонному зразку для області високих температур $T > \theta_d$ показані на рис. 3а. На основі аналізу залежностей $\ln \gamma_T = \ln A + \frac{B}{\theta_d^2} T$ можемо

отримати температуру Дебая (θ_d) для алюмінію в складі евтектичного наночарового композита, яка дорівнює 288 К, тобто більш низьку, ніж у еталонного однофазного алюмінію ($\theta_d = 385$ К). Це означає, що в зазначеному температурному інтервалі середні теплові динамічні зміщення (U) атомів алюмінію в шаровому зразку (в

дифузійній зоні на основі алюмінію) згідно з формулою $\overline{U^2} = \frac{9\pi^2 h^2}{4mk\theta^2} T$ стають на 25% вище в порівнянні з такими в алюмінію в однофазному стані. Результати розрахунків динамічних зміщень U для області високих температур (до передплавильних для шарового зразка) показані на рис. 3б.

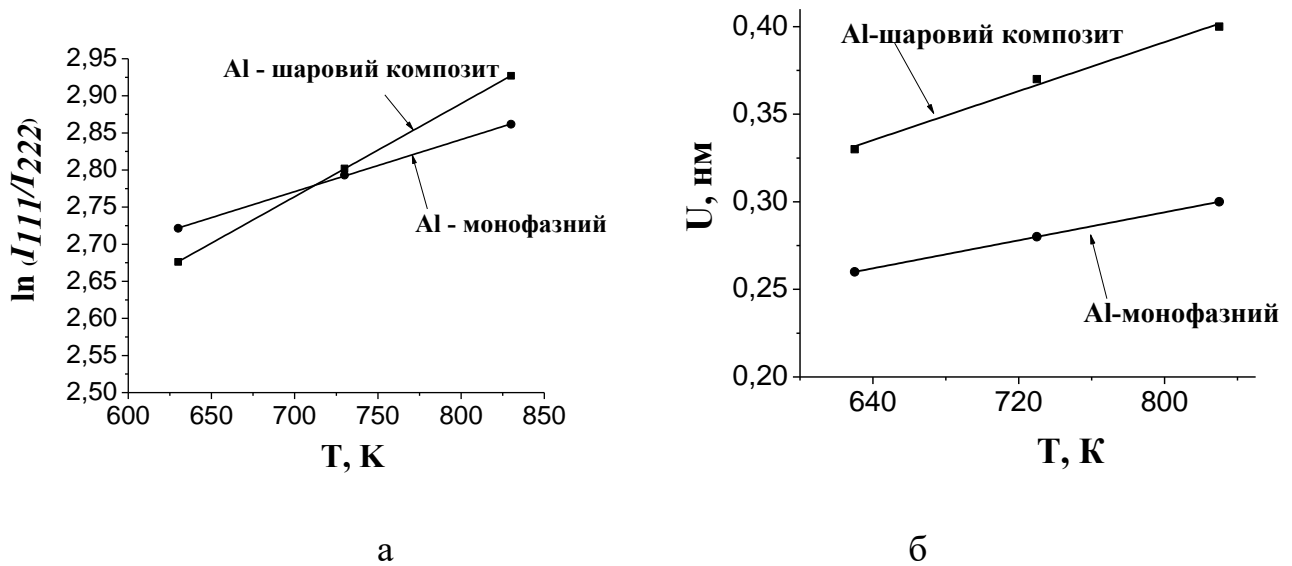


Рисунок 3 - Залежності логарифму співвідношення інтенсивностей від температури ($\ln \gamma(T)$) для алюмінію в складі шарового зразка та однофазного еталона (а), та середніх теплових зміщень атомів (U) алюмінію від температури в монофазному і шаровому зразках Al - Si (б).

Оскільки динамічні зміщення характеризуються функціями розподілу з параметрами, які залежать від відстані до міжфазних границь, то можна припустити, що поблизу цих границь амплітуди коливань досягають ще більших значень.

Таким чином, при високих температурах в евтектичних системах, а саме, в дифузійних зонах поблизу міжфазних границь вище вказані теплові характеристики компонентів відрізняються від таких в однофазному стані, і має місце суттєве послаблення міжатомних зв'язків і збільшення амплітуди теплових коливань атомів. Це явище може бути основною причиною підвищеної дифузійної активності в приграничних об'ємах фаз в евтектичних системах і може стимулювати збільшення швидкостей низки високотемпературних процесів. Воно пояснює також зниження температури плавлення композиційного матеріалу в порівнянні з окремими компонентами композита з точки зору мікромеханічного процесу плавлення евтектик.

У четвертому розділі обговорюються структуроутворення та механічні характеристики високотемпературної кераміки на основі бориду цирконію як у чистому вигляді, так і з добавками, які активують спікання (WSi_2 , W_2B_5 , $ZrSi_2$) та утворюють евтектичні системи.

Структура кераміки. Для зразків на основі бориду цирконію без добавок процес ущільнення співвідноситься з процесом рекристалізації та з формуванням

азимутальної текстури $\langle 110 \rangle$ у напрямку гарячого пресування. Пори локалізовані як по границям, так і в об'ємах зерен (рис. 4а). Сумарна пористість кераміки в температурному інтервалі 2000 - 2360°C не знижується з підвищенням температури гарячого пресування та приблизно дорівнює 7 – 8 % при зміні розміру зерна від 15 до 50 мкм і розміру пор від 5 до 15 мкм.

Для кераміки з активуючими спікання добавками зниження температури гарячого пресування до температури 1900°C забезпечило зменшення розміру зерна до 3 – 5 мкм з розмірами зернограничних пор співмірно розміру зерна кераміки та з загальною пористістю, яка приблизно дорівнює пористості кераміки без добавок (рис. 4б).

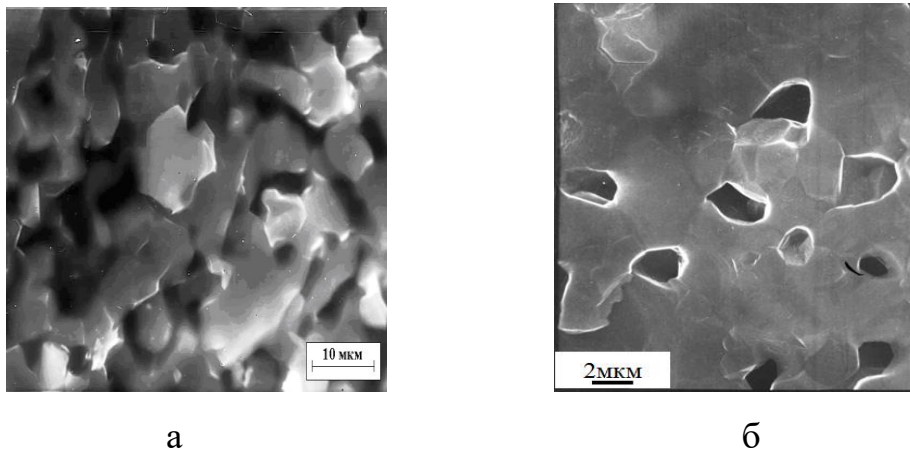


Рисунок 4 - Структура кераміки: вакуумне гаряче пресування кераміки ZrB_2 при температурі 2360°C (а); гаряче пресування в атмосфері $CO-CO_2$ кераміки $ZrB_2 + 2\%$ (об.) $ZrSi_2 + 4\%$ (об.) W_2B_5 при температурах 1800-1900°C (б).

