НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

МЕЛАХ ЛЮДМИЛА МИХАЙЛІВНА

УДК 539.2:620.18:669.792.5

ДИСЕРТАЦІЯ

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

01.04.07. – Фізика твердого тіла
Технічні науки (10 – Природничі науки)

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело
_____Л. М. Мелах
(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник **Григорьєв Олег Миколайович**, член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук

Київ – 2018

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 механізма 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 B_4C-CaB_6 характерні високі значення міцності та твердості ($HV_{P=200H}$ = 25 ГПа). Розрахунок контактної міцності на стиск для двофазної системи B_4C-CaB_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 B_4C-$TiSi_2$, що дає можливість використання цієї кераміки в якості ударостійких матеріалів. Іншою перевагою цієї кераміки є низькі температури отримання. Кераміка W_2B_5-TiB_2-B_4C за рахунок розтягуючих напруг в матриці W_2B_5-TiB_2 та стискаючих напруг в зернах B_4C має достатньо високий рівень міцності на згин (~ 800 МПа).

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

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.

За темою дисертації опубліковані наступні праці:

1. Коротеев А.В. Технология получения, структурообразование и некоторые свойства композиционной керамики системы W_2B_5-TiB_2-B_4C / А.В. Коротеев, С.Ю. Саенко, В.А. Котенко, Н.Д. Бега, Л.М. Удовенко (Мелах) // Доповіді НАН України. - 2011. - №2. - С. 84-89.

2. Григорьев О.Н. Структура и сопротивление внедрению гетерофазной керамики B_4C−CaB_6−TiB_2 / О.Н. Григорьев, Б.А. Галанов, А.В. Коротеев, В.А. Котенко, Л.М. Мелах // 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. Мелах, В.М. Кисель, А.В. Коротеев, В.А. Котенко // Авиационно-космическая техника и технология. – 2012. - № 8 (95). - С. 119-128.

4. Galanov B.A. Penetration Resistance of B_4C-CaB_6 Based Light-Weight Armor Materials / B.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. Мелах, 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. Мелах, 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. Мелах, Т.В. Мосина и др. // Порошковая металлургия. – 2016. – № 11/12. – С. 54 – 70.

8. Григорьев О.Н. Ударостойкая керамика системы B_4C-$TiSi_2$ / О.Н. Григорьев, Л.М. Мелах, 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. Мелах // III Международная конференция “HighMatTech”, Киев, Украина, 2011. – С. 335. (Доповідь)

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

11. Мелах 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. (Заочна участь)

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 7^{th} International Conference on Experiments / Process / System / Modeling / Simulation / Optimization, Athens, Greece, 2017. – P. 386 – 395. (Доповідь)

ЗМІСТ

ВСТУП…..…….. 10
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД……..… 16
1.1. Евтектичні композити з керамічною матрицею…. 16
1.2. Структурне конструювання композиційних матеріалів...……..... 22
1.3. Деякі властивості керамічних комозиційних матеріалів...……. 25
1.4. Основні склади та властивості ультрависокотемпературної кераміки на основі боридів……... 27
1.4.1. Спікання ультрависокотемпературної кераміки…..…….. 31
1.5. Ударостійка кераміка на основі боровміщуючих сполук (карбід бору та бориди)……..…… 34
1.5.1. Визначення механічних характеристик броньових матеріалів….. 35
1.5.2. Властивості та технологія отримання броньових матеріалів на основі карбіду бору…… 45
1.5.3. Реакційне гаряче пресування кераміки на основі карбіду бору….. 47
1.6. Заключення до 1 розділу…… 48
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ……... 50
2.1. Характеристика досліджуваних матеріалів…….. 50
2.1.1. Основні характеристики об’єктів дослідження та методи отримання композитів……... 50
2.1.2. Підготовка зразків до досліджень – механічна обробка…..……. 52
2.2. Дослідження процесів структуроутворення отриманих матеріалів…….. 54
2.3. Вивчення фізико-механічних властивостей матеріалів, які досліджувались…….. 56
2.3.1. Вимірювання твердості……..... 57
2.3.2. Вимірювання міцнісних і пластичних характеристик методом індентування…. 58
2.4. Вимірювання міцності на згин…..... 68
РОЗДІЛ 3. РЕНТГЕНОГРАФІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ДИНАМІЧНИХ ЗМІЩЕНЬ АТОМІВ АЛЮМІНІЮ В ОДНОФАЗНОМУ СТАНІ В ЕВТЕКТИЧНОМУ СПЛАВІ Al – Si……..... 69

3.1. Експериментальне дослідження теплових характеристик модельної системи Al – Si…….…….. 70
Висновки до 3 розділу……... 79
РОЗДІЛ 4. УЛЬТРАВИСОКОТЕМПЕРАТУРНА КЕРАМІКА НА ОСНОВІ БОРИДІВ ЦИРКОНІЮ ТА ГАФНІЮ З ДОБАВКАМИ, ЯКІ АКТИВУЮТЬ СПІКАННЯ……... 80
4.1 Технологія отримання і методи дослідження керамічних матеріалів..... 81
4.2. Структурні характеристики порошків…….. 82
4.3. Структура отриманої кераміки на основі бориду цирконію……... 83
4.4. Структура кераміки на основі бориду цирконію з добавками, які активують спікання…..…….. 85
4.5. Механічні властивості дибориду цирконію..……... 88
4.5.1. Мікротвердість кераміки (навантаження на індентор P=2H)…….....…… 88
4.5.2. Твердість при високих навантаженнях на індентор (P=200 H) і характеристики міцності при контактному руйнуванні....……. 91
4.5.2.1. Кераміка на основі бориду цирконію……...……... 91
4.5.2.2. Кераміка на основі бориду цирконію з добавками активаторів спекання, отримана методом вакуумного гарячого пресування (ВГП).... 93
4.5.2.3. Кераміка на основі бориду цирконію з добавками активаторів спікання, яка отримана методом гарячого пресування в атмосфері CO-CO_2…… 98
4.5.2.4. Обговорення отриманих результатів…..…….... 101
4.6. Результати досліджень зразків бориду цирконію (гафнію) з різною кількістю добавок, які активують спікання…….....……...……. 104
Висновки до розділу 4……... 111
РОЗДІЛ 5. БРОНЬОВА КЕРАМІКА НА ОСНОВІ КАРБІДУ БОРУ……..... 113

5.1. Структура та опір проникненню гетерофазної кераміки на основі карбіду бору..... 114
5.1.1. Розрахунок статичної компоненти опору проникненню..……. 121
5.2. Механічні властивості кераміки B_4C - $TiSi_2$ ……..... 123
5.2.1. Ущільнення кераміки при гарячому пресуванні..... 125
5.2.2. Фазовий склад матеріалів на основі системи B_4C-$TiSi_2$..... 126
5.2.3. Зеренна структура матеріалів на основі системи B_4C-$TiSi_2$..... 128
5.2.4. Дослідження механічних властивостей..... 129
5.2.4.1. Міцність на згин…….…….. 129
5.2.4.2. Твердість і характеристики контактної міцності кераміки…….... 130
5.2.4.3. Опір проникненню при ударі……..... 133
5.3. Структуроутворення та деякі властивості композиційної кераміки системи W_2B_5 – TiB_2 – B_4C…… 134
5.3.1. Структура та механічні характеристики кераміки W_2B_5 – TiB_2 – B_4C в залежності від складу..... 135
Висновки до розділу 5…… 142
ВИСНОВКИ……..……... 143
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ…..... 145
ДОДАТОК.…… 159

ВСТУП

Актуальність теми. Кераміка на основі бориду цирконію з другими фазами, наприклад, карбіду кремнію та силіциду молібдену, поряд з іншими безоксидними тугоплавкими сполуками належить до нового класу матеріалів – ультрависокотемпературної кераміки (УВТК), що призначена для роботи в температурному інтервалі 1600 - 2700°С 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. Хілмаса, В. Фаренгольца, Л. Сільвестроні, Дж. Зона, Ф. Монтеверде, Ян-Мей Кана.

УВТК кераміку зазвичай отримують методами гарячого пресування при високих температурах ($T_{сп}$ ~ 2100 - 2300^{o}С), 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^{o}С), в яких прискорення процесів консолідації 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. Новікова, В. О. Ліхачова, В. Є. Паніна, 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 тріщиностійкості, визначати перелік інших характеристик, який включає величини міцності на стиск і розтяг, параметри розподілу Вейбула. На цій базі можливі навіть нові підходи до проблеми отримання крихких матеріалів із заздалегідь прогнозованими механічними властивостями, зокрема опору проникненню при ударі.

В прикладному плані виконані дослідження стали основою для розробки кераміки на основі бориду цирконію та карбіду 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 рр.; “Дослідження процесів структуроутворення та формування властивостей керамічних і металокерамічних композиційних матеріалів на основі боридів, боровміщуючих сполук”, № 0109U000699, 2009-2011 рр.; “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 рр.; “Розробка ультрависокотемпературних керамічних композитів на основі боридів і нітридів для потреби енергетики”, № 0112U002092, 2012-2016 рр.

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 зернограничная 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 – зернограничная 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^{o}C в ударостійких матеріалах із карбіду бору до 1800^{o}C) дозволяє знизити вартість виробництва ударостійкої кераміки. Отримані матеріали забезпечують перехід від рівня опору проникненню при ударі R_t ~ 10 – 12, який вже досягнуто в світі, до величин R_t ~ 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 → параметри структури (розмір і форма зерен, пористість), структура границь зерен → зернограничная міцність → макроскопічні характеристики механічних властивостей.

Особистий внесок здобувача.

Дослідження матеріалів, які представлені в дисертаційній роботі, були виконані автором в Інституті проблем матеріалознавтсва ім. І. М. Францевича НАН України під керівництвом чл.–кор. НАН України О. М. Григорьєва. 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. Коротєєвим. Разом з к.ф.–м.н. М. В. Карпецом 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. Григорьєва.

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 “HightMatTech” (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.

РОЗДІЛ 1
ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Евтектичні композити з керамічною матрицею

Однією з найважливіших проблем матеріалознавства є розробка матеріалів, що мають високу надійність при впливі механічних навантажень, при високих температурах і в агресивних середовищах. У таких екстремальних умовах керамічні матеріали є більш ефективними, в порівнянні з металевими. В якості таких матеріалів виступає новий клас ультрависокотемпературних (УВТК) і ударотривких керамічних матеріалів, які зазвичай використовуються у вигляді композитів з керамічною матрицею (ККМ). Створення таких матеріалів обумовлено тим, що об'єднання різних матеріалів дозволяє отримати новий матеріал - композиційний, який і кількісно і якісно має властивості, що відрізняються від окремих компонент. Одним із видів таких композиційних матеріалів є евтектичні системи. В даний час широке застосування знаходять композиції Me^{IV-V}-B_2 і W_2B_5, WSi_2, $ZrSi_2$; B_4C і Me^dB_2. Ці системи описуються діаграмами стану евтектичного типу [1, 2], деякі з них наведено на рис. 1.1 - 1.2 [3].

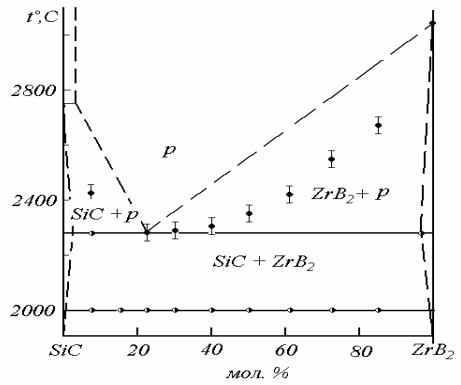


Рисунок 1.1 - Діаграма стану системи SiC-ZrB_2.

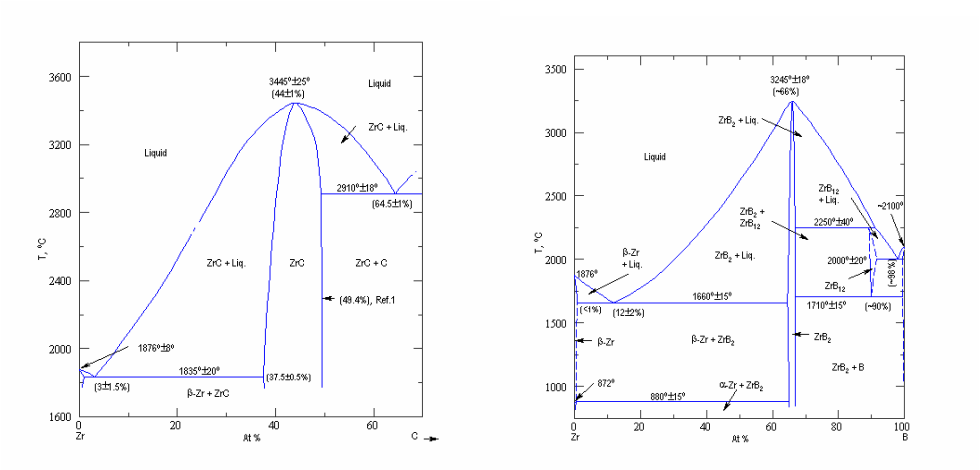


Рисунок 1.2 - Діаграми стану систем Zr-C і Zr-B.

Потрійні боровміщуючі системи також передбачають евтектичний характер (рис. 1.3), що дозволяє розширити спектр композиційних матеріалів [1]. Це відкриває широкі можливості отримання керамічних матеріалів за класичною технологією.

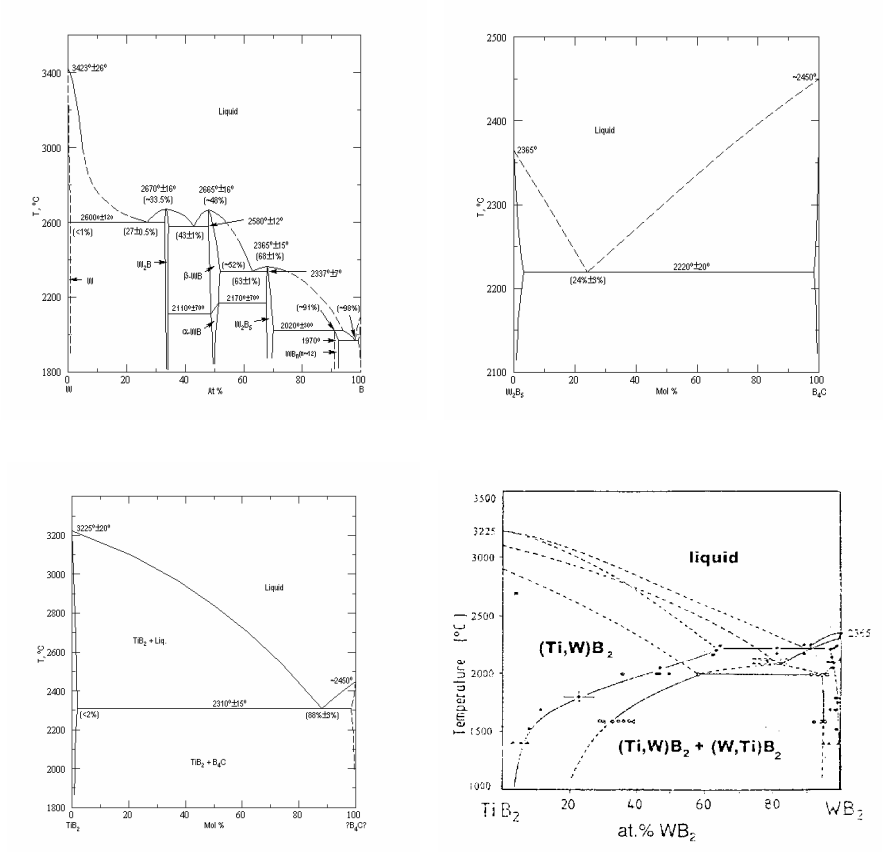
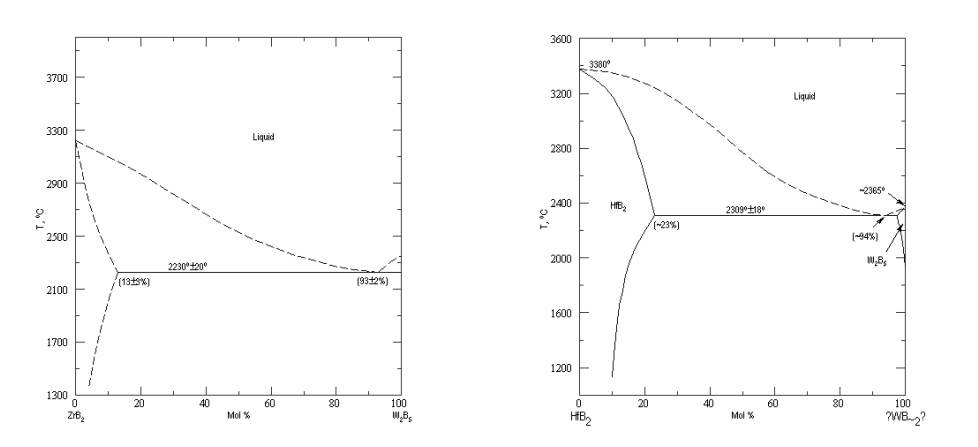


Рисунок 1.3 - Діаграми стану систем W-Ti-B-C [4].

На рис. 1.4 представлені деякі діаграми стану систем, що вивчаються в даній роботі. Особливістю діаграм є широка область твердих розчинів на основі боридів цирконію та гафнію Zr – W – B і Hf – W – B. Також спостерігається присутність потрійних сполук, які недостатньо атестовані до теперішнього часу [5].