На відміну від спікання кераміки з бориду цирконію в системах з силіцидними та боридними добавками співвідношення інтенсивностей рефлексів указує на відсутність формування текстури, що свідчить про відмінність механізму процесів структуроутворення при спіканні дибориду цирконію без добавок, які активують спікання та в їхній присутності. Зміщення дифракційних ліній основних виявлених фаз (ZrB_2 , WB і ZrC) указує на утворення твердих розчинів на їхній основі. Залежно від виду добавок характерною є присутність других фаз у вигляді прошарків і включень по границям і в потрійних стиках зерен бориду цирконію (завтовшки приблизно 0,1 мкм).

Механічні властивості кераміки. Дослідження впливу структурного стану аналізуємої кераміки на механічні властивості виконували переважно методом індентування. При малих навантаженнях на індентор в умовах пружнопластичного проникнення індентора визначали мікротвердість за Мейером $HM = 2P/d^2$ (де P – навантаження на індентор, Н; d – довжина діагоналі відбитка твердості, м) безпосередньо за розміром відбитка при використанні індентора Вікерса, та з використанням співвідношення Марша для крихких матеріалів $HM = F\sigma_s$, де F – коефіцієнт Марша, який розраховується та дорівнює 1,5÷2,5, розраховували величину критичної напруги зсуву σ_s .

Типові результати такого дослідження приведені в таблиці 1 для кераміки з різним структурним станом, яка отримана при вакуумному гарячому пресуванні (ВГП) та в атмосфері СО-СО₂ (на обладнанні СПД-120).

Критична напруга зсуву σ_s кераміки без добавок виявляється в інтервалі 6 – 7,8 ГПа. При вакуумному гарячому пресуванні в кераміці з добавками опір пластичній деформації залежить від кількості добавок. Він збільшується до максимальних значень (11,5 ГПа) при додаванні 2% силіциду вольфраму, але з сумарним збільшенням кількості добавок до 6% знижується до 8,6 ГПа.

Таблиця 1 - Мікротвердість (НМ_{P=2N}) і критична напруга зсуву (σ_s) кераміки на основі бориду цирконію, в дужках – стандартне відхилення

Кераміка	Умови гарячого пресування			
	ВГП (T _{ГП} =2020 - 2360°C)		СПД-120 (T _{ГП} =1850°C)	
	НМ, ГПа	σ_s , ГПа	НМ, ГПа	σ_s , ГПа
ZrB ₂ , $\rho=0,9-0,96$	11,2-15,9 (0,7)	6 – 7,8		
ZrB ₂ +2% W ₂ B ₅ , $\rho=0,96$			16,2 (0,98)	8,2
ZrB ₂ +4% W ₂ B ₅ , $\rho=0,96$			13,5 (0,52)	6,48
ZrB ₂ +2% WSi ₂ , $\rho=0,99$	20,0 (0,4)	11,5	13,6 (0,54)	6,5
ZrB ₂ +2% WSi ₂ +2% W ₂ B ₅ , $\rho=0,99$	17,3 (0,3)	8,64	9,7 (0,43)	4,32
ZrB ₂ +2% ZrSi ₂ +4% W ₂ B ₅ , $\rho=0,98$	16,9 (0,3)	8,6	9,2 (0,45)	4,3
ZrB ₂ +2% C, $\rho=0,97-0,99$	14,6-15,4 (0,4)	8,2		

При гарячому пресуванні без захисної атмосфери зміни критичної напруги зсуву більш значні – величина σ_s знижується до 4,3 ГПа при вмісті комбінованих добавок борид – силіцид до 6%. Ми вважаємо, що такі зміни є показником стану границь зерен в розглянутих матеріалах. Залежно від виду добавок і середовища гарячого пресування мають місце ефекти як зміцнення (гаряче пресування в атмосфері СО-СО₂), так і знеміцнення границь (вакуумне гаряче пресування).

Методами макроіндентування (P=200Н) з комплексним визначенням набору механічних властивостей (контактні міцності на стиск і розтяг, зерногранична міцність та ін.) досліджували кераміку на основі бориду цирконію з різною пористістю та з добавками других фаз. При макроіндентуванні формуються зони руйнування крихких тіл, які схематично зображені на рис. 5.

Розрахунки механічних характеристик проводилися згідно з моделлю, яка була запропонована Галановим Б. О. зі співавторами, за наступними формулами: твердість $HV = 1,854P/d^2$, де HV – твердість за Вікерсом, ГПа; контактна міцність на

розтяг $\sigma_f = \frac{HM}{\sqrt{3}} \left(\frac{a}{c} \right)^2$, де a – радіус області контакту індентора, м; c – довжина радіальної тріщини, м; контактна міцність на стиск, яка визначається за розміром

“ядра руйнування” (рис. 5) і дорівнює $Y = HM/C$, де C вимірюється в інтервалі $4 \div 7$ та розраховується в рамках моделі Галанова Б. О. руйнування крихких матеріалів при інdentуванні; тріщиностійкість при інdentуванні визначали за формулою, яка зводиться до співвідношення Лоуна $K_{1C} = \beta \frac{P}{c_s^{3/2}}$, де β – розрахункова величина, яка для даних матеріалів дорівнює 0,1 (Григор'єв О.М., Галанов Б.О.); зерногранична міцність $S = (Y \cdot \sigma_f) / (Y - \sigma_f)$, яка була отримана інdentуванням з використанням моделі крихкого руйнування Богачова І. Н. та ін. та з використанням отриманих значень контактної міцності на розтяг і стиск.

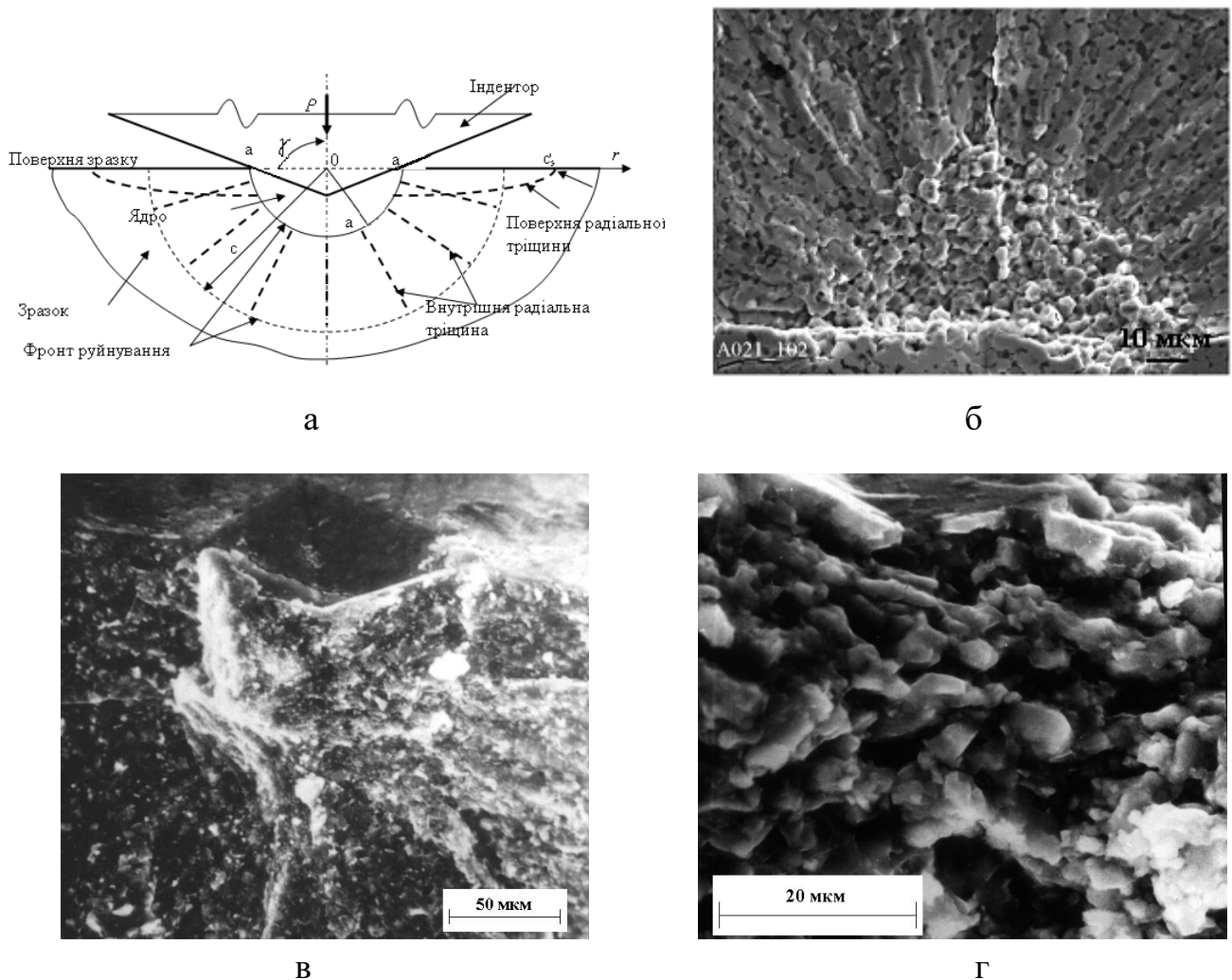


Рисунок 5 - Зони руйнування кераміки при інdentуванні: моделювання зони подрібнення в ядрі та радіальних тріщин згідно з моделлю Галанова Б. О. (а); зони подрібнення в реальних крихких матеріалах: на прикладі матеріалу Al_2O_3 (б); види в перерізі на прикладі матеріалу $AlN - TiN$ (в, г).

В цілому, характеристики механічних властивостей складним чином залежать від структурних факторів (пористості, розміру зерна, складу та структури зернограничних прошарків). При цьому універсальним структурно-чутливим параметром, який визначає механічні властивості кераміки, виявляється зерногранична міцність. Типові результати вимірів механічних характеристик деяких досліджуваних матеріалів наведені для прикладу в таблиці 2.

Таблиця 2 - Контактні міцності на стиск (Y) і розтяг (σ_f), зерногранична міцність (S), тріщиностійкість (K_{1C}), критична напруга зсуву (σ_s) композитів на основі бориду цирконію в залежності від щільності матеріалу (гаряче пресування у вакуумі)

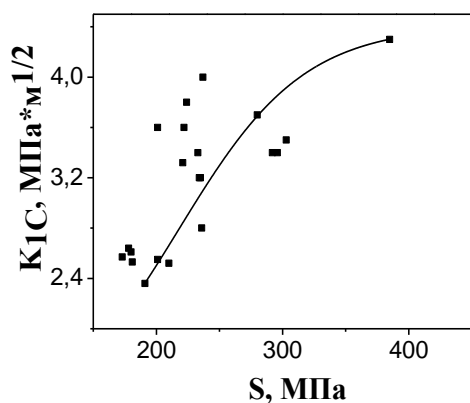
Характеристика	ZrB ₂	ZrB ₂ +2% (об.) WSi ₂	
ρ	0,96	0,96	0,99
σ_s , ГПа	7,8	8,64	11,05
Y , ГПа	1,39	2,34	2,92
σ_f , ГПа	0,176	0,161	0,186
S , ГПа	0,2	0,173	0,2
K_{1C} , МПа*м ^{1/2}	3,6	2,57	2,44

Взаємозалежності між механічними характеристиками отриманої кераміки, в першу чергу між зернограничною міцністю та деякими іншими властивостями, наведені на рисунку 6.

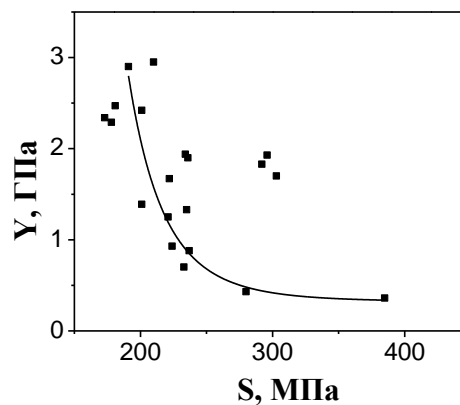
Природа кореляції контактної міцності на стиск і зернограничної міцності пов'язана з тим, що в умовах контактного навантаження міцність на стиск визначається напругою подрібнення в ядрі деформації та роботою ущільнення фрагментів в ядрі згідно з моделлю руйнування крихких тіл, запропонованою Галановим Б. О. При високій зернограничній міцності кераміки ці процеси ускладнені, вимикається зв'язана з ними дисипація енергії при руйнуванні та зменшується тиск (напруга), необхідний для розвинення переважно макротріщин, зменшується опір проникненню та сама макротвердість. У наслідок цих двох типів кореляції виявляється взаємозв'язок між зернограничною міцністю, тріщиностійкістю та контактною міцністю на стиск.

Між макротвердістю та контактною міцністю на стиск спостерігається лінійна залежність, що безпосередньо передбачається розвиненою моделлю руйнування при індентуванні крихких керамічних матеріалів. Критична напруга зсуву змінюється подібно зернограничній міцності, і це може бути вказівкою на те, що в даному випадку зміни критичної напруги зсуву відображають механічну поведінку границь.