(а) (б)

Рисунок 1.4 - Діаграми стану систем ZrB_2 - W_2B_5 (а) і HfB_2 - W_2B_5 (б) [5].

В роботах [6, 7] з єдиної точки зору було описано всі найпростіші типи фазових діаграм спираючись на залежність вільної енергії різних фаз і умови їх рівноваги. Було показано, що тип діаграми визначається значеннями констант, які характеризують міжатомну взаємодію в рідкій і твердій фазах. Ці константи називаються енергіями зміщення та являють собою різницю між енергіями взаємодії різнойменних (e_{AB}) і середньої енергії взаємодії однойменних (e_{AA} і e_{BB}) атомів у відповідній фазі:

$$e = e_{AB} - \frac{e_{AA} + e_{BB}}{2} \qquad (1.1).$$

Евтектична діаграма утворюється при виконанні наступних умов:

$$e_L < 2kT; \qquad e_S > 2kT, \qquad (1.2)$$

де e_L, e_S – енергії зміщення в рідкій і твердій фазах, відповідно,

T – будь-яка температура з області існування цих фаз.

Ці умови показують, що більша позитивна енергія в твердому стані означає, що однойменні атоми притягуються сильніше, ніж різнойменні та створюють мікроскопічні комплекси, утворюючи тим самим двухфазну суміш. Чим більше e_S, тим менше розчинність компонентів в твердому стані [8]. В данний час енергія змішування використовується в якості параметра і в сучасних теоріях (теорія фазових полів) для аналізу фазових рівноваг [9].

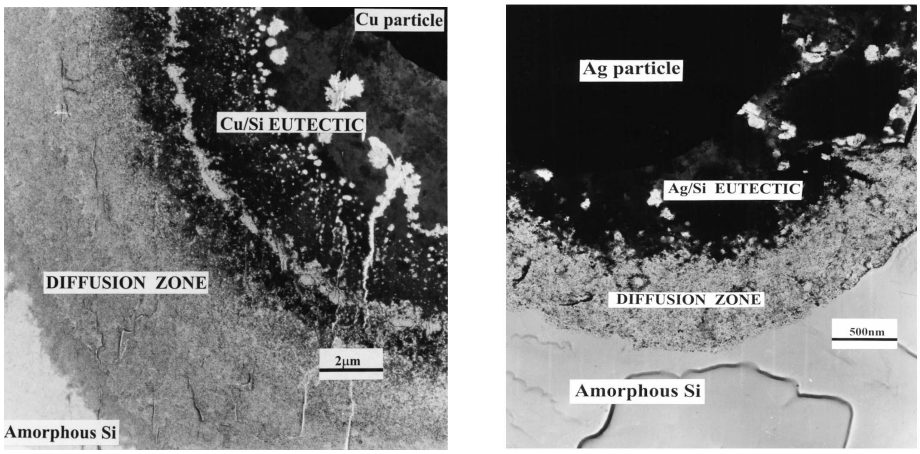
При аналізі реальних евтектичних сплавів (в системі Al - Si) показано [10], що визначальним фактором у формуванні евтектики є не кристалографічна анізотропія росту, а дифузія, коли і формуються, зокрема, волокнисті мікроструктури. Для зміни структури евтектичних композитів в двокомпонентну систему додають добавки.

При використанні евтектичних композитів в якості конструкційних жароміцних матеріалів приділяється увага їх механічним властивостям, на які впливають три основні параметри [8]: 1- структура міжфазних границь; 2 - малі відстані між частками зміцнювача; 3 - специфічні дефекти мікроструктури.

В основі евтектичних композиційних матеріалів лежить керамічна матриця, зміцнена безперервними або дискретними волокнами, вусами, пластинчастими або ізометричними частками тугоплавких сполук [8]. Властивості таких матеріалів критично залежать від поведінки та параметрів внутрішніх границь розподілу (міжфазних границь і границь зерен). При формуванні евтектичних композитів між зернами утворюються так звані фазові переходи на границях зерен [11], або прошарки - дифузійні зони.

Було проведено ряд досліджень евтектичних систем з формуванням дифузійних зон [12, 13]. Так, на прикладі систем Me (Ag, Cu, Au, Al) - монокристал (100) кремнію утворенню евтектичного сплаву передує дифузія металу в кремній з утворенням проміжної дифузійної зони (навіть при температурі нижче точки плавлення евтектики). В евтектичних системах для температур нижче евтектичної, в ізотермічних умовах, в місці контакту між

компонентами евтектики, спостерігається формування стаціонарної дифузійної зони (з типовою шириною), причому остання може зменшуватися при зниженні температури. При температурах вище евтектичної саме в дифузійній зоні розвивається процес плавлення та спостерігається утворення шару рідкої евтектики (тобто явище контактного плавлення). Так, в системі Si - Cu збільшення температури відпалу вище точки плавлення евтектики (T = 802°C) характеризується утворенням дифузійної та кристалічної зони Cu - Si. З підвищенням температури утворення рідкого евтектичного сплаву спостерігається поблизу часток міді (рис. 1.5 а). Збільшення розміру зони, де утворюється рідкий евтектичний сплав, супроводжується зменшенням розміру часток міді. Невелика зона кристалізації аморфного кремнію завжди існує перед фронтом рідкого евтектичного сплаву (рис. 1.5).



а б

Рисунок 1.5 - Електронні мікрофотографії зони дифузії та рідкого евтектичного сплаву, сформованих під час взаємодії часток міді (а) та часток срібла (б) з плівкою аморфного кремнію при ізотермічному нагріві при T = 810°C і T = 850°C, відповідно [12, 13].

Перша стадія процесу включає дифузію атомів металу в ґратку кремнію, що приводить до формування метастабільного силіциду або твердого розчину (Me - Si), до появи деформації на межі розподілу та формування різних

дефектів. Це визначає формування рідкого евтектичного розплаву (Me - Si). У другій фазі процесу відбувається розчинення атомів в рідкій евтектиці, а також їх дифузії до твердої фази, що приводить до формування метастабільних силіцидів. Тому проміжна дифузійна зона завжди існує на границі рідка евтектика - кристалічний кремній.

Така спрощена схема утворення рідких евтектичних сплавів, складена на підставі експериментальних даних [13], дозволяє зробити висновок про те, що роль процесів дифузії при утворенні рідкої фази в системах має важливе значення.

За експериментальними дослідженнями Б. Бохонова і М. Корчагіна [12, 13] в роботі [9] було проведено теоретичне дослідження властивостей контактного плавлення в бінарних евтектичних системах з використанням моделі теорії фазових полів (ТФП). ТФП описує основні термодинамічні властивості бінарних систем, і в якій евтектичні властивості є результатом незмішуваності компонент в твердій фазі.

Моделювання, виконані для температури вище евтектичної точки (T = 810°C) свідчать про формування шару рідкої фази в середині стаціонарної дифузійної зони (рис. 1.6), що відповідає експериментальним даним. Стаціонарні трифазні стани (тверда фаза A + рідина + тверда фаза B) в [9] розглядались як стани повного розпаду, але з рідким інтерфейсом. Також виконані подібні моделювання для системи Ag - Si, які дають аналогічний результат.

У теоретичній роботі [9] ставилося питання про природу стаціонарних станів, які спостерігалися, тобто вони є рівноважними чи метастабільними. Розрахунки показали, що в залежності від початкових розподілів фази та концентрації, для однієї і тієї ж температури та середньої концентрації (тобто для однієї і тієї ж точки на фазовій діаграмі), в результаті релаксації система може перебувати як в метастабільному стані, так і досягти стану термодинамічної рівноваги.

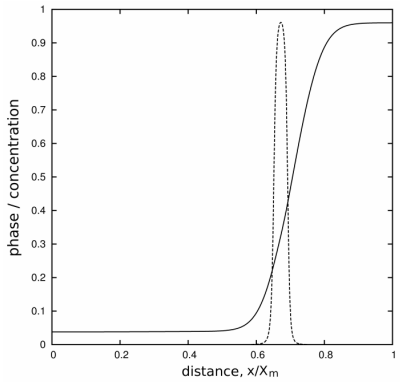


Рисунок 1.6 - Кінцеві стаціонарні розподіли для фази (штрихова крива) та концентрації (суцільна крива), отримані в моделюванні ТФП для температури T = 810°C [9].

Відповідно до ТФП, крива солідус має “тонку структуру”, тобто вона розщеплюється та утворює відносно вузьку (шириною приблизно 50°C) область, де термодинамічно рівноважними є стани, які описують повний розпад, але з шаром рідини всередині дифузійної зони з трифазним інтерфейсом. Цим і пояснюється формування дифузійної зони з шаром рідкої евтектики, що і спостерігається в експерименті [12, 13].

1.2. Структурне конструювання композиційних матеріалів

У розробках нових матеріалів поєднуються експериментальні дослідження та методи математичного моделювання закономірностей формування структури та поверхневих шарів кераміки в процесах спікання та високотемпературного окислення, формування комплексу механічних і службових властивостей матеріалів (пружно-деформований стан гетерофазних керамічних матеріалів у взаємозв’язку з їх властивостями міцності, закономірності високотемпературного окислення, опір кераміки проникненню при ударі та зношування та ін.). Практичним результатом досліджень є широкий вибір нових керамічних матеріалів ультрависокотемпературного конструкційного призначення, броньових, зносостійких і ін. Тугоплавкі сполуки, на яких базуються такі матеріали, переважно належать до безоксидних

тугоплавких сполук, оскільки комплекс їх фізико-механічних властивостей приводить до більш високих показників міцності та службових властивостей в широкому інтервалі температур, в порівнянні з керамікою, яка побудована на оксидних тугоплавких сполуках. Саме з цих причин матеріалознавство на основі безкисневих тугоплавких сполук було одним з основних напрямків в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича та розвивалося, в першу чергу, в роботах Г.В. Самсонова та його учнів [14 - 19].

Створений в різних лабораторіях фізико-хімічний підхід [20] до проблеми структурного конструювання нових матеріалів дозволив реалізувати та використовувати для отримання керамічних матеріалів (ультрависокотемпературна кераміка на основі боридів цирконію та гафнію з добавками активаторів спікання, зносо- і ударостійка кераміка на основі карбіду бору та інших карбідів і боридів) режими реакційного гарячого пресування, в яких формування структури, фазового складу матеріалу та його рафінування з видаленням небажаних домішок відбувається в процесі хімічних реакцій карбо- або боротермічного відновлення. Це дозволяє істотно активувати процес спікання з формуванням необхідних станів з низькою пористістю.

Другий термомеханічний підхід [21 - 23] до проблеми структурного конструювання матеріалу дозволяє в рамках заданих фазових співвідношень композиту з керамічної матрицею та розміру зерен його складових виконати прогнозування механічної поведінки при різних термомеханічних впливах з урахуванням пружних взаємодій фаз і полів внутрішніх напружень. Цей підхід в значній мірі вирішує питання структурної чутливості механічних і службових властивостей кераміки. При зміні температури та тиску в процесі виготовлення та в умовах зовнішніх термомеханічних впливів відбувається пружна взаємодія фаз, яка призводить до складного пружно-деформованого стану матеріалу, що і визначає особливості механічної поведінки композиту.

У роботах [21, 24] розвинено математичне формулювання критерію тріщиностійкості композиту з керамічною матрицею та на основі

запропонованої моделі розвинені підходи до оптимізації складу та структури композитів з керамічною матрицею. Параметрами моделі є характеристики пружності та міцності фаз, їх об'ємний вміст, рівень залишкових термічних напружень в фазах і типовий розмір початкових дефектів (тріщин), який приймається рівним розміру елементів структури композиту. Аналіз пружно-деформованого стану розроблюваних композитів з керамічною матрицею виконується аналітично за допомогою відповідних статистичних теорій або експериментально, методами рентгенівської тензометрії, в тому числі і нових, які розвиваються та базуються на аналізі кристалографічної анізотропії деформацій в зернах [22 - 23, 25 - 26]. При відомих значеннях пружних і теплових характеристик фаз композиту величина внутрішніх напружень визначається величиною DT - різниця температур між температурою в'язкопружного переходу $T_{вп}$ і кінцевою температурою, до якої охолоджується матеріал після гарячого пресування (кімнатна температура). Важлива характеристика кераміки - температура в'язкопружного переходу $T_{ву}$ зазвичай невідома і її оцінка вимагає відомостей про температурні залежності в'язкості матеріалу та границь його зерен. Зіставлення експериментальних і розрахункових значень внутрішньої напруги в досліджуваних керамічних матеріалах дозволяє провести оцінку температури в'язко-пружного переходу, яка, наприклад, для матеріалів системи MeB_2 - SiC і прийнятих технологій їх отримання, виявляється порівняно низькою (» 1200 - 1300^0C) в порівнянні з очікуваною (1600 - 1800^0C) [27]. Це означає, що структура композитів в області високих температур (> $T_{вп}$) має значну релаксаційну здатність через присутність в досліджуваній кераміці зернограничних стеклофазних прошарків, відомості про в'язкість яких і вдається отримати шляхом визначення $T_{вп}$ за допомогою описаної методики.

Аналіз вимог до складу та структури ультрависокотемпературної кераміки показує суперечливість цих вимог і необхідність знаходити компромісні рішення по структурному стану матеріалів. Варіантом такого рішення є розробка шаруватих керамічних матеріалів. Наприклад, в системі

MeB_2 - SiC реалізація ламінатних структур [28 - 29] зі слабкими міжшаровими зв’язками (за рахунок пористих прошарків карбіду кремнію) дозволяє реалізувати відносно високоміцні стани з низьким розсіюванням міцності (міцність на згин 400-600 МПа при коефіцієнті варіації 3 - 5%), з високим опором термоудару та високою роботою руйнування. При термоударі для таких композитів характерне локальне пошарове руйнування зі збереженням цілісності виробів.

Для високотемпературних керамічних матеріалів важливі високі показники опору високотемпературного окислення. Для кераміки на основі нітриду, карбідів і боридів це забезпечується за рахунок добавок кремнійвміщуючих сполук - карбіду кремнію, деяких силіцидів. Для прогнозування захисних властивостей ультрависокотемпературних керамічних матеріалів різних складів використовується нова модель зростання оксидних шарів в атмосфері кисню [30]. Кинетика росту визначається хімічними реакціями та дифузією взаємодіючих компонентів до границь шарів, на яких і відбуваються реакції та збільшення товщини шарів. В цілому, модельний аналіз процесів окислення та його кинетики є необхідним для конструювання кераміки з найбільшим опором окисленню.

1.3. Деякі властивості керамічних комозиційних матеріалів

Типові властивості керамічних композитів на основі безкисневої кераміки (нітрид і карбід кремнію та ін.), які отримані в лабораторному або опитно-промисловому масштабі виробництва, наведені в таблиці 1.1.

Однак досягнутий досить високий рівень властивостей не вирішує проблем впровадження нових матеріалів у вигляді деталей вузлів і конструкцій нової техніки, що в тому числі, пов’язано з вартістю виробництва. Крім того, найважливішою особливістю конструкційної кераміки є те, що кераміка в умовах експлуатації схильна до ризику істотних пошкоджень і саме це знижує її надійність і обмежує перспективи використання. Поява дефектів в процесі

виготовлення і, що більш важливо, при використанні під впливом високотемпературної ерозії та окислення, призводить до різкої деградації міцності. Оскільки тугоплавкі сполуки, на базі яких створюється кераміка, в області високих температур мають більш різку, ніж метали, швидкісну залежність межі текучості [31], то це призводить до практичного виключення пластичної релаксації напружень на концентраторах напруг і в вершинах тріщин. Наслідком є крихке руйнування керамічних матеріалів.

Таблиця 1.1 - Деякі властивості сучасних композитів з керамічною матрицею [32]

Міцність на згин при 20^0С, МПа	1000-2000
Міцність на згин при 1400^0С, МПа	500-1000
В'язкість руйнування, МПа*$м^{1/2}$	>5
Модуль Вейбула, m	>20
Опір термоудару (критичний перепад температур DT_{cr}), ^{0}С	1000
Максимальна робоча температура в окислювальному середовищі, ◦С	1600

Приповерхневі шари кераміки виявляються градієнтними або шаруватими структурами, які забезпечують кераміку захисними властивостями від окислення, корозії в агресивних середовищах (розплави металів, гірські породи та шлаки, високотемпературні газові потоки з частинками продуктів згоряння палива та (або) абразивними частинками). Вони мають найвищі переваги в умовах, коли потрібна комбінація низької ваги, високотемпературної міцності та стабільності в робочому середовищі (навколишньому). ККМ, в порівнянні з монолітною однорідною керамікою, мають підвищену в'язкість руйнуванню (опору швидкому поширенню тріщин), високу твердість і зносостійкість, і підвищену стійкість при термоударі.