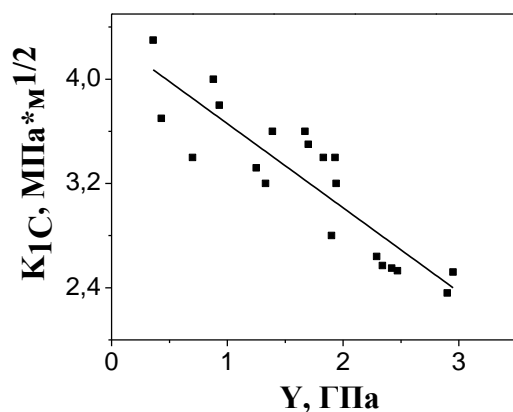
Також слід відзначити виявлену пряму кореляцію контактної міцності на розтяг і міцності на згин матеріалів, між якими є приблизно дворазова відмінність. В обох випадках тріщини розвиваються під дією напружень розтягу та відмінність у величинах міцності, яка спостерігається (наприклад, $\sigma_{зг}$ для матеріалів на основі бориду цирконію з малою кількістю добавок порядку 275 – 450 ГПа), безпосередньо впливає з відмінностей в пружно-деформованому стані крихкого матеріалу на згин і контактному навантаженні. При цьому результати одних випробувань крихких матеріалів (наприклад, при індентуванні) дозволяють судити про поведінку матеріалу в інших умовах (випробуваннях на згин), що важливо з методичної точки зору, коли випробуваний матеріал доступний тільки у вигляді мікроразків.



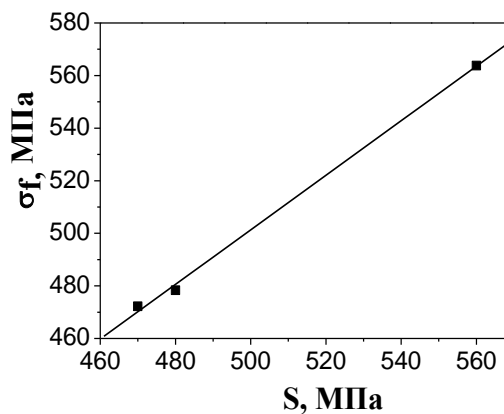
а



б



в



г

Рисунок 6 - Залежності між тріщиностійкістю K_{1C} та зернограничною міцністю S (а); контактною міцністю на стиск Y та зернограничною міцністю S (б); тріщиностійкістю K_{1C} та контактною міцністю на стиск Y (в) для матеріалів на основі бориду цирконію; контактною міцністю на розтяг σ_f та зернограничною міцністю S (г) для матеріалів на основі карбиду бору.

Нова введена мікроструктурна характеристика міцності (зерногранична міцність (S)) виявляється інтегральною мірою процесів, які протікають в області границь зерен при формуванні полікристала (утворення дифузійних зон, хімічні реакції та фазові перетворення), та яка визначається не тільки когезійними зв'язками між зернами, але й полями локальних внутрішніх напруг.

У п'ятому розділі розглядається вплив добавок на механічні характеристики ударостійких керамічних матеріалів на основі карбиду бору.

Система $W_2B_5 - TiB_2 - B_4C$. Додавання вольфрам-вміщуючих тугоплавких сполук мотивувалося тим, що потенційно броньовий матеріал повинен забезпечувати захист не тільки від проникнення при балістичному ударі, а і захист від іонізуючого випромінення (бор ефективно поглинає нейтронну компоненту, а вольфрам – гама - випромінення). Раніше в роботі О. М. Григор'єва зі співавторами в системі $W_2B_5 - TiB_2 - B_4C$ було виявлено, що висока міцність кераміки (до 500 МПа)

може бути забезпечена при високому об'ємному вмісті карбїду бору (60 – 70%) і це добре співвідноситься з розвинутим уявленням: через різні КТР між фазами ($\alpha_{\text{В}_4\text{С}} \approx 5 \cdot 10^{-6}$, $\alpha_{(\text{W}_2\text{В}_5, \text{TiB}_2)} \approx 8 \cdot 10^{-6}$) та через особливість локальних полів напружень в розтягнутих частках $\text{W}_2\text{В}_5$ і TiB_2 тріщини при руйнуванні поширюються в стиснутій матриці $\text{В}_4\text{С}$ та обходять ці частки. Однак вимоги одночасного захисту від гамма-випромінення потребують збільшення вмісту вольфраму в композиті, і тому в даній роботі розглядалися матеріали складів (50% (об.) TiB_2 + 50% (об.) $\text{W}_2\text{В}_5$) + 0-40% (об.) $\text{В}_4\text{С}$. Компоненти даної кераміки утворюють систему з широкими областями розчинності, і це дає можливість використання різних варіантів процесів спікання та термообробки матеріалів для ефективного управління його фазовим складом і структурним станом.

Для кераміки $\text{W}_2\text{В}_5 - \text{TiB}_2 - \text{В}_4\text{С}$, яка досліджувалася в цьому розділі, отримали міцність 780 - 800 МПа в трьохфазній системі з малим вмістом карбїду бору (~20% (об.)). В цій кераміці матриця знаходиться в полі невисоких напруг при розтязі, які відносно мало впливають на її міцнісні властивості. В той же час можна побачити, що в гетерофазній потрійній системі тріщина, яка розвивається, буде не оминати, а намагатися пересікти гідростатично стиснуте зерно $\text{В}_4\text{С}$ з напругами до 3 ГПа. В реальності така траєкторія тріщини буде приводити до затримки її на стиснутих зернах карбїду бору, що супроводжується зростанням міцності. Це і спостерігається в даному випадку.

Кераміка $\text{В}_4\text{С} - \text{TiSi}_2$. Особливістю структури даної кераміки виявляється її низька пористість (1 - 2%) при розмірі зерен карбїду бору до 10 мкм. Аналіз рентгенограм показав наявність легкоплавкої рентгенаморфної фази на основі силіциду бору у кількості порядку 10%.

Проникнення індентора при використанні великих навантажень (в інтервалі 50 – 200 Н) супроводжується крихким руйнуванням безпосередньо в області контакту. В широкому інтервалі навантажень на індентор (50 – 200 Н) значення твердості перебувають в інтервалі 14 – 20 ГПа зі слабкою залежністю від навантаження. Самі рівні твердості при цьому стають залежними від складу: у цілому, максимальна твердість (HV ~ 18 - 20 ГПа) у кераміки (% по масі) з мінімальним вмістом добавок (70% $\text{В}_4\text{С} + 30\% \text{TiSi}_2$) і має найменше значення ~16 ГПа у кераміки з максимальною кількістю добавок (60,9% $\text{В}_4\text{С} + 26,1\% \text{TiSi}_2 + 13\% \text{Si}$). Слабка чутливість твердості до навантаження, яка виявляється при випробуваннях, указує на ускладненість руйнування в досліджуваній кераміці.

Зерногранична міцність характеризує міцність зернограничних прошарків кераміки (наноструктурних або рентгенаморфних фаз на основі силіциду бору). Ця величина виявляється близькою 500 МПа для зразків різного складу. Тріщиностійкість отриманої кераміки знаходиться в інтервалі 5 - 6 МПа*м^{1/2} і визначається характеристиками міцності та структурними характеристиками вищезазначених зернограничних прошарків на основі силіцидів бору.

Опір кераміки проникненню при ударі характеризується величиною R_t в рівнянні Олексїївського – Тейта

$$p_c = \frac{1}{2} p_t U^2 + R_t = \frac{1}{2} p_p (V - U)^2 + Y_p. \quad (2)$$

У рамках моделі Б. О. Галанова та співавторів контактні міцності на стиск і розтяг (Y та σ_f , відповідно) поряд з пружними характеристиками безпосередньо визначають величину R_t і, отже, тиск на майданчику контакту, що розвивається при ударі, і глибину проникнення ударника, тобто характеристики опору кераміки проникненню при ударі. Розрахунки балістичних характеристик кераміки (рис. 7) виконані згідно з аналітичною моделлю руйнування сферичної порожнини в крихкому матеріалі (Галанов Б. О., Іванов С. М. та ін.) для матеріалів складу $V_4C + TiSi_2$ з визначенням характеристики опору проникненню R_t для модельних умов удару (ударник – $d = 0,75$ мм, $L = 50$ мм, вольфрамовий сплав – $\rho = 17,3$ г/см³; $Y_p = 1 - 2$ ГПа, $v = 2500$ м/с) з варіюванням пористості кераміки. Розрахункова величина опору проникненню залежить від компонент пластичної деформації R_{te} , руйнування R_{tf} та ущільнення R_{tc} : $R_t = R_{te} + R_{tf} + R_{tc}$, які також наведені на рис. 7. Величина опору балістичному удару R_t виявляється значно вищою для складу (% по масі) 70% $V_4C + 30\%$ $TiSi_2$, в порівнянні з керамікою з карбиду бору.

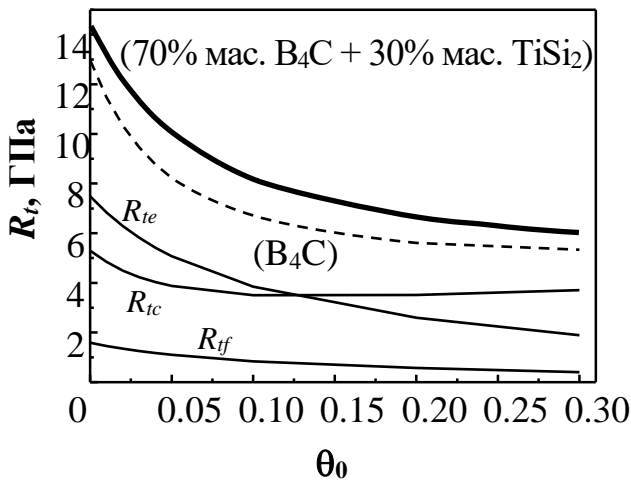


Рисунок 7 - Залежність опору проникненню R_t від пористості отриманого матеріала θ_0 для кераміки складу 70% $V_4C + 30\%$ $TiSi_2$.

Рентгенографічний аналіз показав наявність у зразках вільного вуглецю (до 4% (об.)) та бориду титану (2 – 3% (об.)). Розмір зерен в кераміці, яка не містить гексаборид кальцію, склав 20 - 25 мкм, а в гетерофазній кераміці $V_4C - CaB_6$ ~ 10 мкм. Менший розмір зерен в гетерофазній кераміці обумовлений ускладненням рекристалізації карбиду бору при спіканні в присутності боридів. Чорні області на знімках відповідають ділянкам вільного вуглецю (рис. 8).

Важливим для кераміки, яка аналізується, є вплив вільного вуглецю. Кераміка при відсутності C_v має модуль Юнга 450 ГПа, в той час як кераміка з 4% вільного вуглецю має модуль Юнга всього 400 ГПа. Зниження модуля Юнга, яке ми спостерігаємо, можна пов'язати з локалізацією вільного вуглецю на границях зерен основних компонентів. Введення гексабориду кальцію супроводжується подальшим падінням модуля Юнга до 370 ГПа, що може бути обумовлено як присутністю вуглецю по границям, так і збільшенням дефектності (пошкоджуваності) кераміки.

Показники високих характеристик міцності в порівнянні з відносно невеликою вартістю отримання дозволяють зробити висновок про їх перспективність для використання в якості ударотривких легких матеріалів.

Система $V_4C - CaB_6$ виявляється однією з найперспективніших композицій даної роботи. Гексаборид кальцію та карбід бору мають набір близьких властивостей, таких як щільність (~ 2,5 г/см³) і пружні характеристики. При цьому кераміка системи $V_4C - CaB_6$ незалежно від складу має приблизно однаковий рівень міцності на згин – 420 – 425 МПа.

Таким чином, отримані матеріали характеризуються меншою жорсткістю, ніж кераміка з монофазного карбиду бору.

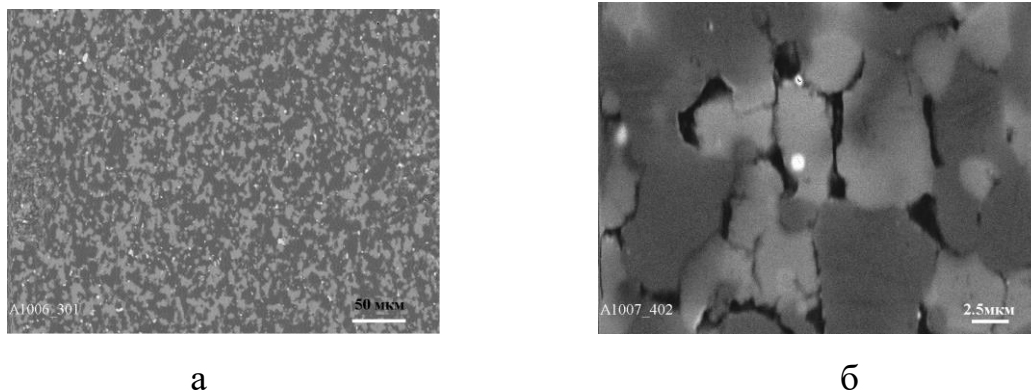


Рисунок 8 - Мікроструктура зразка $B_4C + 20\%$ (об.) CaB_6 .