1.4. Основні склади та властивості ультрависокотемпературної кераміки на основі боридів

Починаючи з 60-х років 20 ст. основним керамічним конструкційним матеріалом для застосування у високотемпературних процесах був нітрид кремнію та композити на його основі. Зокрема, з використанням нітриду кремнію пов'язували перспективи розробки керамічних газотурбінних двигунів. Результати численних досліджень, узагальнених в [33], показали можливість створення таких двигунів з ресурсом в 10 - 15 тис. годин. Але, робочі температури при використанні нітриду кремнію обмежені рівнем 1370^{o}C, що, очевидно, не відповідає вимогам сучасної техніки. Знадобилося створення так званої ультрависокотемпературної кераміки (УВТК). Одними з найбільш перспективних ультрависокотемпературних конструкційних керамічних матеріалів вважалися матеріали на основі безоксидних тугоплавких сполук - карбідів типу SiC, ZrC, NbC з температурами плавлення 2830, 3420 й 3600^{o}C відповідно, нітриду алюмінію ($T_{пл}$ = 2400^{o}C), нітриду бору ($T_{пл}$ = 3000^{o}C) [14]. Як правило, ці матеріали мають високі характеристики термостійкості та відомі приклади їх використання при робочих температурах до 3000^{o}C в різних вузлах і агрегатах газотурбінних і ракетних двигунів і інших деталях ракетної та космічної техніки [34, 35]. Але загальним недоліком для цих матеріалів є недостатня стійкість до окислення та корозії в різних агресивних середовищах, а також недостатня зносо- і ерозійна стійкість. Тому сучасна ультрависокотемпературна кераміка побудована на композитах на основі боридів і карбідів цирконію та гафнію, карбіду кремнію (як матричного компонента), які мають більш високий опір окисленню. Як добавки, які активують спікання кераміки, а також збільшують стійкість до окислення, використовують невелику кількість інших боридів, силіцидів і нітридів. На сьогоднішній день розробки в області УВТК відносяться до найбільш перспективного напрямку. Типові області складів УВТК представлені на рисунку 1.7.

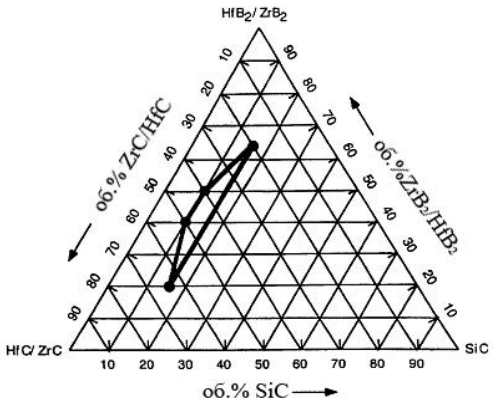


Рисунок 1.7 - Типові структури ультрависокотемпературної кераміки [35].

Деякі властивості керамічних високотемпературних матеріалів представлені в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 - Типові властивості та розрахункові характеристики термоміцності деяких керамічних матеріалів [36]

Матеріал	σ_b, МПа	$E \cdot 10^{-4}$, МПа	$\alpha \cdot 10^6$, K^{-1}	λ, Вт/мК	R, K	R’, Вт/м	σ_t / σ_b
ZrC	260	3.4	6.0	28	50	1400	0.45
NbC	255	3.6	4.7	25	45	1120	0.51
SiC	230	3.3	2.8	80	70	5600	0.55
Si_3N_4	370	3.0	3.1	30	390	-	0.45
ZrB_2	220	4.2	6.2	70	58	4060	-
B_4C	370	3.6	4.8	25	45	1200	-
Al_2O_3	260	3.6	6.4	14	54	756	0.57

В даній таблиці параметри σ_b - міцність, E - модуль Юнга, α - температурний коефіцієнт лінійного розширення, λ - теплопровідність. Ставлення σ_t/σ_b визначає рівень термічних напружень, які призводять до руйнування матеріалу. Перший і другий критерії термоміцності R і R' визначають параметри теплового впливу (перепади температур і теплові потоки), які призводять до появи напружень, які відповідають міцності матеріала.

Встановлено [37 - 49], що при високих температурах в УВТК на основі боридів, опір окисленню збільшується в присутності карбіду кремнію та при вмісті його близько 20% досягається оптимумом характеристик. Опір окисленню деяких видів керамік при температурах вище 1700°С наведено на рисунку 1.8.

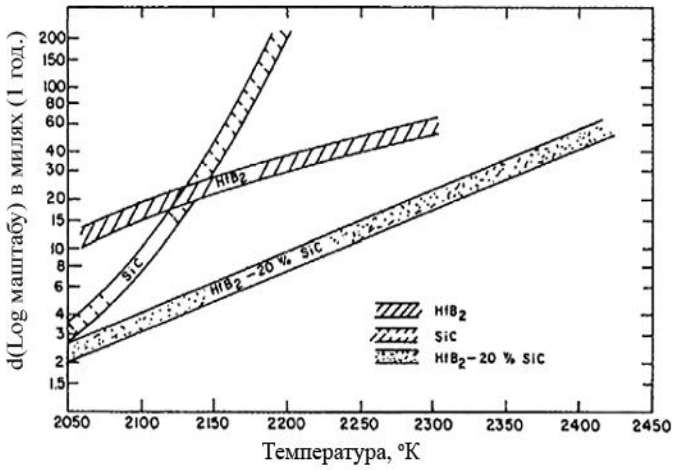


Рисунок 1.8 - Залежність товщини шару окалини від температури окислення для карбіду кремнію, дибориду гафнію та композиту HfB_2 - 20% SiC [50, 51].

Карбід кремнію в порівнянні з боридом гафнію має помітну перевагу в опорі окисленню при температурі 1700^{o}С. При температурах вище 1850^{o}С борид гафнію має більший опір окисленню, завдяки формуванню на поверхні захисної плівки оксиду гафнію. У той же час композит HfB_2 - 20% SiC, що відноситься до ультрависокотемпературної кераміки, має велику стійкість до окислення завдяки появі багатошарової захисної окалини, яка об’єднує плівки оксиду кремнію та діоксиду гафнію. Саме така поведінка композитів диборид гафнію (цирконію) - карбід кремнію визначає перспективність нового класу високотемпературної кераміки.

В даний час така кераміка застосовується в різних високотемпературних структурних додатках, включаючи двигуни, плазменно-дугові електроди, тиглі розплавленого металу, вогнетриви для сталеплавильного виробництва, ріжучі

інструменти та зносостійкі покриття [50 - 52]. Розробка матеріалів, які можуть витримувати підвищені температури (~ 2700^{o}C) і забезпечити хороші теплоізоляційні властивості важлива для вирішення багатьох потреб оборони та авіаційно-космічної промисловості.

В Україні дослідження в області УВТК були зосереджені в Інституті проблем матеріалознавства, і спочатку були досліджені можливості евтектичної системи SiC - TiB_2 [37 - 44] з температурою евтектики $T_{евт}$ ~ 2200^{o}C і керамік, які містять частки інших фаз в кількості до 40% (об.). Перехід від монолітної кераміки SiC до композиту з керамічною матрицею SiC - TiB_2 супроводжується різким поліпшенням механічних властивостей матеріалів при кімнатній температурі (тріщиностійкість, міцність, твердість, зносостійкість). Дослідження [27, 45] показали, що навіть при використанні абразивних порошків SiC, які містять значну кількість домішок (Fe, O, C), міцність поліпшувалася на десятки відсотків, а тріщиностійкість досягала близько 6,5 МПа*м$^{1/2}$. У той же час з ростом температури досліджень в інтервалі 20 - 1400^{o}C в'язкість руйнування, енергія руйнування і рівень R- кривих такої кераміки знижувався. Використання чистих порошків дозволяло зберегти міцність кераміки практично незмінною до температури 1400^{o}C. Використання на повітрі кераміки SiC - 15% TiB_2 обмежено температурою 1200^{o}C (швидкість окислення практично не відрізняється від швидкості окислення SiC) [38]. Але вже при 1400^{o}C утворення значних по товщині оксидних плівок призводить до деградації міцності матеріалів.

Кераміка, що містить борид цирконію, має більш високу корозійну стійкість, і вона використовується в багатьох високотемпературних застосуваннях. Її висока корозійна стійкість пов'язана з підвищеною стійкістю самого бориду цирконію, а також з тим, що ZrO_2 (утворюється при окисленні) прискорює розчинність SiO_2 в B_2O_3 з формуванням досить однорідної захисної плівки з високим вмістом SiO_2 [53].

1.4.1. Спікання ультрависокотемпературної кераміки

Наслідком високих температур плавлення компонентів УВТК (бориди, карбіди) є низька дифузійна рухливість атомів в кристалічній ґратці та необхідність спікання кераміки при високих температурах (2200 - 2400^{o}C) навіть до пористості 10 - 15%. Показано, [11] що якщо до чистих компонентів додати другі фази, то швидкість спікання виробів різко зростає, а температура отримання знижується. Спочатку такий процес пояснювали появою рідкої фази, яка обволікає частки і тим самим прискорює дифузійні процеси. Це явище пов’язане, зокрема, з фазовим переходом змочування на границях зерен. Така технологія називається рідкофазним спіканням. Також було виявлено, що прискорення спікання відбувається і тоді, коли на об’ємній фазовій діаграмі ще немає рідкої фази. Таке явище було названо активованим спіканням. В результаті, був розроблений цілий ряд технологій активованого спікання, який широко використовується на практиці. Було, зокрема, показано, що прошарок нових фаз утворюється на межах розподілу між частками основних компонент, як і в разі рідкофазного спікання. У тих випадках, коли склад зразка знаходиться в двофазній області, де співіснують дві тверді фази ми маємо справу з твердофазним змочуванням границь зерен або обволіканню границь. Однак, встановлено, що активоване спікання починається ще в однофазній області, де присутній тільки твердий розчин на основі одного з компонентів [11].

Тому дослідження механізмів спікання в гетерофазній кераміці в присутності “добавок-активаторів” спікання, які вводяться спеціально і які ініціюють збільшення дифузійної активності, набуває важливого значення.

З технологічної точки зору “спікання - це термообробка порошку і (або) суміші порошків, і (або) волокон, і (або) формовок при температурі нижче температури плавлення одного з компонентів, що проводиться з метою консолідації та забезпечення певного комплексу механічних і фізико-хімічних властивостей“ [54]. Згідно з Г.В. Самсоновим [55] процес спікання складається

з двох стадій - пресування або “холодного спікання” і самого спікання. Специфічні властивості спечених матеріалів - це наслідок структури, утвореної в ході процесу спікання. Оскільки матеріали, що застосовуються на практиці, в більшості випадків є багатофазними і важливо отримати матеріал із заздалегідь заданими властивостями, то важливим є режим і механізм протікання процесу спікання [56].

Теорія спікання, яку запропонував Я.І. Френкель, заснована на загальних законах фізики та має назву теорії в’язкої течії. Б.Я. Пінес в свою чергу встановив дифузійний механізм спікання твердих тіл. Ідеї Я.І. Френкеля і Б.Я. Пінеса розвивали Г.Ц. Кучинський, К. Херринг, У.Д. Кінгері, Я.Е, Гегузін, І.М. Ліфшиц, В.В. Скороход та ін. [57 - 60]. Я І. Френкель розглядав механізм дифузійної повзучості - спікання двох сферичних частинок з аморфного матеріалу.

Для розглянутих матеріалів, які спікаються під тиском, важливе значення мають теорії та методи консолідації кераміки при зернограничному ковзанні, яке приводить до ущільнення. Швидкості ущільнення при цьому визначаються виразом Ешбі [61]:

$$\frac{d}{dt} = 25\frac{WD_v}{KTr^2}\left(\frac{\sigma}{r} - \frac{0{,}36\sigma_G}{r}\right)\left(1 + \frac{1{,}65\delta D_G}{rD_v}\right), \qquad (1.3)$$

де D_v – коефіцієнт об’ємної дифузії, $D_г$ – коефіцієнт дифузії по границям зерен, δ – ефективна товщина границі зерна, k – постійна Больцмана, T – абсолютна температура, W – атомний об’єм.

Зернограничне ковзання при спіканні також може одночасно протікати з дислокаційною повзучостю. Відзначимо, що в подальшому при високотемпературному деформуванні кераміки (в процесах повзучості) ці ж процеси зернограничного ковзання визначатимуть і підвищення швидкості її

повзучості. Рівняння, що визначає деформацію тіл за механізмом дислокаційної повзучості, було отримано Віртманом [62, 63]

$$\dot{\varepsilon} = A\frac{Gb}{kT}\left(\frac{\sigma}{G}\right)^{n}\exp\left(-E_{Д}/kT\right), \qquad (1.4)$$

де A, n – константи; b – вектор Бюргерса; $E_Д$ – енергія активації повзучості дислокації.

Під активованим спіканням розуміють інтенсифікацію розвитку міжчасткового зчеплення та пов’язаного з цим формування фізико-механічних властивостей кераміки під впливом температури та часу спікання, а також інших фізичних і хімічних чинників. Таким чином, під активованим процесом спікання мають на увазі приведення порошків, що спікаються, в особливий, так званий “активний” стан. Вважається, що такий стан завжди пов’язаний або з надмірним запасом вільної енергії, або з активними процесами, які відбулися в процесі спікання [64]. При наявності в системі зернограничних фазових переходів спікання часток твердої фази може бути прискорене наявністю на границях зерен, що з’являються, рівноважних прошарків другої фази, яка нестійка в об’ємі, і з високою дифузійною проникністю [11].

Наприклад, для спікання бориду цирконію запропонований цілий спектр добавок [65 - 67] (вуглець, бор, силіциди цирконію, молібдену та вольфраму, нітриди кремнію та алюмінію, карбіду бору, кремнію, титану та вольфраму та ін. в різних кількостях і поєднаннях). Ці добавки дозволяють виконувати спікання до практично щільних станів при температурах порядку 1900^{o}C. Однак пошук варіантів активації процесів спікання залишається актуальним у зв’язку з питаннями формування комплексу властивостей кераміки, таких як міцність в широкому інтервалі температур, твердість, опір корозії та окисленню та ін.

Аналіз робіт по спіканню та формуванню властивостей боридів і інших тугоплавких сполук [20, 68], в тому числі виконаних раніше в Інституті проблем матеріалознавства [69 - 71], показав, що активація спікання тугоплавких сполук може бути забезпечена при переході до евтектичних систем. Причому спікання, що розглядається в цих роботах, вели при температурах нижче, ніж температура евтектичного плавлення, тобто мала місце не активація спікання в присутності рідкої фази, а активація твердофазного спікання. Саме такий режим активації твердофазного спікання фактично був використаний в роботах [69, 70, 71]. Альтернативою твердофазного спікання є реалізоване в ряді систем рідкофазне спікання зі зникаючої рідкою фазою під час ізотермічної витримки. Такий режим може мати місце, коли при спіканні з рідкої фази виділяються нові високотемпературні фази (стабільні або метастабільні) або розвиваються процеси випаровування, або відходу в твердий розчин одного з компонентів рідкої фази. У всіх вищевказаних випадках активація спікання має місце в результаті високої дифузійної рухливості компонентів систем, що спікаються. Механізми і закономірності яких до теперішнього часу не досліджені.

1.5. Ударостійка кераміка на основі боровміщуючих сполук (карбід бору та бориди)

Зацікавленість керамікою як броньовим матеріалом, який потенційно має високий опір проникненню ударників, виникла багато десятиліть тому. Так, роботи з випробування кераміки в якості броні були виконані в СРСР ще під час Другої світової війни в 1943 році. У наступні десятиріччя керамічні елементи були використані в складі комбінованої броні для захисту бойової техніки (танків, судів, вертольотів). Найбільш інтенсивно дослідження можливостей броньових властивостей кераміки були розгорнуті під час Афганської війни в 1980-х роках, коли в СРСР була поставлена та протягом одного року успішно вирішена задача промислового виробництва броньових

жилетів із захисними пластинами з карбіду бору. Обмежені терміни виконання роботи виключали можливість дослідження специфіки поведінки кераміки при ударі та оптимізації, на цій основі, її структури та властивостей. Вибір карбіду бору визначався його технічними характеристиками - мінімальною питомою вагою при найвищій, в порівнянні з іншими керамічними матеріалами, твердості. З номенклатури досліджених на той час щільних матеріалів на основі карбіду бору була обрана відносно дорога кераміка, одержувана гарячим пресуванням. Надалі, були випробувані керамічні матеріали на основі корунду, карбіду кремнію та ін., а також запропоновані різні технології їх виробництва. Однак, прогнозування властивостей броні, що містить керамічні елементи, на основі розвинених до теперішнього часу моделей впровадження ударників в кераміку, також як і оптимізація структури та властивостей кераміки для забезпечення максимальних захисних властивостей, залишається важким до теперішнього часу. Це обумовлено широким спектром умов удару (швидкості, геометричні параметри та властивості ударників), і можна розраховувати тільки на отримання вимог до кераміки для деяких конкретних застосувань. Слід розрізняти також опір впровадженню матеріалів, що розглядаються зазвичай як тіла, що представляють собою напівпростір, і броньових конструкцій, що складаються з пластин кінцевої товщини.

1.5.1. Визначення механічних характеристик броньових матеріалів

Розвинена в 1966 – 1967 рр. гідродинамічна модель проникнення ударників в крихкі матеріали [72, 73] описує процес проникнення тільки на його стаціонарній стадії, що ускладнює отримання потрібних характеристик матеріалу мішеней, що забезпечують необхідний балістичний захист. В останні роки розвинений в Інституті проблем матеріалознавства [74 - 76] більш повний і ефективний опис процесу проникнення став можливим на основі модифікації моделі Олексіївського-Тейта. Вона дозволила виділити три складові пенетраційного опору (контактного тиску на границі ударник-мішень)

$R = R_d + R_k + R_t$, названі відповідно динамічною, кинематичною та статичною складовими. Складова R_d має істотне значення на початковій і завершальній стадіях процесу пенетрації, коли спостерігається різке гальмування ударника. Складова R_k має істотне значення на стаціонарній стадії проникнення з відносно постійною швидкістю. Обидві складові R_d і R_k в малому ступені безпосередньо залежать від механічних властивостей матеріалу мішені та в більшій мірі визначаються уповільненням і швидкістю проникнення, а також формою ударника [74 - 82]. Навпаки, складова R_t істотно залежить від міцності та пружних характеристик мішені та пропорційна твердості крихкої мішені. Результати аналізу матеріалів, представлені в роботах [75, 82], в цілому відповідають уявленню про те, що опір впровадженню та масова ефективність броні, маючи складну залежність від комплексу міцності та пружних властивостей, істотно визначається контактною міцністю кераміки на стиск і твердістю. Кореляція між опором проникненню, принаймні, в режимі квазістатичного удару, і твердістю здається очевидною, оскільки число твердості характеризує тиск на контактній площадці необхідній для проникнення або роботу, що здійснюється на витіснення одиниці обсягу мішені при проникненні. Однак необхідно враховувати, що при ударі кулі стрілецької зброї по кераміці сила удару може досягати значень порядку 1 - 10 тон, тобто тих значень, при яких макротвердість крихких тіл ніколи експериментально не вимірюється, і тому їх поведінку в таких умовах не досліджено. Тому не випадкові експериментальні результати, в яких є відхилення від вищезазначеної кореляції:

1) пластини з реакційно спечених карбіду кремнію та карбіду бору в системах SiC - Si і B_4C – SiC - Si при використанні в бронежилетах мають бронестійкість, яка не поступається такій у пластин з гарячепресованих карбіду бору (при тому, що їх твердість (HV5 ~ 14 - 16 ГПа) на багато нижче, ніж у гарячепресованих карбіду бору (HV5 > 25 ГПа)).

2) вимірювання швидкості контактної поверхні при ударі, виконані А. С. Власовим зі співавторами [83] на низці керамік і склі (рис. 1.9), показали, що найвищий опір проникненню ударника має “м’яка” кераміка AlN-TiN (HV5 ~ 13 ГПа), в порівнянні з більш міцними та твердими керамікаами на основі корунду, карбіду бору, карбіду кремнію та склом.

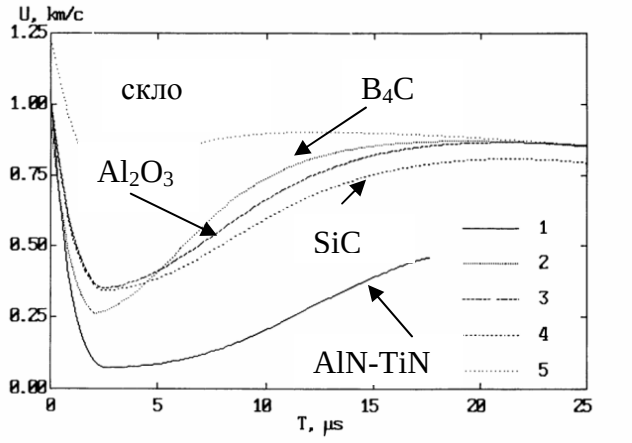


Рисунок 1.9 - Залежність швидкості проникнення ударника від часу.

З цієї причини останнім часом виконано розвиток моделі твердості та проникнення індентера в крихкі тіла [84, 85]. Показано, що при локальному навантаженні загальна робота проникнення, що характеризує опір проникненню, приблизно може бути представлена як сума роботи пружного деформування, роботи руйнування та роботи ущільнення фрагментованого пористого матеріалу, що утворився в ядрі дисипації під майданчиком контакту. У керамікаах різного класу спільна робота впровадження та співвідношення між компонентами цієї роботи змінюються. У жорстких високотвердих керамікаах (гарячепресований карбід бору) домінує внесок роботи пружного деформування при малій частці роботи ущільнення ядра (напівсферична область безпосередньо під площею контакту), тоді як в “м’яких” керамікаах максимальний внесок роботи ущільнення в загальну роботу проникнення. Всупереч поширеній думці, внесок роботи руйнування для всіх матеріалів малий і не перевищує 15 - 20% від загальної роботи проникнення.

Це дозволяє сформулювати гіпотезу про те, що після стадії пружного навантаження, тобто на другій стадії впровадження ударника в матеріал, який уже руйнується, вирішальну роль в опір проникненню вносить ущільнення матеріалу в ядрі та його околицях (в області “приєднаної” маси). Оскільки ця робота мала в матеріалах, зруйнована область яких складається з жорстких високоміцних часток, які не ущільнюються (зерна карбіду бору), то кращими будуть кераміки, які в області фрагментації містять “деформовані” частки, здатні до ущільнення зі зниженням пористості і, наприкінці, забезпечують високі значення роботи ущільнення. Такі матеріали повинні мати високоміцний каркас (або шари) з жорсткої високоміцної складової і яка забезпечує високу роботу пружного навантаження. Другим елементом композиту можуть бути частки “м’якої” стиснутої кераміки зі зниженими значеннями модуля Юнга, твердості та міцності, присутність яких забезпечить стискання області пористого композиційного ядра та збільшить роботу ущільнення. У якості першої складової можуть бути такі матеріали як карбіди бору та кремнію, нітрид титану, борид і карбід титану та інші, аж до алмазу. Другими фазами композиту можуть бути нітрид алюмінію, кремній, оксиди кремнію та ін. Задача побудови бронестійкого керамічного композиту в такому випадку зводиться до оптимізації його структури з максимальними роботами пружного деформування та ущільнення фрагментованого ядра. Регульованими параметрами є ефективний модуль пружності композиту та критична деформація руйнування (контактні міцності на стиск і руйнування) на стадії пружного навантаження, а також ефективні пористість і тиск в зоні ядра ущільнення.

Пенетрація описується модифікованою (адаптованою) моделлю [74], в якій статична компонента пенетраційного опору R_t визначається моделлю розширення сферичної порожнини в крихких пористих матеріалах [78 - 81]. Передбачається, що перед ударником утворюються три зони з різними пружно - деформованими станами матеріалу (рис. 1.10): 1) пружна область $x > c$ (об’ємна деформація $e = 0$); 2) область дилатації та пороутворення з радіальними

тріщинами b <x <c (e> 0); 3) область, що складається з роздробленого та ущільненого матеріалу, a < x < b (e < 0). Ці зони розділені фронтами руйнування. Матеріал зони 3) утворюється на границі r = b з зоною 2), де матеріал зони руйнується (дробиться) зсувними напруженнями та ущільнюється. Зони 1) і 2) розділені фронтом руйнування r = c, де матеріал зони 1) руйнується розтягуючими напруженнями.

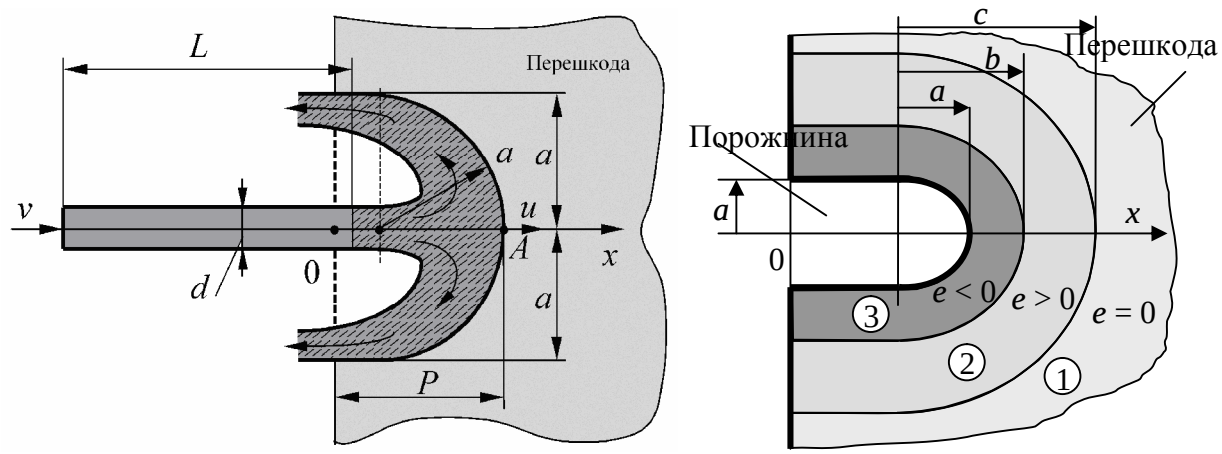


Рисунок 1.10 - Схема пенетрації еродуючого ударника в перешкоду та характерні зони, що утворилися навколо порожнини при a_1 ³ a. При a < a_1 - пружне проникнення.

Опір проникненню R_t (рис. 1.11) прямо пов'язаний з кривою зміни швидкості проникнення при ударі (рис. 1.9) і визначається пружною взаємодією ударника та мішені при a < a_1 і процесами руйнування мішені при a > a_1. Глибина впровадження a_1 визначається з умови безперервності R_t на границі a = a_1 при t = t_1:

$$\frac{4}{9}E\left(1-\frac{a_0^3}{a_1^3}\right)=-s^*\left(De+\frac{3(1+n)\sqrt{-s_f s^*}}{\sqrt{2}E}\right)^{q_k}, \qquad (1.5)$$

Аналіз запропонованої Б. О. Галановим моделі показує, що опір мішені проникненню R_t збільшується з підвищенням твердості мішені та чисельно пенетраційний опір залежить від наступних величин: пористості (пошкодження) θ_0, пружних характеристик E і ν, міцності - міцності матеріалу на стиск (Y), розтяг (s_f) і їх співвідношення s_f / Y_S.

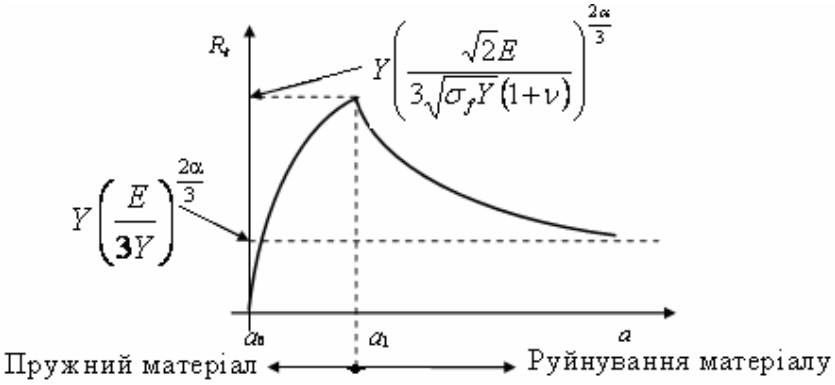
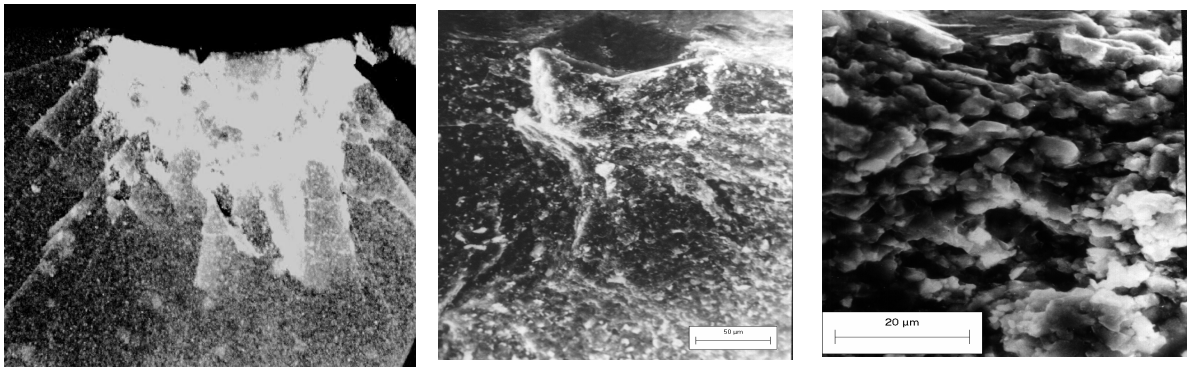


Рисунок 1.11 - Статична компонента R_t опору мішені [74].

Розвинені Галановим Б. О. модельні співвідношення показують, що твердість крихких тіл, виміряна при високих навантаженнях на індентор в умовах інтенсивного руйнування, безпосередньо визначає опір проникненню не тільки при статичному або квазістатичному навантаженні, але і в умовах високошвидкісного навантаження. Відоме зниження твердості зі збільшенням навантаження на індентор виражено в різному ступені у різних крихких матеріалів. Для кераміки з високим опором проникненню, наприклад TiN – AlN [86], в області високих навантажень характерна сталість значень макротвердості. Характерним для цієї кераміки є відсутність пелюсткових (lateral) тріщин і викришування навіть у близько розташованих відбитків, а також збіг розмірів відбитків і радіуса ядра a ≈ b (рис. 1.12). Останнє, відповідно до представленої моделі, є умовою сталості значень твердості та того, що вона є характеристикою матеріалу, яка безпосередньо залежить від інших властивостей міцності кераміки - межі міцності на стиск та розтяг.

У щільних керамічних матеріалах (таких як гарячепресований карбід кремнію, оксид алюмінію, борид титану) максимально можливі навантаження на індентор зазвичай не перевищують 300 Н [86]. При цьому самі значення твердості знаходяться в інтервалі 15 - 20 ГПа, в смузі між величинами твердості карбіду бору та композиту TiN - AlN, що містить “м’яку” компоненту - нітрид алюмінію.



а б в

Рисунок 1.12 - Поперековий переріз кераміки через центр удару кулею (а) та впровадження піраміди (б), (в); а-корунд, б-в) TiN/AlN, в) область фрагментації в ядрі руйнування [86].

Замість статичної межі міцності на розтяг s_f (STS), яка зазвичай використовується при одноосьовому навантаженні в роботах [87, 88] введена і обґрунтована можливість застосування та важливість нової характеристики - контактна міцність кераміки на розтяг (CTS), для якої надалі прийнято позначення s_f. Така назва обумовлена тим, що міцність на розтяг вимірюється методом індентування. Цей підхід є більш реалістичним, оскільки CTS приймається рівною напруженням зупинки тріщини, що розповсюджується в неоднорідному полі напружень, що розтягують в області контакту індентора зі зразком.

Для визначення s_f використовується гіпотеза “слабкої ланки” Вейбула, згідно з якою визначаються s_0 і m - параметри розподілу Вейбула.

Самі значення контактної міцності, вимірюваної при максимально можливих навантаженнях на індентор, виявляються близькі до значень міцності, які визначені у випробуваннях на згин. У сукупності з визначенням параметра однорідності матеріалу - модуля Вейбула m - запропонована характеристика може бути корисна при вивченні міцності та службових властивостей широкого кола крихких матеріалів. Крім того, ця величина є параметром запропонованої моделі твердості крихких тіл [73, 84] і безпосередньо впливає на механізми, що розвиваються в процесі руйнування при контактному навантаженні та кількісні значення твердості, деформацій в різних зонах руйнування, наведеної пористості, компонент роботи впровадження та ін.

Величина Y (межа міцності на одноосьовий стиск), від якої безпосередньо залежить опір проникненню, визначається по експериментально виміряній статичній макротвердості HM [85]. Саме тому величина Y надалі називається контактна міцність на стиск (CCS) індентованого матеріалу. Сама макротвердость HM, виміряна при максимально високих навантаженнях, при яких зберігаються залишкові сліди, розглядається як характеристика опору руйнуванню крихких тіл при статичному зосередженому навантаженні. Визначення контактної міцності на стиск базується на даних про твердість і розмір зони радиального розтріскування при індентуванні з високими навантаженнями, а також пружних характеристик (E і ν) кераміки. В цілому, величини знаходяться в інтервалі 1 - 3 ГПа, що характерно і для міцності цих матеріалів при випробуваннях на стиск [85]. Для Y, як і для твердості, також характерний масштабний фактор.

Розроблена Галановим Б. О. зі співавторами модель твердості [85] дозволяє визначити складові роботи проникнення в термінах механізмів дисипації енергії та проаналізувати структуру опору квазістатичного впровадження. Для досліджених до теперішнього часу матеріалів дані за складовими роботи пружного деформування A_e, руйнування A_f і ущільнення матеріалу ядра A_c наведені на рис. 1.13. Як видно з рисунка сама по собі

відносна робота руйнування матеріалу при впровадженні індентора відносно невелика, і варіюється у межах 8 - 22%. Однак, у міру зміни твердості та міцності на стиск, в крихких матеріалах відбувається перерозподіл робіт пружної деформації та ущільнення матеріалу в ядрі, кожна з яких може досягати рівня 80%.

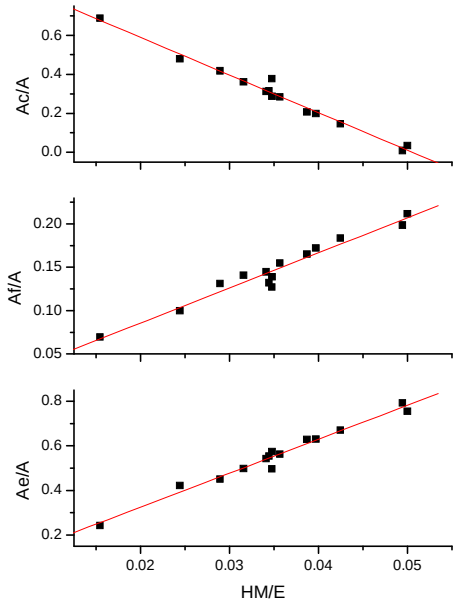


Рисунок 1.13 - Залежність компонент роботи проникнення від співвідношення HM/E для крихких матеріалів.