У системах на основі монофазного карбиду бору без вільного вуглецю викришування кераміки унеможлиблює вимір твердості при навантаженнях більше 50 Н. Тоді як в кераміці, яка містить 4% вільного вуглецю, викришування знижується і це дозволяє виконувати вимірювання твердості при навантаженнях 200 - 300 Н. При цьому значення твердості при високих навантаженнях на індентор у кераміки системи $B_4C - CaB_6$ вище в порівнянні з керамікою B_4C . Відповідно до підходу, який ми розвиваємо, опір кераміки проникненню при ударі тим вище, чим більше інтервал навантажень, в якому можливі вимірювання твердості, і чим вище твердість при максимально можливому навантаженні. Тому кераміка на основі карбиду бору в присутності вільного вуглецю в її структурі більш перспективна для використання в якості броньової в порівнянні з монофазною. За результатами вимірювань були розраховані значення твердості за Мейером і контактні міцності кераміки на розтяг (σ_f) і стиск (Y) (табл. 3).

Таблиця 3 - Твердість за Мейером (НМ), контактна міцність на розтяг (σ_f) і стиск (Y), пружні характеристики (модуль Юнга E та коефіцієнт Пуасона ν) кераміки на основі карбиду бору (склад у %(об.))

Зразок	B_4C	TiB_2	CaB_6	P, Н	E , ГПа	ν	НМ, ГПа	σ_f , ГПа	Y , ГПа
BC-4	60	0	40	200	373,26	0,203	27,48	0,58	6,91
				300	373,26	0,203	26,03	0,60	6,24
BCT-1	63	10	27	200	396,42	0,189	22,50	0,6	4,58
				300	396,42	0,189	20,69	0,55	3,97
BCT-2	56	20	24	200	433,32	0,169	20,53	0,55	3,66
				300	433,32	0,169	23,09	0,51	4,54
BC-1	100	0	0	300	399,62	0,163	16,80	0,80	3,03

Розрахунки показали, що обидва зразки більш жорсткої кераміки (BCT1 і BCT2), що містять добавки дибориду титану, мають більш низькі значення макротвердості, що характеризує опір кераміки руйнуванню при проникненні, у порівнянні з керамікою $B_4C - CaB_6$, яка має і більш високі рівні контактної міцності

на розтяг і стиск. Ці величини є параметрами матеріалу, які визначають його опір проникненню ударників.

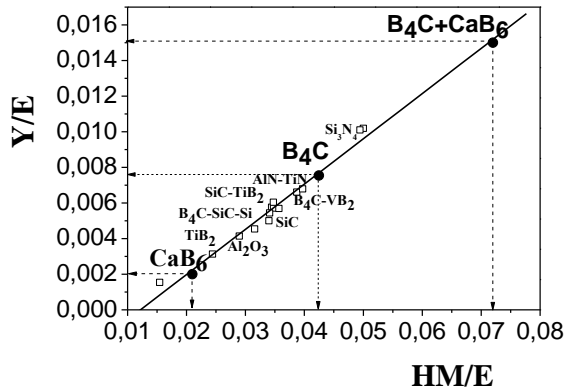


Рисунок 9 - Співвідношення між міцністю на стиск Y і твердістю HM для вихідних компонентів і композиту $B_4C + CaB_6$.

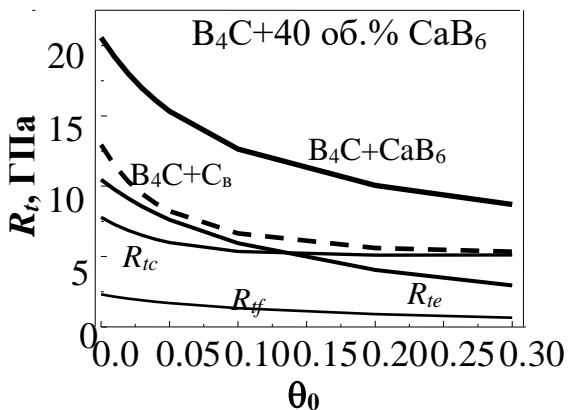


Рисунок 10 - Залежність опору проникненню R_t та його компонент від пористості θ_0 кераміки на основі карбиду бору.

ненти, які асоціюються з руйнуванням R_{tf} і ущільненням R_{tc} . Видно, що компонента, пов'язана з ущільненням, стає незмінною при збільшенні пористості вище 10%. Така поведінка кераміки, як і у випадках кераміки $B_4C + 30\%$ (об.) $TiSi_2$, при пористості вище 10% може розглядатися, як ресурс для зменшення ваги в роботах по оптимізації технологічних процесів. Таким чином, композиційна кераміка $B_4C - CaB_6$, яка складається з компонентів з високим і низьким опором руйнуванню, в цілому має опір проникненню значно більший, ніж карбід бору та може розглядатися як перспективний легкий броньовий матеріал.

Отриманий експериментальний результат повністю відповідає висновкам аналітичної моделі квазістатичного проникнення індентора в крихкі тіла (Галанов Б. О. та ін.), що враховує витрати енергії проникнення на ущільнення

Переваги нового композиційного матеріалу добре видно на рисунку 9 в координатах $HM/E - Y/E$, на якому крапками представлені експериментальні дані для типових керамічних матеріалів. Композиційна кераміка $B_4C - CaB_6$, що складається з компонентів з високою (карбід бору) та низькою (борид кальцію) питомою твердістю H/E , в результаті “включення” нових механізмів дисипації енергії ударника при проникненні (додаткова робота проникнення на ущільнення композиційного фрагментованого матеріалу в “ядрі” руйнування під ударником) має рівень механічних властивостей, який значно перевищує такі для вихідних тугоплавких сполук. Так, контактна міцність на стиск композита $B_4C - CaB_6$ дорівнює 6,25 ГПа, тоді як її величина у компоненти CaB_6 з низькою питомою твердістю дорівнює 0,9 ГПа, а у компоненти B_4C з високою питомою твердістю – 3,03 ГПа.

Для системи $B_4C - CaB_6$ також проведено розрахунок впливу можливої початкової пористості кераміки на величину опору проникненню (рис. 10).

Результати розрахунків показують високий опір проникненню при ударі досліджених композитів. З ростом пористості пружна компонента R_{te} різко знижується та стає меншою, ніж компо-

фрагментованого порош-кового матеріалу, який утворюється в “ядрі” руйнування під областю контакту.

ВИСНОВКИ

Робота присвячена аналізу структурного стану та структурної чутливості механічних властивостей ультрависокотемпературної та ударостійкої кераміки на основі бориду цирконію та карбїду бору. Вивчалися процеси фазових взаємодій в області границь зерен з визначенням характеристики зернограничної міцності та її взаємозв'язку з механічними властивостями композитів. В цілому, розвинуті фізичні уявлення про процеси структуроутворення керамічних матеріалів при спіканні, які визначають її зернограничну міцність і комплекс властивостей міцності, що дозволяє проводити структурне конструювання кераміки.