Аналіз результатів [85], представлених на рисунку, дає підстави для розуміння поведінки матеріалів при зовнішніх силових впливах, зокрема, при ударі. Матеріали з високим відношенням HM/E (алмаз, карбід бору) мають високий опір проникненню тільки на стадії пружного навантаження. В умовах процесів руйнування, що розвиваються, ці матеріали практично повністю втрачають опір проникненню. У той же час, для матеріалів з низьким відношенням HM/E максимізація складової роботи ущільнення фрагментованного зруйнованого ядра дозволяє зберегти їх високий опір проникненню саме на стадії руйнування мішені. Таким чином, керамічні

композити, що поєднують компоненти з високими та низькими значеннями HM/E, можуть розглядатися як перспективні ударостійкі матеріали.

Як видно з описаних моделей впровадження ударників в крихкі мішені, їх опір проникненню визначається пружними та міцнісними характеристиками, і, зокрема, залежить від міцності матеріалу мішені на стиск (Y), розтяг (s_f) і їх співвідношення s_f / Y. Ці характеристики визначаються нами за результатами експериментів по контактному навантаженню. Ці ж характеристики можна використовувати також для визначення ще однієї найважливішої характеристики крихких керамічних матеріалів - мікроструктурної (зернограничної) міцності (S). Дана характеристика була запропонована Богачовим І. Н., Вайнштейном А. А. та ін., які в основу взяли теорію руйнування крихких тіл [89], де враховувалися макронапруження та випадкові напруги II роду (σ_{11}), приймаючи до уваги два способи навантаження – простий розтяг (R_p) і простий стиск (R_c).

Для випадку крихкого руйнування було встановлено співвідношення між величинами S_p (середній опір руйнуванню часток мікроструктури кераміки) та величинами її міцності на розтяг R_p і стиск R_c. Це співвідношення отримане в рамках умов, які виконуються: 1) мікроруйнування починається при умовах, коли напруга розтягування II роду σ_{II} більше, ніж опір руйнуванню S_p; 2) напруги II роду розподілені за законом, який апроксимується нормальним законом і 3) дисперсія власного розподілу напруг II роду пропорційна об’ємній щільності енергії пружних деформацій I роду.

Отримане авторами [89] співвідношення зводиться до виразу

$$S_p = \frac{R_p R_c}{R_c - R_p}., \qquad (1.6)$$

та дозволяє оцінити зернограничну міцність керамічних крихких полікристалічних матеріалів.

1.5.2. Властивості та технологія отримання броньових матеріалів на основі карбіду бору

З економічних і технологічних міркувань в якості перспективних для бронезахисту розглядаються керамічні матеріали на основі порівняно невеликого набору тугоплавких сполук, в який входять оксид алюмінію, карбіди бору та кремнію, борид титану. Цей список може бути розширений в разі спеціальних вимог до матеріалу (одночасне забезпечення радиаційного захисту) з включенням в нього, наприклад, бориду або карбіду вольфраму. У даній роботі будуть розглянуті, в основному, матеріали на основі карбіду бору, який залишається одним з найбільш перспективних броньових матеріалів. Однак, кераміці на основі карбіду бору притаманні і недоліки - висока вартість порошків, знижена спеченість, яка вимагає використання високих температур (понад 2000^{o}C) і / або тисків при спіканні. Високі температури спікання супроводжуються явищем аномальної рекристалізації та втратою міцності. Тому завжди залишається актуальним пошук таких складів кераміки на основі карбіду бору, для яких ми маємо перехід до композитів з керамічною матрицею з істотним поліпшенням міцності та балістичних характеристик і зниженими температурами отримання.

В технології спікання карбіду бору в останні роки намітилися три основні напрямки [90]: спікання з використанням активуючих добавок (вуглець і карбіди перехідних металів (Ti, V, Cr, W)); реакційне спікання або гаряче пресування композитів, що базується на реакції відновлення оксиду, який вводиться в шихту: $B_4C + MeO + C \rightarrow B_4C + MeB_2 + CO$ (Me - Zr, Ti); отримання композитів B_4C – SiC - Si просоченням карбіду бору рідким кремнієм.

Як приклад розглянемо роботу [91], виконану на недорогому технічному порошку карбіду бору Запорізького абразивного комбінату. Зразки отримували методом гарячого пресування. При дослідно-промисловому виготовленні виробів (зносостійкі сопла, броньові пластини) така технологія забезпечує

отримання матеріалу з міцністю на згин 350 - 400 МПа, тріщиностійкістю $К_{1с}$ = 3,5 - 3,7 МПа/м$^{1/2}$. Значення модуля Вейбулла (m) не перевищують 5.

Дослідження усадки використаного порошку дозволили знайти оптимальні режими ГП, коли при Т = 1950 - 2000^{0}С щільність кераміки досягає 96 - 98% (рис. 1.14).

Ущільнення карбіду бору при спіканні без активуючих добавок має місце при температурах $Т_{сп}$ > 2200^o С. Для інтервалу температур ГП Т = 1995 - 2090^{0}С щільність кераміки збільшується всього на 1 - 1,5%, в той час, як для міцності характерна її немонотонна зміна з максимумом 630 МПа в інтервалі температур Т = 2065 - 2080^{0}С (рис. 1.14). Характерними є також зміни коефіцієнта варіації міцності (стандартне відхилення, нормоване на величину міцності), який змінюється також немонотонно і піку міцності відповідає мінімум коефіцієнта варіації ($К_v$ = 3 – 4%). Таким чином, найбільш міцним станам гарячепресованого карбіду бору відповідає і найбільша стабільність його міцності [91].

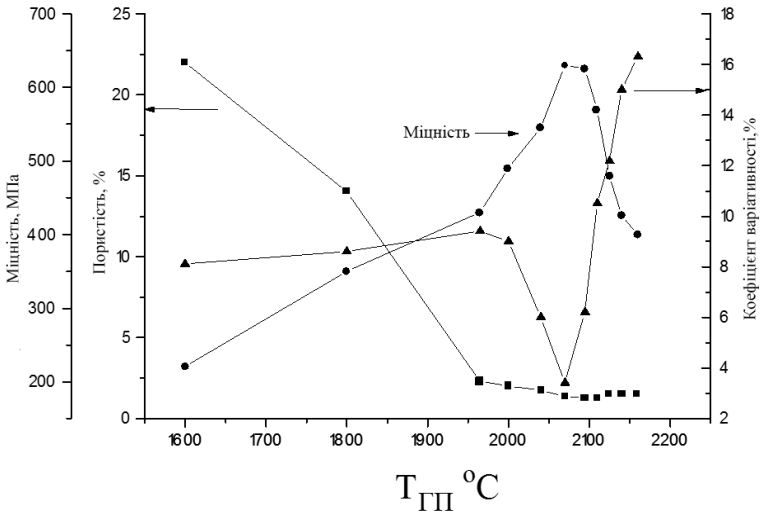


Рисунок 1.14 - Залежність пористості та характеристик міцності від температури гарячого пресування [91].

При температурах гарячого пресування 2060 - 2080^{o}C дифузійна рухливість атомів забезпечує часткове заліковування пор, які набувають форму близьку до сферичної при їх розмірі близько 10 мкм. Таким чином, висока міцність на згин карбіду бору ~ 600 - 630 МПа досягається в дуже вузькому інтервалі температур 2065 - 2080^{o}C (рис. 1.14), що обумовлено однорідністю структури при досить малому розмірі дефектів і зерен карбіду бору. При підвищенні температури гарячого пресування вище 2100 – 2120^{o}C спостерігається аномальне зростання зерен, розмір яких перевищує 100 – 150 мкм. Пористість практично не змінюється. Пружна анізотропія та анізотропія коефіцієнтів термічного розширення карбіду бору відповідальні за мікророзтріскування матеріалу в околиці великих зерен і різке зниження міцності кераміки.

1.5.3. Реакційне гаряче пресування кераміки на основі карбіду бору

На лабораторних зразках монофазної карбідоборної кераміки з використанням дешевих порошків абразивного призначення була досягнута висока міцність, але з технічних причин практично неможливо отримати високі значення при виготовленні великогабаритних пластин. Завдання отримання високоміцних станів з використанням тих же порошків вирішується з переходом до композиційних матеріалів на основі карбіду бору.

Проведені дослідження [42, 48, 92 - 95] показали, що в кераміці B_4C - MeB_2 (Me – Ti, Zr, Cr, V), яка отримана методом реакційного гарячого пресування, можна виключити аномальне зростання зерен і отримати дрібнозернисту структуру з високим рівнем механічних властивостей в розширеному інтервалі температур гарячого пресування. Така кераміка, навіть в разі виготовлення щодо великогабаритних виробів має міцність на згин 600 - 800 МПа, що приблизно в два рази вище, ніж у “чистого” карбіду бору, а твердість при високих температурах (> 1000^{o}C) може перевищувати твердість алмазу [95].

Бориди мають більш високий лінійний коефіцієнт термічного розширення, ніж карбід бору, і тому в композиті зерна боридів і матриця карбіду бору знаходяться в стані всебічного розтягу та стиску, відповідно. Відповідно до [94, 95] розглянуті матеріали повинні мати підвищену тріщиностійкість і міцність при вмісті боридів до 30% (об.). Більш високий вміст призводить до явищ спонтанного розтріскування, ступінь прояву якого залежить від структурного стану композиту (розмір зерна, пористість).

1.6. Заключення до 1 розділу

В огляді розглянуті основні характеристики та властивості ультрависокотемпературної кераміки на основі боридів цирконію (гафнію), процеси спікання та можливості отримання безоксидної тугоплавкої кераміки. Такі матеріали відносяться до евтектичних систем, які переважно отримують методами рідкофазного спікання, і які мають високі характеристики термостійкості, та відомі приклади їх використання в різних високотемпературних структурних додатках, включаючи двигуни, плазменно-дугові електроди, тиглі розплавленого металу, вогнетриви для сталеплавильного виробництва, ріжучі інструменти та зносостійкі покриття. Розробка матеріалів, які можуть витримувати підвищені температури (~ 2700^{o}C) і забезпечити хороші теплоізоляційні властивості важлива для вирішення багатьох потреб оборони та авіаційно-космічної промисловості. Однак для такої кераміки залишаються невирішеними не тільки технологічні питання її отримання в режимах низькотемпературного спікання (нижче 2000^{o}C), але і завдання структурного конструювання з аналізом процесів спікання та структуроутворення у взаємозв’язку з формуванням міцності. Розгляду саме цих питань стосовно УВТК і присвячена дана робота.

В даний час актуальні дослідження ударостійкої кераміки на основі боровміщуючих сполук - карбіду бору та боридів. Конкретні склади матеріалу визначаються спеціальними вимогами (наприклад, одночасне забезпечення

радіаційного та ударостійкого захисту керамікою з добавками). Оптимізація складів і структурного стану керамічних матеріалів, які використовуються в умовах зосередженого навантаження (броньові пластини, деталі розмельного обладнання), залежить від чисельних вимог, серед яких першочерговими є характеристики опору кераміки контактному руйнуванню, технологічність матеріалу, доступність сировини та невисока вартість виробництва. З урахуванням цих вимог завжди залишається актуальним пошук таких складів кераміки, при яких має місце перехід до композитів з керамічною матрицею з істотно поліпшеними характеристиками міцності.

В цілому, з урахуванням даних літературного огляду, мета цієї роботи формулюється як вивчення структурних станів кераміки, які формуються, і встановлення взаємозв'язків структура - механічні властивості. При цьому основними завданями є:

1. вивчення механізмів активності дифузійних процесів і прискорення спікання в евтектичних системах;

2. вивчення зернограничних станів кераміки та визначення параметрів зернограничної міцності та її впливу на комплекс механічних характеристик високотемпературної та броньової керамік;

3. розробка високотемпературної та ударостійкої кераміки для енергетики, авіації, металургії та інших галузей господарства.

РОЗДІЛ 2
МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Характеристика досліджуваних матеріалів

В дисертаційній роботі досліджені композиційні матеріали на основі карбіду бору та тугоплавких боридів цирконію та гафнію з добавками, що активують спікання, такими як W_2B_5, $ZrSi_2$, WSi_2, $TiSi_2$ та ін., отримані методами реакційного гарячого пресування у відділі конструкційної кераміки та керметів Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України. Отримані матеріали відносяться до групи високотемпературної та ударостійкої кераміки.

2.1.1. Основні характеристики об’єктів дослідження та методи отримання композитів

Для виготовлення зразків були використані порошки виробництва Донецького заводу хімреактивів (ДЗХР), Запорізького абразивного комбінату (ЗАК), фірм Enomaterial (Китай), JNM (Японія) і ОКТБ ІПМ ім. І. М. Францевича НАН України. Хімічний склад порошків, які використовувалися для виготовлення зразків, наведено в таблиці 2.1.

Для отримання компактних виробів використовували методи гарячого пресування в вакуумі та гарячого пресування без захисної атмосфери.

Гаряче пресування без захисної атмосфери досліджуваних керамічних матеріалів проводили на обладнанні дослідно-промислового типу СПД-120. Режими гарячого пресування при виготовленні зразків: інтервал температур (1700 - 2400^{o}C), тиск пресування 30 - 50 МПа, час витримки 10 - 45 хвилин. Ця технологія була розроблена в ІПМ і впроваджена при виробництві ряду матеріалів на основі карбідів, боридів і нітридів. Хоча захисна атмосфера спеціально не створюється, гаряче пресування здійснюється в умовах

відновлюваної атмосфери CO - CO_2, яка утворюється при згорянні графітової оснастки.

Таблиця 2.1 - Характеристика порошків, які використовувалися в роботі

Матеріал	Кількість елементу, % по масі							Примітки
	Me	$C_{заг}$	B	N	Si	Fe	Інші домішки	
B_4C	–	27,7	69,8	–	–	0,6	–	ГОСТ 5744-85 ДСТ 5744-74
W_2B_5-ІПМ	86,8	0,1	12	–	–	0,2	–	ТУ 6-09-03-420-76
TiB_2	67,5–70	0,8	29,0 –31,5	–	–	0,2	–	ТУ88 УССР 006-77
ZrB_2-ДЗХР	80,8	0,1	17,7	-	-	0,1	2,0 O_2	ТУ6-09-03-46-75
ZrB_2-ОКТБ ІПМ	79,2	1,2	18,9	-	-	0,3	0,8 O_2	ТУ88УССР.147.0.06-77
HfB_2-ДЗХР	89,25	0,2	10,5	-	-	0,1	-	ТУ6-09-03-418-76
WSi_2	76,3	-	-	-	22,4	0,1	-	ТУ6-09-03-376-74
$ZrSi_2$	61,0	-	-	-	37	0,1	-	ТУ6-09-03-15-75
С техніч. П-803							гранули	ГОСТ 7885-86Е

Гаряче пресування виробів відбувається в роз’ємних графітових пресформах із зовнішнім діаметром 170 мм і висотою від 105 до 140 мм. Максимальні розміри зразків, які можуть бути виготовлені в пресформі: круглі

до 100 мм, квадратні до 90*90 мм. Висота отриманих виробів обмежується міцністю графітової обойми, яка приймає на себе значний бічний опір. Він залежить від матеріалу, який пресується та кінцевої щільності виробів [96].

Дослідження кінетики ущільнення при гарячому пресуванні (ГП) в вакуумі виконували на вакуумному лабораторному обладнанні гарячого пресування. В рамках модернізації обладнання вакуумного гарячого пресування у відділі № 30 була розроблена та виготовлена система автоматичного управління (САУ) технологічними параметрами ГП. Технологічна інформація про процес і поточну усадку зразків автоматично реєструвалася та архівувалася на ПК. Розроблено програмне забезпечення для реєстрації параметрів процесу (температура, усадка, напруга, струм, вакуум, тиск) і подальшої обробки на ПК. Модернізований прес забезпечує проведення процесів ГП при температурах до 2200^0С зі швидкостями нагріву від 1 до 1000^0С/хв як у вакуумі, так і в інертних газах.

Встановлено, що при таких режимах досягається пористість зразків менше 2%. Пористість матеріалів визначали при керамографічному дослідженні торцевих шліфів і методом гідростатичного зважування.

2.1.2. Підготовка зразків до досліджень – механічна обробка

Керамічні зразки, які досліджували, були в формі шайб (вакуумне гаряче пресування) діаметром ~ 10 - 13 мм і прямокутної форми (гаряче пресування в атмосфері CO - CO_2) розміром 3,5х5,0х35 мм і 6х6х36 мм. При підготовці зразків до досліджень була проведена попередня механічна обробка, режими якої наведені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 - Основні режими механічної обробки поверхні керамічних матеріалів

Операція	Обладнання/ тип станка	Інструменти: Геометрия, марка порошка, зернистість, зв'язка	Швидкість різан. м/с	Поздовжня подача м/мин	Поперекова подача мм/ хід станка	Глубина шліфування мм/дв.
1	2	3	4	5	6	7
Порізка заготовок	3Г71	Відрізне коло 205х2,АС32, 125/100,М2-01	25-30	5-8	-	0,01
Плоске шліфування						
1)чорнове	3Г71	Коло прямого профиля 250х20,АС4,160 /125,Б1	25-30	8-10	0,8-1	0,02
2)чистове	3Г71	Коло прямого профиля 250х20,АС4,80/ 63,Б1	25-30	8-10	0,5	0,01
Зняття фасок на зразках	3D642 E	Чашкове коло 125х5,АСМ,28/ 20,Б1	25-30	-	-	-
Полірування зразків						
1)чорнове	Шліф	Притири з чавуну Ø100,АСМ,50/4 0-20/14	0,05	-	-	-
получистове	Шліф	Притири з міді Ø100,АСМ,5/3- 2/1	0,05	-	-	-
чистове	Шліф	Притири з дерева Ø100,АСМ,1/0	0,05	-	-	-
Кінцева доводка	Шліф	Притири з фетра Ø100,окис церія	0,05	-	-	-

Згідно з цими даними, при обробці поверхні зразків виконувалися наступні умови:

операція 2.1 - шорсткість поверхні повинна бути не нижче Ra 0,63 мкм;

- неточність форми та розмірів порядку 25 - 45 мкм

- глибина дефектного шару в межах 3 - 5 мкм

- припуск на чистову обробку зразків залишати 50 - 60 мкм (0,05 - 0,06 мм)

операція 2.2 - шорсткість повинна бути не нижче Ra 0,32 мкм;

- неточність форми та розмірів близько 15 - 20 мкм

- глибина дефектного шару в межах 1,6 - 2 мкм

- припуск на подальше доведення поверхні залишати 80 - 100 мкм

операція 4.1, 2, 3, 4 - після полірування і остаточного доведення:

- шорсткість поверхні повинна бути по ГОСТ 2789-73 Ra 0,02 - 0,012 мкм;

- глибина дефектного шару поверхні повинна бути в межах 0,2 - 0,1 мкм.

2.2. Дослідження процесів структуроутворення отриманих матеріалів

Зйомки дифрактограм досліджуваних зразків проводили на дифрактометрі ДРОН-4 в Cu_{ka} випромінюванні в режимі дискретного запису з кроком сканування $0{,}05^{o}$ 2q (в задачах фазового аналізу) і часом сканування 5 - 10 сек, що забезпечує статистичну помилку вимірювання інтенсивності менше 3%. Обробку дифрактограм проводили за допомогою пакетів програм первинної обробки (New-profile, Rayflex, PCW 24) і бази даних PDF-2. Мікроструктура керамічних матеріалів вивчалася за допомогою оптичної (оптичний мікроскоп МІМ-10) та електронної растрової мікроскопії (трансмісійний електронний мікроскоп IEM-2100F) [97 - 99]. Для цього використовували поверхневий шліф, злам і фотографії поверхні матеріалів, за якими за допомогою програми “Image Pro Plus 6” проводився кількісний мікроаналіз елементів структури.

Аналіз процесів спікання в даній роботі розглядається на основі припущення про підвищену активність атомів в дифузійних зернограничних зонах компонент кераміки, що спікається, які належать до евтектичних систем. Тому в роботі виконано вивчення амплітуд коливань атомів методами рентгенографії на зразках однофазного порошкового алюмінію та алюмінію, що входить до складу модельної евтектичної системи Al - Si. Діаграма стану Al - Si характеризується розчинністю кремнію в алюмінії близько 2% ат. при температурі евтектичного плавлення 850 К (577°С) і відсутності розчинності алюмінію в кремнії. Шаруваті зразки Al - Si складу близького до евтектичного були отримані шляхом вакуумного осадження за методикою, яка детально описана в роботі [100]. Для реалізації цього методу вакуумну камеру з двома випарниками поділяли непроникним екраном таким чином, щоб він запобігав перемішуванню парових потоків від випарників (рис. 2.1). Підкладка, закріплена на вертикальному валу, в процесі обертання перемінно потрапляє в парові потоки чистих елементів. Шляхом варіації швидкості обертання та інтенсивності випаровування компонентів з роздільних мішеней можна варіювати як співвідношення елементів у фользі, так і період чергування шарів.

Для досліджень були виготовлені багатошарові фольги Al - Si евтектичного складу з періодом чергування шарів 45 нм (товщина шарів Al і Si близько 35 і 10 нм, відповідно) і з періодом чергування 640 нм (товщина шарів Al і Si близько 440 і 200 нм, відповідно). При виготовленні зразків використовували алюміній технічної чистоти, в якому вміст домішки марганцю становив ~ 1% по масі. У якості монофазного алюмінію використовували порошок хімічної чистоти з середнім розміром часток 30 мкм.

Амплітуду коливань атомів вивчали по температурній залежності теплового множника в інтенсивності рентгенівських дифракційних рефлексів. Вимірювання виконані в атмосфері гелію на високотемпературному рентгенівському дифрактометрі ДРОН-УМ1 з високотемпературною приставкою УВС-2000 в інтервалі температур 290 - 830 К (17 - 557ºС) з

використанням монохроматизованого Cu-$_{K\alpha}$ випромінювання (графітовий монохроматор на дифрагованому пучку) [101].

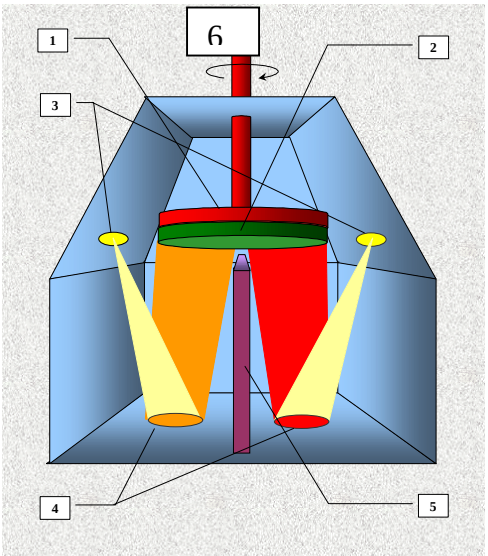


Рисунок 2.1 - Схема отримання багатошарових фольг методом електроннолучового осадження елементів: 1 - підложка; 2 - зразок, 3 - електронно-лучові пушки; 4 - випарники; 5 - розподільний екран; 6 - вал [100].

Згідно з отриманими вимірюваннями та методиками високотемпературної рентгенографії [102] проводилися розрахунки теплового множника, середньоквадратичних динамічних зміщень атомів і температури Дебая матеріалів.

2.3. Вивчення фізико-механічних властивостей матеріалів, які досліджувались

Обладнання вакуумного гарячого пресування, яке використовувалось, дозволяє отримувати зразки обмеженого розміру (діаметр і висота циліндричних зразків близько 10 мм), на яких практично виключені методи визначення комплексу їх механічних властивостей в випробуваннях на згин і

розтяг. Тому були використані методи індентування кераміки в широкому інтервалі навантажень.

Оскільки при високих навантаженнях на індентор опір проникненню визначається, в основному, процесами руйнування крихкого матеріалу, що випробовується, то в рамках методик [85, 87 - 88, 103 - 105] виявляється можливим проводити визначення наступних характеристик:

- контактна міцність кераміки на стиск (Y);
- контактна міцність кераміки на розтяг (s_t);
- зернограничная міцність (S);
- тріщиностійкість (K_{1c});
- модуль Вейбула (m).

2.3.1. Вимірювання твердості

Однією з важливих характеристик механічних властивостей матеріалів є твердість. Для вимірювання цього параметра найбільш доступним і надійним є метод локального вдавлення жорсткого індентора.

Твердість визначається як відношення величини навантаження до площі поверхні, площі проекції або обсягу відбитка. Твердість можна визначати двома методами - за глибиною вдавлення індентора та за розміром залишкового відбитка. Перший спосіб вимагає спеціального дорогого обладнання, другий же є найбільш доступним. Значення отримані різними способами в ряді випадків можуть відрізнятися між собою [105].

У даній роботі для визначення твердості використовується метод індентування за Вікерсом, і розрахунок ведеться за розміром відбитка від індентора.

Значення твердості:

$HV = 1{,}854*P/d^2$, де P - навантаження, Н; d - діагональ відбитка, м; HV - число твердості за Вікерсом, Па. Відбитки, які утворюються в умовах руйнування під індентором, дозволяють експериментально визначати число

твердості за Мейером безпосередньо за розміром відбитка: НМ = $2P/d^2$ при використанні індентора Вікерса.

Вимірювання мікро- і макротвердості проводили за допомогою ПМТ-3, універсального приладу для вимірювання твердості металів і сплавів 2137 ТУ, а також приладу Falkon 500. Навантаження при випробуваннях змінювались в інтервалі N = 2 - 300 Н. Відбитки, отримані при індентуванні, вимірювалися за допомогою оптичного мікроскопа МІМ-10.

2.3.2. Вимірювання міцнісних і пластичних характеристик методом індентування

У роботі методи індентування використовуються не тільки у випадках малих за розміром зразків, але і для вирішення завдань визначення ефективних характеристик міцності крихких матеріалів при контактній ударній взаємодії (для броньових матеріалів), для яких ці методи найбільш адекватно описують механічну поведінку крихких матеріалів під дією локальних полів напруг.

Мікротвердість і критична напруга зсуву

Якщо знехтувати ефектами руйнування матеріалу в області відбитка, то мікротвердість кераміки буде визначатись опором пружнопластичного проникнення. Величина твердості безпосередньо залежить від критичної напруги зсуву відповідно до модифікованого закону Тейбора (НМ = $F\sigma_s$), де величина F визначається співвідношенням Маршу [106]

$$F = \frac{H}{\sigma_s} = C + K \times \left(\frac{3}{3 - l}\right) \times \ln\left(\frac{3}{l + 3m - l \times m}\right), \qquad (2.1)$$

де С=0,26; К=0,60; $m = (1 - \nu) \times \frac{\sigma_s}{E}$; $l = 6 \times (1 - 2\nu) \times \frac{\sigma_s}{E}$ і залежить від пружних характеристик (модуля Юнга (E) і коефіцієнта Пуасона (ν)). Наведені співвідношення використовувалися для визначення критичної напруги зсуву

кераміки s_s з використанням експериментально виміряних пружних характеристик кераміки з корекцією на її пористість відповідно до рівняння $E=E_o(1-П)^m$, m=3 [107].

Твердість і характеристики міцності

Схема індентування та основних процесів деформування та руйнування крихкого матеріалу при проникненні жорсткого конічного індентора представлена на рис. 2.2.

Відповідно до нашої статті [108] і моделі [85] в зразку з вихідною пористістю при індентуванні утворюються три області (див. рис. 2.2): r > c - пружна область (об'ємна деформація e - 0); a ≤ r ≤ c - область дилатації ($e>0, \frac{a}{c}=\sqrt{\frac{2s_f}{HM}}$) і пороутворення з пористістю Θ* на її границі r = a + 0; r < a - область ущільненого (e = e_k < 0) роздробленого матеріалу, ядро; $\frac{a}{c_s}=\sqrt{\frac{\sqrt{3}s_f}{HM}}$; c_s > c. Ці області обмежені поверхнями:

r = a - фронт руйнування матеріалу області (a ≤ r ≤ c) зсувними напруженнями та подальшого ущільнення зруйнованого (подрібненого) матеріалу від пористості Θ* при r = a + 0 до пористості $Θ_k$ при r = a – 0. На цьому фронті радіальні напруги $σ_γ$ = – HM безперервні і відбувається стрибок величин: зсувних напружень, тиску, об'ємної деформації Δe = e_c – e_k та пористості ΔΘ = Θ* – $Θ_k$;

r = c - фронт руйнування матеріалу пружної області (r > c) внутрішніми радиальними тріщинами. На цьому фронті відбувається стрибок окружних напружень, тиску та об'ємної деформації.

При збільшенні сили P внутрішні радиальні тріщини (див. рис. 2.2) розповсюджуються в полі розтягуючих окружних напруг $s_j = s_q \sim \frac{1}{r^3}$ і зупиняються при r = c і напругах $s_j = s_q = s_f$, $\frac{a}{c}=\sqrt{\frac{2s_f}{HM}}$; поверхневі радиальні

тріщини (Θ = П / 2) розповсюджуються в полі розтягуючих окружних напруг $\sigma_j = \sigma_q \sim \frac{1}{r^2}$ і зупиняються при r = c_s і напрузі $\sigma_j = \sigma_f$, $\frac{a}{c_S} = \sqrt{\frac{\sqrt{3}\sigma_f}{HM}}$, c_s > c.

Напівсферична зона з фрагментованого ядра (“непружна” зона), яка утворюється при індентуванні, є причиною розтягуючих тангенціальних приповерхневих напружень, які зменшуються зі збільшенням відстані від індентора.

На рисунку 2.3 приведена схема статичного проникнення індентора в кераміку, приповерхневі радиальні тріщини в околиці відбитка та розподіл розтягуючих напруг в кулі e ≈ a / 10 (a - радіус відбитка) [109].

По величині напруг, що розтягують, можна визначити контактну міцність на розтяг σ_f в точці зупинки r = c радиальних тріщин:

$$\sigma_f = \sigma_q(t = c) \qquad (2.2)$$

де c – середня довжина тріщини, яка вираховується від центру відбитка,

σ_θ – тангенційні поверхневі розтягуючі напруження поза відбитком, які визначаються як:

$$\sigma_q(r) = \frac{HM}{\sqrt{3}}\left(\frac{a}{r}\right)^2, \quad r > a \qquad (2.3)$$

де HM - твердість за Мейером.

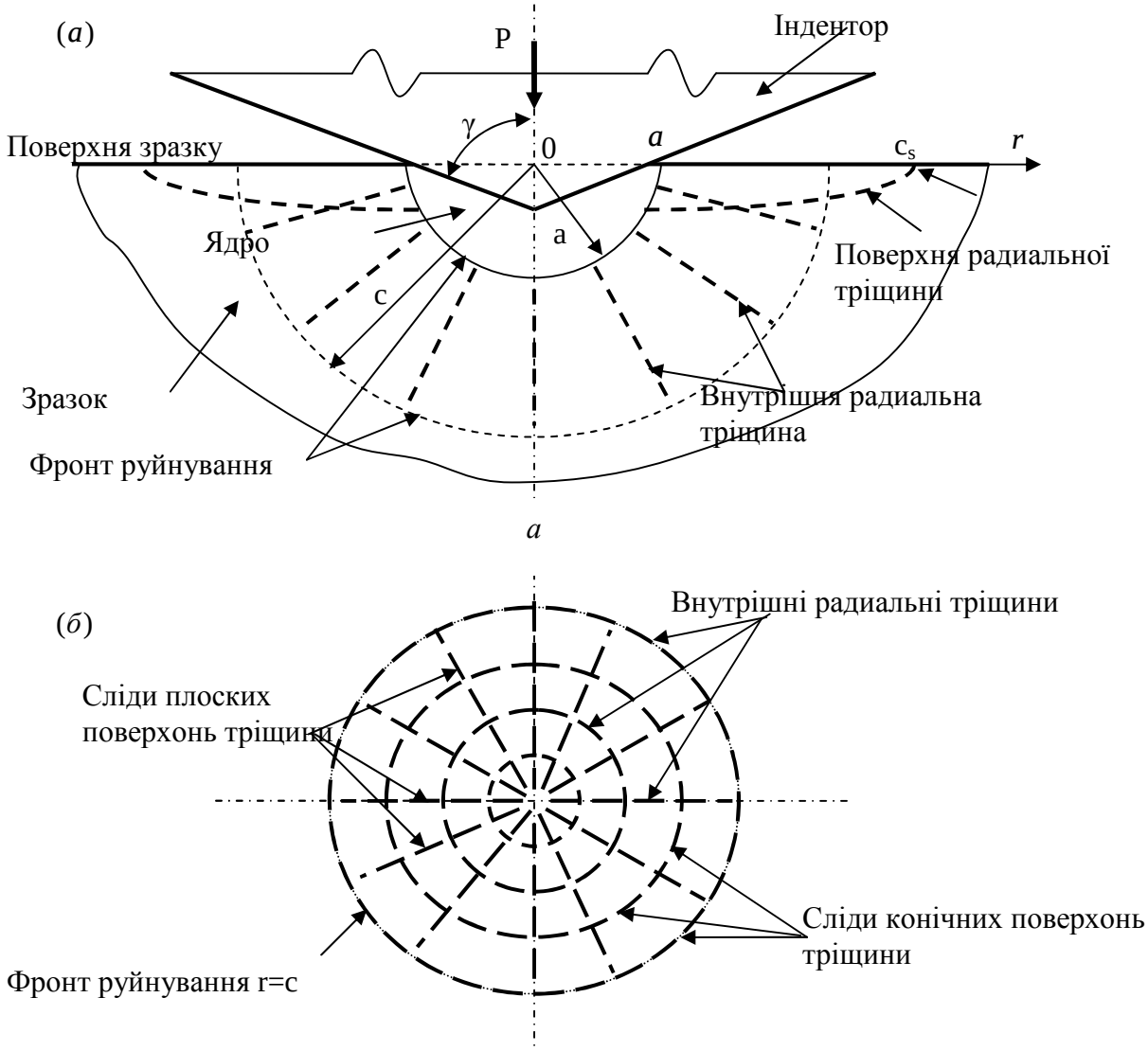


Рисунок 2.2 - Модельна схема індентування з утворенням тріщин і фронтів руйнування в сферичних координатах Orφϴ. Пружні деформації індентора не показані, твердість НМ = $P/(\pi a^2)$ (а). Схема внутрішніх радиальних тріщин в області дилатації $a \leq r \leq c$ і площини, яка паралельна поверхні зразка (б).

Отже, замість статичної межі міцності на розтяг σ_f, яка зазвичай використовується, в умовах одноосного навантаження була введена нова характеристика - контактна міцність кераміки на розтяг.