Основні результати досліджень сформульовані таким чином:

1. Теплові характеристики кристалів (температура Дебая та величина теплових зміщень атомів) при високих температурах в евтектичних системах відрізняються від таких в однофазному стані, та має місце послаблення міжатомних зв'язків і збільшення амплітуди теплових коливань атомів. Збільшення амплітуд теплових коливань виявляються фізичною причиною дифузійної активності атомів в приграничних об'ємах фаз в евтектичних системах і стимулює збільшення швидкостей ряду високотемпературних процесів (спікання порошків, повзучість та ін.). Це пояснює також зниження температури плавлення евтектичних композитів в порівнянні з температурами плавлення окремих компонентів композиту (тобто головну особливість евтектичних композитів).

2. Розроблена методика визначення зернограничної міцності крихких полікристалічних матеріалів методом індентування.

3. Виявлено, що різниця механічних властивостей кераміки при зміні кількості активуючих спікання добавок і технології отримання (вакуумне гаряче пресування та пресування в атмосфері CO-CO₂) безпосередньо визначається відмінностями зернограничної міцності матеріалів.

4. Виявлені кореляційні залежності між основними механічними властивостями кераміки, які пов'язують зернограничну міцність з тріщиностійкістю, контактною міцністю на стиск, напругою течії та ін.

5. В композиційній кераміці з компонентами з високою та низькою питомою твердістю Н/Е (В₄С-СаВ₆, В₄С-ТiSi₂) при зниженні зернограничної міцності має місце різке збільшення механічних властивостей (макротвердість, контактна міцність на стиск), які визначають високі балістичні характеристики (опір проникненню при ударі, масова ефективність).

6. Особливості структурного та пружно-деформованого стану кераміки W₂B₅ – TiB₂ – В₄С (присутність в структурі всебічного стиску зерен зерен В₄С у кількості ~ 20% (об.)) приводять до гальмування тріщин, які розвиваються на цих зернах і до формування кераміки з високою міцністю 780 - 800 МПа.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Коротеев А. В. Технология получения, структурообразование и некоторые свойства композиционной керамики системы W₂B₅-TiB₂-В₄С / А.В. Коротеев,

С.Ю. Саенко, В.А. Котенко, Н.Д. Бега, Л.М. Удовенко (Мелак) // Доповіді НАН України. - 2011. - №2. - С. 84-89.

2. Григорьев О.Н. Структура и сопротивление внедрению гетерофазной керамики $V_4C-CaB_6-TiB_2$ / О.Н. Григорьев, Б.А. Галанов, А.В. Коротеев, В.А. Котенко, Л.М. Мелак // Доповіді НАН України. - 2012. - №10. - С. 83-88.

3. Григорьев О.Н. Ультравысокотемпературная керамика для авиационно-космической техники / О.Н. Григорьев, Г.А. Фролов, А.Д. Панасюк, Ю.И. Евдокименко, Л.М. Мелак, В.М. Кисель, А.В. Коротеев, В.А. Котенко // Авиационно-космическая техника и технология. – 2012. - № 8 (95). - С. 119-128.

4. Galanov V.A. Penetration Resistance of V_4C-CaB_6 Based Light-Weight Armor Materials / V.A. Galanov, V.V. Kartuzov, O.N. Grigoriev, L.M. Melakh, S.M. Ivanov, E.V. Kartuzov, P. Swoboda // Procedia Engineering. – 2013. – № 58. - P. 328 – 337.

5. Григорьев О.Н. Рентгенографическое определение динамических смещений атомов алюминия в однофазном состоянии и в эвтектическом сплаве Al-Si / О.Н. Григорьев, А.И. Устинов, М.В. Карпец, Л.М. Мелак, С.А. Демченкова // Электронная микроскопия и прочность материалов. – 2014. - №20. – С. 43-51.

6. Григорьев О.Н. Структурообразование и механические свойства диборида циркония в присутствии активирующих спекание добавок / О.Н. Григорьев, Б.А. Галанов, А.В. Коротеев, Л.М. Мелак, Т.В. Мосина и др. // Электронная микроскопия и прочность материалов. – 2015. – №21. – С. 111-129.

7. Григорьев О.Н. Кинетика усадки, структурообразование и механические свойства диборида циркония в присутствии активирующих спекание добавок / О.Н. Григорьев, В.Б. Винокуров, А.В. Коротеев, Л.М. Мелак, Т.В. Мосина и др. // Порошковая металлургия. – 2016. – № 11/12. – С. 54 – 70.

8. Григорьев О.Н. Ударостойкая керамика системы $V_4C-TiSi_2$ / О.Н. Григорьев, Л.М. Мелак, А.В. Коротеев, С.М. Иванов, Н.Д. Бега, В.А. Котенко // Наукові нотатки. – 2017. - №58. – С. 86 - 93.

9. Винокуров В.Б. О некоторых особенностях уплотнения ZrB_2 при горячем прессовании / В.Б. Винокуров, О.Н. Григорьев, Л.И. Клименко, В.А. Котенко, Л.М. Мелак // III Международная конференция “HighMatTech”, Киев, Украина, 2011. – С. 335.

10. Мелак Л.М. Конструкционная керамика на основе боридов циркония и гафния с боридом вольфрама – структура и некоторые свойства / Л.М. Мелак, О.Н. Григорьев, А.В. Коротеев, В.А. Котенко // II Всеукраїнська конференція молодих вчених “Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології”, Київ, Україна, 2011. – С.54.

11. Мелак Л.М. Ультравысокотемпературная конструкционная керамика на основе боридов циркония и гафния – структура и некоторые свойства / VIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов “Физико-химия и технология неорганических материалов”, Москва, 2011. – С.300.

12. Grigoriev O. Processes and Mechanisms of Refractory Borides Activated Sintering at UHTCs Production / O. Grigoriev, I. Neshpor, L. Silvestrony, V. Vinokurov, L. Melakh, A. Bystrenko, T. Mey // IC-EPSMSO 7th International Conference on Experiments / Process / System / Modeling / Simulation / Optimization, Athens, Greece, 2017. – P. 386 – 395.

АНОТАЦІЯ

Мелах Л.М. Структура та фізико-механічні властивості кераміки на основі боридів і боровміщуючих сполук. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 01.04.07 «Фізика твердого тіла» (10 – Природничі науки). – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 2018.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню фізико-механічних властивостей ультрависокотемпературної кераміки на основі боридів цирконію, ударостійкої кераміки на основі боридів та боровміщуючих сполук в залежності від структурного стану та міцності міжфазних і міжзеренних границь.

З метою аналізу механізмів активації спікання тугоплавких сполук в евтектичних системах досліджено теплові характеристики кристалів. Показано, що при високих температурах в евтектичних системах температура Дебая і величина динамічних теплових зміщень атомів істотно відрізняються від таких в однофазних компонентах - послаблюються міжатомні зв'язки і росте амплітуда теплових коливань атомів. Це приводить до підвищеної дифузійної активності в приграничних об'ємах фаз і має прискорювати протікання ряду високотемпературних процесів (повзучість, спікання порошків та ін.).