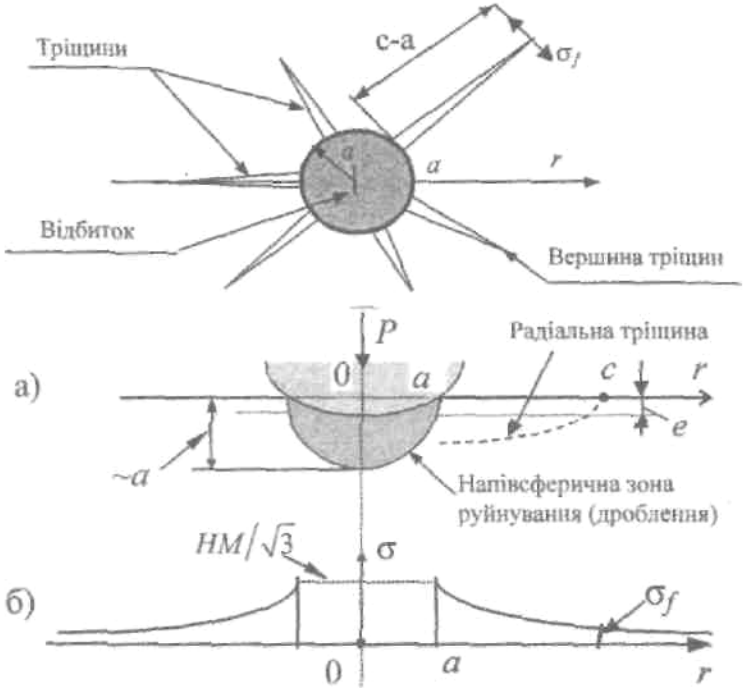


Рисунок 2.3 - Схема навантаження зразка сферичним індентором (a - радіус області контакту, c - довжина радиальної тріщини, яка вимірюється від центру відбитка, e ≈ a / 10 - глибина поверхневого шару, P - навантаження на индентор) (а); розподіл розтягуючих тангенціальних напружень поза відбитком (HM - твердість за Мейером, σ_f - контактна міцність на розтяг) (б) [109].

Характерна для даної кераміки величина - напруга на розтяг в вершинах поверхневих радиальних тріщин (рис. 2.3), відповідно до [87], визначається як контактна міцність на розтяг за формулами

$$s_f = b\Gamma\left(\frac{m}{m-1}\right), \quad b = \left(\frac{\sqrt{3}e^3(m-1)s_0^m}{pHMa^2}\right)^{1/(m-1)}, \quad e = \frac{a}{10} \qquad (2.4)$$

де Γ - гама-функція, σ_0, m - параметри статистичного розподілу Вейбула.

За методикою [87], параметри статистичного розподілу m, σ_0 можна отримати за допомогою побудови графіків для масивів даних контактної міцності в координатах lnln $(1-F)^{-1}$-lnσ. Цим практично визначається

експериментальна ймовірність руйнування $P_i = \frac{(i - 0.5)}{N}$ для кожного послідовного значення $(\sigma_f)_i$, яке збільшується (N - число виміряних значень контактної міцності) і будується графік lnln (l-Pi $^{-1}$-lnσ_f).

Визначення контактної міцності на стиск Y ґрунтується на даних твердості та розмірі зони радиального розтріскування при індентуванні при високих навантаженнях, а також відомих пружних характеристиках (E і ν) матеріалу.

Використовуються такі формули для визначення Y_s для матеріалів з початковою пористістю q_0 [85]:

$$Y_S = \frac{HM}{C};\ C = \frac{2(1-q^*)^{3/2}}{3\sqrt{q^*}};\ q^* = 1-(1-q_0)\exp(-e_c);\ e_c = \frac{HM}{E}\left[1-(1-n)\sqrt{\frac{2s_f}{HM}}\right], \quad (2.5)$$

$$e_k = -\frac{\cot b}{2} + \frac{3}{2}\frac{HM}{E}\left[2-(1-n)\sqrt{\frac{2s_f}{HM}}\right] + \frac{8(1-n_i^2)HM}{pE_i};\quad q_k = \frac{e_k - e_{ks} + q^*}{1+e_k},$$

$$e_{ks} = -3HM(1-2n)/E;\ q^* \approx q_0 + q_c;\ p = HM(1-q_k);\ t = \sqrt{3/2}\,q_k HM,$$

де $HM = P/(pa^2)$ - твердість за Мейером; q_c - пористість при r = a + 0, введена радиальними тріщинами; q_k - середня пористість в ядрі, r ≤ a; e_k - середня об'ємна деформація в ядрі, r ≤ a; e_c – об'ємна деформація при r = a + 0; e_{ks} – середня об'ємна деформація твердої фази ядра; E_i, n_i - пружні константи індентора; p – середній тиск в ядрі; t - середня інтенсивність зсувних напружень в ядрі. Формули (2.4) отримані для випадку, коли на поверхні зразка ядро співпадає з областю контакту та засновані на вирішенні крайової задачі про розширення сферичної порожнини в крихкому матеріалі. Випадки, коли це не відбувається, розглянуті в [85].

Значення Y визначаються, в основному, значенням HM, співвідношенням HM / E і відносно слабко залежать від контактної міцності на розтяг σ_f. Також

для Y (як і для твердості) характерний масштабний фактор, який необхідно враховувати при порівнянні міцності матеріалів. Збільшення пористості призводить до монотонного зменшення Y, і якісно повторює поведінку НМ.

Зернограничная міцність S визначається з умови досягнення в мікрооб'ємах граничних напружень необхідних для утворення мікротріщин, які нами зв'язуються з руйнуванням розглянутої кераміки по межах зерен (зернограничною міцністю).

Для крихких матеріалів характерні значні відмінності міцності на стиск і розтяг. Такий аналіз виконано в [89] з використанням уявлень про мікроструктурний критерій крихкого руйнування. Відповідно до [89] руйнування розглядається як процес накопичення пошкоджень (мікротріщин), які утворюються за умови, що в мікрообсязі матеріалу напруги II роду (σ_{11}) є розтягуючими і більшими від деякої критичної величини S (середній опір часток мікроструктури крихкому руйнуванню). Авторами [89] отримано співвідношення, яке визначає параметр S через значення σ_f і Y:

$$S = \frac{Y > s_f}{Y - s_f} \qquad \text{або} \quad \frac{1}{S} = \frac{1}{s_f} - \frac{1}{Y}, \quad S > s_f. \tag{2.6}$$

Величини $\frac{1}{s_f}$, $\frac{1}{Y}$, $\frac{1}{S}$ характеризують відповідно руйнування матеріалу при розтязі, стисканні та в мікрооб'ємі.

У загальному випадку руйнування може мати місце, як по зернам, так і по їх границям. Типи руйнування (по зернам, по границям зерен або по тим і іншим) встановлюються експериментально за результатами фрактографічних досліджень.

Збільшення параметра S, яке має місце при близьких значеннях σ_f і Y (низьке співвідношення Y/σ_f) відповідає збільшенню міцності елементів мікроструктури (зерен фаз або границь їх розподілу) і зниження ушкодження композиційних керамічних матеріалів.

В роботі проведено визначення зернограничної міцності з використанням контактних міцностей на розтяг і стиск, які визначаються індентуванням.

Робота проникнення та її складові

Якщо твердість розглядати як питому роботу проникнення (віднесену до одиниці обсягу проникнення), то вона має вигляд [85]

$$HM = HM_e + HM_f + HM_c, \qquad (2.7)$$

де компоненти HM_e, HM_f, HM_c визначають роботи, що припадають на одиницю обсягу проникнення та витрачені відповідно на пружне деформування, руйнування та компактування зруйнованого матеріалу. Формули для цих компонент дані в [85].

Індентори різної геометрії

Наведені результати представлені для випадку проникнення конуса з кутом при вершині. Перехід від пірамідальних або сферичних інденторів до еквівалентного коничному (і навпаки) може бути виконаний з використанням умови рівності площини проекцій відбитків, що залишають різні індентори при однаковому обсязі проникнення (однаковій глибині проникнення для пірамідальних і конічних інденторів). Ця умова призводить до наступного співвідношення між твердістю та кутами загострення еквівалентних конічних, пірамідальних (трьох- і чотиригранних) і сферичних інденторів:

$$HM = HV = HB, \quad \cot\gamma = \frac{\sqrt{p}}{2}\cot\gamma_V = \sqrt[4]{\frac{p^2}{27}}\cot\gamma_B = \frac{3}{4}\frac{a}{R}$$

де γ, γ_v, γ_B – кути загострення інденторів: конічних, чотиригранних (наприклад, Вікерса, $\gamma_v = 68^0$) і тригранних (наприклад, Берковича, $\gamma_B = 65^0$) відповідно; a/R – відношення радіуса відбитка до радіусу сферичного індентора; HV, HB - твердості за Вікерсом і Берковичем, відповідно.

Через відмінності в пружно-деформованому стані матеріалу в стандартних випробуваннях міцності та при контактному навантаженні, а також в умовах формування тріщин і самих процесів руйнування, введені характеристики відрізняються за величиною від відомих (міцність кераміки на розтяг і стиск), але знаходяться по відношенню один до одного в певних співвідношеннях.

Вимірювання тріщиностійкості

Для визначення тріщиностійкості композиційних керамічних матеріалів, які досліджувались в даній роботі, найбільш простим і експресним методом вимірювань виявився IF-метод (indentation fracture). Для розрахунку тріщиностійкості за цим методом враховується довжина радиальних тріщин, які утворюються в кутах відбитка від індентора [110]. За допомогою даного методу можна отримати велику кількість експериментальних даних. Поряд з цим, даний метод має недолік, який виражається в залежності отриманих значень K_{1c}, в першу чергу, від якості обробки поверхні зразка та від навантаження на індентор. Зокрема це має місце при використанні, в тому числі і в цій роботі, відомих співвідношень [111]:

$$K_{1c} = 0{,}035 H \sqrt{a} \left(\frac{\varphi E}{H}\right)^{0,4} \left(\frac{l}{a}\right)^{-0,5}, \quad для \quad 0{,}25 \le \frac{c}{a} \le 2 \qquad (2.8)$$

$$K_{1c} = 0{,}129 H \sqrt{a} \left(\frac{\varphi E}{H}\right)^{0,4} \left(\frac{c}{a}\right)^{-1,5}, \quad для \quad \frac{c}{a} > 2...2{,}5$$

де H – твердість за Вікерсом, ГПа; a – половина діагоналі відбитка, мкм; φ – коефіцієнт пропорційності ($H=\Phi s_т$); E – модуль Юнга, ГПа; l – довжина тріщини, яка вираховується від кута відбитка в мкм; c – довжина тріщини, яка вираховується від центра відбитка в мкм.

Ці формули, найбільш часто використовуються в численних дослідженнях, і зазвичай дають дещо завищені значення тріщиностійкості в порівнянні з випробуваннями на згин зразків з надрізом (метод SENVB).

У даній роботі тріщиностійкість методом індентування (IF-indentation fracture) вимірювали також відповідно до методики [88], де враховується контактна міцність. Ця методика фактично зводиться до співвідношення Лоуна [114]:

$$K_{1C} = \mathrm{b}\,\frac{P}{c_S^{3/2}}, \tag{2.9}$$

де множник β визначається аналітично (деталі див. у [88]). Метод дозволив отримати значення тріщиностійкості, які не залежать від навантаження на індентор і близькі за величиною до значень, одержуваних методом SENVB, проте менші, у порівнянні з іншими методами IF, наприклад [106].

Методи визначення характеристик міцності властивостей кераміки при локальному навантаженні вимагають попереднього вимірювання пружних характеристик кераміки.

Визначення **пружних властивостей** (модулі Юнга, зсуву, всебічного стиску, і коефіцієнт Пуасона) керамічних композитів виконанао згідно з методикою [113, 114], яка розроблена в ІМФ НАН України О.І. Запорожцем.

Розрахунок пружних характеристик проводиться за такими формулами:

$$G = \mathrm{r}\ V_{toc}^2,\ E = AG \tag{2.10}$$

$$A = \frac{\left(3a^2 - 4\right)}{\left(a^2 - 1\right)}\ \mathrm{i}\ a = \frac{V_{lcp}}{V_{toc}}$$

$$B = \frac{AG}{3(3 - A)},\ \mathrm{n} = \frac{E}{2G - 1} = \frac{\left(a^2 - 2\right)}{2\left(a^2 - 1\right)}$$

де ρ – щільність зразка композиту, кг/м^3 (похибка вимірювань 10^{-4} при масі зразків 10г); V_{lcp} і V_{toc} - середні значення поздовжньої та поперечної швидкостей ультразвукових коливань, м/с; G - модуль зсуву, Па; B - модуль всебічного стиску, Па; ν - коефіцієнт Пуасона).

2.4. Вимірювання міцності на згин

Відповідно [115], величина межі міцності на згин розраховується за формулами:

$$s_{зг} = \frac{M}{W}, \text{ де } M = \frac{Pl}{4}, \; W = \frac{bh^2}{6}. \text{ Отже}$$

$$s_{зг} = \frac{3Pl}{2bh^2} \qquad (2.11)$$

де M – максимальний момент згину, W - момент опору, P - навантаження при руйнуванні, Н; l - відстань між зовнішніми опорами системи навантаження, мм; b - ширина зразка, мм; h - висота зразка, мм.

У даній роботі для визначення міцності на згин використовувався метод трьохточкового згину. Міцність матеріалів визначалася на універсальній машині для механічних випробувань типу 1231-У10 (виробництва НІКІМП м. Москва). Виміри проводилися при кімнатній температурі зі швидкістю переміщення активної опори 6 мм/хв. Розмір зразків для випробувань склав 3,5х5,0х35 мм.

РОЗДІЛ 3
РЕНТГЕНОГРАФІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ДИНАМІЧНИХ ЗМІЩЕНЬ АТОМІВ АЛЮМІНІЮ В ОДНОФАЗНОМУ СТАНІ В ЕВТЕКТИЧНОМУ СПЛАВІ Al - Si

Найважливіша проблема фізики міцності може бути зведена до задачі оптимізації процесу спікання з отриманням матеріалу не тільки з заданим комплексом фізико-механічних та службових властивостей, але і отриманого при мінімальній собівартості виробництва. Тому дослідження в області фізики спікання з мінімізацією температур спікання є актуальними. Особливо важливою ця проблема є для спікання тугоплавких сполук, для яких часто потрібні температури спікання вище 2000^{o}C

Як випливає з результатів робіт [68, 71] для активації спікання тугоплавких сполук ефективними виявляються добавки, що утворюють евтектичні системи та забезпечують ущільнення в режимі рідкофазного спікання, який широко використовується при отриманні оксидної кераміки. Дослідження процесів спікання боридів, що є основою нового класу матеріалів - ультрависокотемпературної кераміки, показали ефективність таких домішок і при реалізації режимів твердофазного спікання [65]. Активація спікання передбачає підвищену дифузійну рухливість атомів в зернограничних областях компонентів евтектичних систем. Розгляд природи такої активації може бути виконано з використанням різних підходів і рішення цього питання по-суті пов’язане з розумінням природи (мікроскопічного механізму) евтектичного або контактного плавлення, що обговорюється в науковій літературі більше 60 років [116, 117]. Останнім часом виявлено утворення дифузійних зон по межах евтектичних компонентів, які контактують навіть в тих випадках, коли на діаграмах стану відсутні області взаємної розчинності [12, 13]. Показано також, що поведінка матеріалу дифузійної зони визначає багато особливостей евтектичних систем. Зокрема плавлення матеріалу при евтектичній температурі починається та розвивається саме в межах дифузійної зони [9, 12].

Мікроскопічний механізм природи підвищеної дифузійної рухливості і активації спікання можна розглянути на основі припущення про більш високі амплітуди коливань атомів в області границь зерен евтектики. Це явище має призводити до підвищення дифузійної активності атомів в межах цих дифузійних зон. Аналізу динамічних теплових зміщень атомів методами рентгенівської дифракції в одній з фаз (Al) модельної евтектичної системи Al-Si в порівнянні з такими в чистому однофазном полікристалі Al і присвячений цей розділ роботи. З метою збільшення площі міжфазних границь були виготовлені зразки шаруватої структури з товщиною послідовних шарів компонентів евтектики порядку десятків нанометрів. Утворення дифузійних зон по межах компонентів означає, що шари алюмінію в контакті з кремнієм будуть модифіковані і фактично на наношаровому матеріалі будуть вивчені ефективні теплові характеристики (температура Дебая, теплові зміщення атомів) алюмінію з урахуванням дифузійних зон евтектичного сплаву.

3.1. Експериментальне дослідження теплових характеристик модельної системи Al - Si

Вплив температури на величину теплового множника M інтенсивності I рентгенівських ліній визначали за формулою

$$\frac{I_T}{I_{0K}} = \exp(-2M) \qquad (3.1)$$

Значення M визначається виразами [102]:

$$M = \left(\frac{8p^2}{3}\right)\overline{U^2}\left(\frac{\sin q}{l}\right)^2 \qquad (3.2)$$

для незалежних один від одного ізотропних коливань атомів, що мають однакову енергію і

$$M = \frac{6\pi^2}{mk\theta}\left[\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4}\right]\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2 \qquad (3.3)$$

для розсіювання на суперпозиції пружних хвиль, що поширюються в кристалі з примітивною решіткою. У співвідношеннях (3.2) і (3.3) використані наступні позначки:

$\overline{U^2}$ - середньоквадратичні динамічні зміщення атомів, θ - кут дифракції, λ - довжина хвилі рентгенівського випромінювання, Φ (x) / x - функція Дебая, x = θ/T, $\theta_Д$ - характеристична температура Дебая, h - постійна Планка, k - постійна Больтцмана, *m* -маса атома.