Досліджено закономірності формування структури та механічних властивостей кераміки на основі бориду цирконію. З урахуванням особливостей механізму руйнування крихких тіл з мікророзтріскуванням розроблена методика розрахунку зернограничної міцності та проаналізований зв'язок зернограничної міцності з комплексом інших механічних властивостей обраної кераміки.

Для кераміки системи V_4C-SaV_6 характерні високі значення міцності та твердості ($HV_{P=200H} = 25$ ГПа). Розрахунок контактної міцності на стиск для двофазної системи V_4C-SaV_6 показав її найбільше значення - 6,25 ГПа та перспективність цієї кераміки в якості матеріалів з високим опором проникненню при ударі. Високий опір проникненню при ударі також має система $V_4C-TiSi_2$, що дає можливість використання цієї кераміки в якості ударостійких матеріалів. Іншою перевагою цієї кераміки є низькі температури отримання. Кераміка $W_2V_5-TiV_2-V_4C$ за рахунок розтягуючих напруг в матриці $W_2V_5-TiV_2$ та стискаючих напруг в зернах V_4C має достатньо високий рівень міцності на згин (~ 800 МПа).

Ключові слова: твердість, міцність, тріщиностійкість, зерногранична міцність, індентування, ультрависокотемпературна кераміка, ударостійка кераміка, борид цирконію.

АННОТАЦИЯ

Мелах Л.М. Структура и физико-механические свойства керамики на основе боридов и борсодержащих соединений. – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.07 «Физика твердого тела» (10 – Естественные науки). – Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, 2018.

Диссертация посвящена исследованию физико-механических свойств ультравысокотемпературной керамики на основе боридов циркония, ударостойкой керамики на основе боридов и борсодержащих соединений в зависимости от структурного состояния и прочности межзеренных и межфазных границ.

С целью анализа механизмов активации спекания тугоплавких соединений в эвтектических системах исследованы тепловые характеристики кристаллов. При высоких температурах в эвтектических системах температура Дебая и величина динамических тепловых смещений атомов существенно отличаются от таковых в однофазных компонентах - ослабляются межатомные связи и растет амплитуда тепловых колебаний атомов. Расчеты показали, что средние тепловые динамические смещения атомов алюминия в слоистом эвтектическом образце (в диффузионной зоне на основе алюминия) оказываются на 25 % выше по сравнению с таковыми у алюминия в однофазном состоянии. Это приводит к повышенной диффузионной активности в приграничных объемах фаз и может ускорить протекание ряда высокотемпературных процессов (ползучесть, спекание порошков и др.).

Исследованы закономерности формирования структуры и механических свойств керамики на основе боридов циркония с добавками, которые активируют спекание. С учетом особенностей модели разрушения хрупких тел была разработана методика расчета новой микроструктурной характеристики - зернограничной прочности ($S=(Y \cdot \sigma_f)/(Y - \sigma_f)$) по известным значениям прочностей материала при сжатии (Y) и растяжении (σ_f), которые получены индентированием. Этот параметр напрямую зависит и является интегральной мерой структурного состояния материала в области границ (образование диффузионных зон, химические реакции и фазовые превращения) и формирует не только когезионные связи между зернами, но и поля локальных внутренних напряжений. Исследования механических характеристик показали их зависимость от структурных факторов (пористости, размера зерна, состава и структуры зернограничных прослоек). Так, в исследованных материалах твердость и контактная прочность при сжатии непосредственно зависят от пористости и падают с ее ростом в интервале 4-10,4% (контактная прочность при сжатии уменьшается от значений 1,39 ГПа до 0,7 ГПа). Контактная прочность при растяжении и зернограничная прочность практически не зависят от пористости.

Для керамики системы B_4C-CaB_6 характерно увеличение значений прочности при изгибе при наличии добавок, но при этом значения макротвердости снижаются.

Так, для системы B_4C-CaB_6 $HV_{P=200N} = 25$ ГПа, а для керамики $B_4C-CaB_6-20\%$ (об.) TiB_2 $HV_{P=200N} = 20$ ГПа. Расчет характеристик контактной прочности при сжатии для двухфазной системы B_4C-CaB_6 показал их наивысшие значения - 6,25 ГПа и перспективность этой керамики в качестве материалов с высоким сопротивлением внедрению при ударе. Также высоким сопротивлением внедрению при ударе обладает система $B_4C-TiSi_2$, что в совокупности с низкими температурами спекания предполагает перспективность ее использования в качестве ударостойких и износостойких материалов. Керамика $W_2B_5-TiB_2-B_4C$ за счет растягивающих напряжений в матрице $W_2B_5-TiB_2$ и сжимающих напряжений в зернах B_4C обладает достаточно высоким уровнем прочности при изгибе (~ 800 МПа).

Ключевые слова: твердость, прочность, трещиностойкость, зернограничная прочность, индентирование, ультравысокотемпературная керамика, ударостойкая керамика, борид циркония.

ABSTRACT

Melakh L.M. Structure and physical and mechanical properties of ceramics based on borides and boron-containing compounds. – Qualification scientific work as a manuscript.

Thesis for a Candidate's degree in Technical science on a specialty of 01.04.07 "Solid states physics" (10 – Natural science) – Frantsevych Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine, Kyiv, 2018.

Thesis is devoted to the study of physical and mechanical properties of ultrahigh-temperature ceramics based on zirconium diborides and of impact resistant ceramics based on borides and boron-containing compounds depending on the structural state and strength of interphase and grain boundaries.

For the purpose of analyzing the activation mechanisms of refractory compounds sintering in eutectic systems, thermal characteristics of the crystals have been studied. It is shown that at high temperatures in eutectic systems Debye temperature and the value of dynamic thermal displacements of atoms differ significantly from those in single-phase components: bonding weakens and the amplitude of the thermal vibrations of the atoms increases. This leads to an increase in near-boundary diffusion activity and has to accelerate the proceeding a number of high-temperature processes.

Regularities of structure formation and mechanical properties of zirconium diboride-based ceramics were investigated. Taking into account peculiarities of the mechanism of brittle solids destruction with microcracking, method of calculating grain-boundary strength has been developed, and the relationship between grain-boundary strength and a complex of other mechanical properties of the ceramics has been analyzed.

B_4C-CaB_6 system ceramics possess high strength and hardness values ($HV_{P=200N} = 25$ GPa). The calculation of B_4C-CaB_6 two-phase system contact strength at compression revealed its maximum value of 6.25 GPa and, consequently, the promise of these ceramics use as a material with high resistance to penetration at an impact. $B_4C-TiSi_2$ system has a

high resistance to penetration upon the impact, as well, which allows to use it as impact-resistant materials. Another advantage of these ceramics is a low temperature of obtaining. W_2B_5 — TiB_2 — B_4C ceramics have a sufficiently high level of bending strength (~800 MPa) because of tensile stresses in the W_2B_5 — TiB_2 matrix and compressive stresses in B_4C grains.

Keywords: hardness, strength, fracture toughness, grain-boundary strength, indentation, ultra-high temperature ceramics, shock resistant ceramics, zirconium boride.