Характеристична температура Дебая, визначається за формулою $\theta = \frac{h\nu_0}{k}$, де ν_0 - гранична частота теплових коливань атомів. Температура Дебая виявляється чутливою до змін в спектрі коливань і залежить від температури, а також від методів вимірювання (за визначенням рентгенівських характеристик, теплових або механічних властивостей). У даній роботі для алюмінію приймається величина θ = 385 К (112ºС) = const [118].

В цілому, величина М збільшується з температурою, але складним чином залежить від неї. Перетворюючи (3.3) до вигляду

$$M = \frac{6\pi^2}{mk\theta^2}T\left[\Phi(x) + \frac{x}{4}\right]\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2 \qquad (3.4)$$

і прирівнюючи (3.2) і (3.3), отримаємо для області високих температур (Т > Ѳ), величину середньоквадратичних динамічних зміщень атома, які лінійно залежать від температури (величина в квадратних дужках ~ 1)

$$\overline{U^2} = \frac{9\pi^2 h^2}{4mk\theta_Д^2} T . \qquad (3.5)$$

У даній роботі [101] для визначення температурної залежності $\overline{U^2}$ використовували відношення інтенсивностей характерних рефлексів алюмінію при різних кутах дифракції. Це дозволяє частково мінімізувати або виключити експериментальні помилки або помилки, пов'язані з фізичним станом зразка. Зокрема, ефекти текстури, утворення других метастабільних фаз і ін. виключаються при використанні кратних відображень, наприклад (111) і (222) [119].

Характеристики теплових коливань при даній температурі T визначаються зі співвідношення:

$$\gamma_T = \frac{I_T^{111}}{I_T^{222}} = \frac{I_0^{111} e^{-2M_T^{111}}}{I_0^{222} e^{-2M_T^{222}}} = A \frac{e^{-2M_T^{111}}}{e^{-2M_T^{222}}} \qquad (3.6)$$

Величина A об'єднує множники рефлексів, які використовували, та які не залежать від температури та розраховуються за допомогою співвідношення:

$$A = \frac{I_0^{111}}{I_0^{222}} = \frac{|F_{111}|^2}{|F_{222}|^2} \frac{\left(\frac{1+\cos^2 2\alpha \times \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta \times \sin\theta}\right)_{111}}{\left(\frac{1+\cos^2 2\alpha \times \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta \times \sin\theta}\right)_{222}} \qquad (3.7)$$

де α-брегівський кут монохроматора.

Структурні фактор для даної ГЦК ґратки можна вважати однаковими для обох рефлексів ($F_{111} = F_{222} = 4f$, де f - атомний фактор розсіяння).

Після заміни в (3.5) значень M з (3.2), виконуючи логарифмування та прості перетворення отримуємо нормоване на період решітки a алюмінію значення динамічних зміщень $\overline{U_T}$ при даній температурі.

$$\frac{\sqrt{\overline{U_T}}}{a} = \sqrt{\frac{\ln g_T - \ln A}{6p^2}}. \qquad (3.7)$$

Цей вираз можна використовувати для визначення амплітуди коливань, проте він вимагає розрахунку величини A, що може бути пов'язано зі значними помилками.

Для області високих температур T > Θ співвідношення (3.7), враховуючи (3.4), можна переписати у вигляді

$$\ln g_T = \ln A + \frac{B}{q^2} T \qquad (3.8)$$

яке по нахилу графіка $\ln\gamma_T(T)$ дозволяє визначити $\Theta_Д$ і потім по (3.4) знайти значення теплових зміщень U_T. При цьому передбачається, що визначення $\Theta_Д$ виконується для інтервалу температур, в якому значення A можна прийняти постійним.

У таблиці 3.1 наведені інтегральні інтенсивності рефлексів (111) і (222), отримані в досліджуваному інтервалі температур для алюмінію в складі шаруватого зразка з періодом 45 нм і монофазного еталона. Виявлено, що в процесі фактичного відпалу при високотемпературних рентгенівських зйомках в шаруватому зразку розвивалася текстура, яка веде до відхилень від монотонного падіння інтенсивності рефлексів з формуванням максимуму інтенсивності при температурі близько 630 К (357ºС).

Для однофазного алюмінію мало місце монотонне падіння інтенсивності рефлексів з температурою. З метою виключення впливу текстури на інтенсивність рефлексів відповідно до текстурної моделі Марша-Доласа [120]

були обчислені поправки з отриманням скоригованих значень інтенсивностей рефлексів алюмінію від шаруватого зразка (табл. 3.1). Як видно з таблиці, введення текстурних поправок залишило практично незмінними співвідношення інтенсивностей рефлексів (111) і (222), що свідчить про коректність методу Марша-Доласа в обговорюваному випадку.

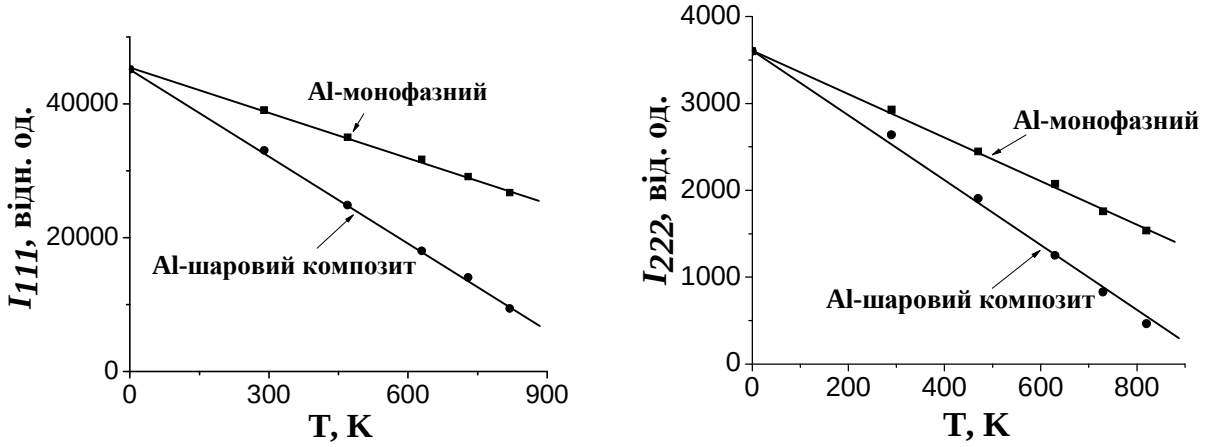
Температурні залежності інтенсивностей рефлексів еталона та шаруватого зразка (з урахуванням текстурних поправок для останнього) дані на рис. 3.1.

Таблиця 3.1 - Інтегральні інтенсивності рефлексів (111) і (222) і їх співвідношення для алюмінію в складі шаруватого композиту та монофазного зразка

Т, К	Еталон Al			Шаровий зразок Al - Si		
	I_{111}	I_{222}	γ (I_{111}/ I_{222})	I_{111}	I_{222}	γ (I_{111}/ I_{222})
290	39063	2955	13,21	45630 (33012)	3630 (2631)*	12,57 (12,54)
470	35012	2485	14,089	40036 (24867)	3067 (1905)	13,05 (13,05)
630	31700	2085	15,20	53570 (18037)	3688 (1241)	14,52 (14,53)
730	29133	1784	16,33	37223 (14025)	2255 (851)	16,50 (16,48)
830	26736	1528	17,49	31281 (9394)	1674 (503)	18,69 (18,67)

*- У дужках дані інтенсивності рефлексів і їх співвідношення після введення текстурних поправок.

Як видно з рисунка для композиційного зразка Al - Si має місце більш різке падіння інтенсивності алюмінію для обох рефлексів (111) і (222). Це прямо вказує на великі значення теплового множника алюмінію, що входить до складу евтектичної композиції.



а) б)

Рисунок 3.1 - Температурні залежності інтенсивностей рефлексів (111) і (222) алюмінію в однофазному та композиційному зразках.

Формально, зниження інтенсивності рефлексів (але не відношення інтенсивностей рефлексів) досліджуваного шаруватого зразка може також визначатися фактичним зменшенням об’єму відбиття через формування дифузійних зон і утворенням в них нових метастабільних фаз [12, 13].

Для з’ясування особливостей структури наношарових композицій в роботі [101] була досліджена мікроструктура поперечного перерізу багатошарових зразків методами трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ). Зразки для ТЕМ отримували шляхом механічного потоншення фольг з послідуючим іонним травленням. На рис. 3.2 представлена мікроструктура багатошарової фольги з періодом чергування шарів 640 нм в початковому стані (а, б) і після нагрівання до температури 518 К (245ºС) (в, г). Видно, що в початковому стані мікроструктура фольги являє собою чергування шарів алюмінію і кремнію, для яких характерний чіткий поділ елементів на границі їх розділу.

Після нагріву фольги до температури 518 К (245ºС) її мікроструктура має такі ж характерні особливості - послідовне чергування шарів. Однак поблизу границь розділу між елементами спостерігається дифузійна зона при переході

від одного елемента до іншого (рис. 3.2 в, г) товщиною до 100 нм. Це означає, що в зразку, який досліджували рентгенографічно, з періодом чергування шарів 45 нм при більш високих температурах дифракційна картина від шарів алюмінію формується матеріалом дифузійної зони.

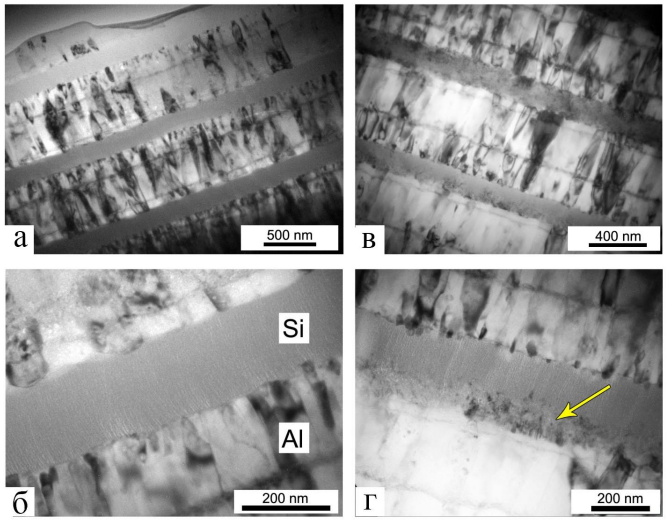


Рисунок 3.2 - Світлопольні зображення мікроструктури поперечного перерізу багатошарової фольги Al - Si в початковому стані (а, б) та після її нагрівання до 518 К (245ºС) (в, г). Стрілкою позначена дифузійна зона, яка утворюється між шарами алюмінію та кремнію після нагрівання фольги до 518 К (245ºС).

На дифрактограмах шаруватих зразків в початковому стані присутні тільки лінії алюмінію і кремнію, але після високотемпературного відпалу (в процесі високотемпературної дифрактометрії), поряд з рефлексами алюмінію і кремнію, з’являються додаткові піки, які пов’язані з виділенням нової фази (рис. 3.3). Ці додаткові лінії ідентифіковані як рефлекси апроксимантної кубічної фази типу α- (AlMnSi) з періодом а = 1,2614 нм [121]. Її виявлення свідчить про існування в шарах алюмінію в досліджуваному зразку відповідної квазікристалічної складової, з присутністю якої пов’язані прошарки темного кольору в межах шарів алюмінію (рис. 3.2). Це вказує на очистку первинного

твердого розчину Al (Mn) з виділенням зазначеної квазікристалічної фази при його розпаді.

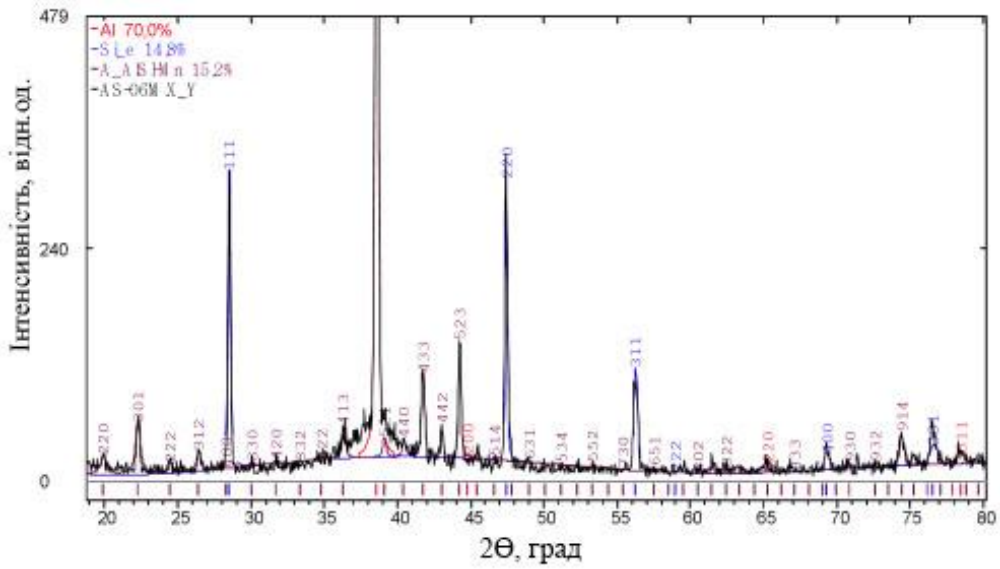


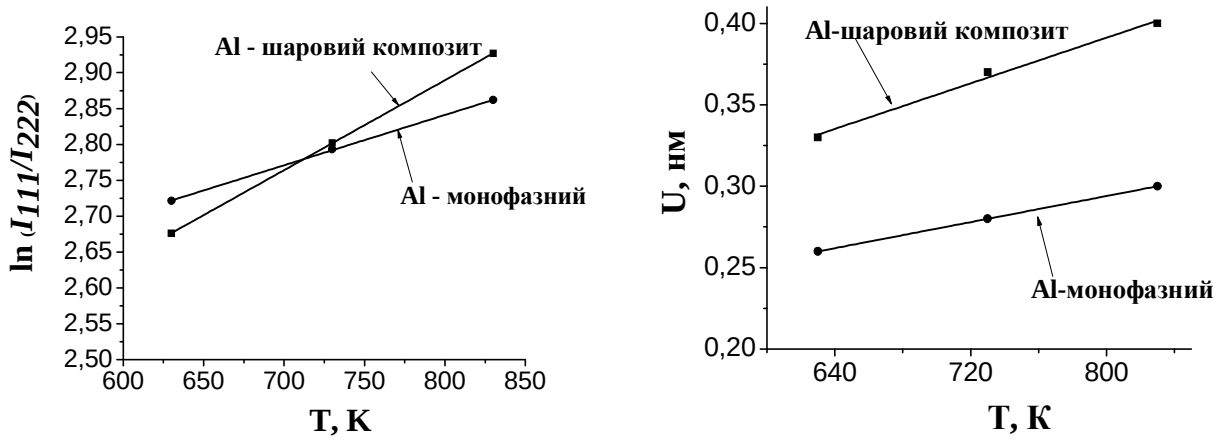
Рисунок 3.3 - Повнопрофільний аналіз дифракційної картини зразка Al-Si після високотемпературної рентгенівської зйомки в інтервалі температур 290 - 830 К (17 - 557ºС).

Періоди ґратки алюмінію в шаруватому зразку виявляються рівні 0,4043 нм і 0,4118 нм для кімнатної температури і 830 К (557ºС) відповідно. Відносна зміна, яка спостерігається, $\Delta a/a = 1{,}85*10^{-2}$ незначно відрізняється від зміни періоду решітки за рахунок теплового розширення (~ $1{,}5*10^{-2}$ при Т ~ 500°С і коефіцієнті теплового розширення алюмінію $\alpha \sim 30*10^{-6}$).

Виявлені відмінності $\Delta a/a$ обумовлені ефектом релаксації внутрішніх напружень в шаруватій системі при нагріві (на що вказує знак відмінності $\Delta a/a_{вим} - \Delta a/a_{\alpha} > 0$), а також можливим утворенням нового твердого розчину на основі алюмінію з розчиненим у ньому кремнієм (що призводить до зменшення періоду ґратки).

Оскільки в подальшому аналізі теплового множника реальних прошарків алюмінію, як компонента евтектичної системи, використовуються не виміряні інтенсивності рефлексів алюмінію, а співвідношення інтенсивностей рефлексів,

то цим фактично виключаються ефекти, пов'язані з вищевказаними особливостями структурного стану алюмінію. Залежності для рефлексів алюмінію в складі досліджуваних шаруватих евтектичних композитів і в однофазному еталонному зразку для області високих температур $T > \Theta_Д$ наведені на рис. 3.4 а.



а) б)

Рисунок 3.4 - Залежності логарифму відношення інтенсивностей від температури (lnγ (T)) для алюмінію в складі шаруватого зразка та однофазного еталона (а) і середніх теплових зміщень (U) атомів алюмінію в монофазному та шаруватому зразку Al - Si у високотемпературному інтервалі (б).

Для високотемпературного інтервалу 630 - 830К (357 - 557ºС) нахили кривих ln γ (T) для зразка та еталона виявляються відповідно рівні $1{,}25*10^{-3}$ і $7{,}015*10^{-4}$. Використовуючи відоме значення температури Дебая для монофазного алюмінію (385 К (112ºС)) на основі формули (3.8) отримуємо температуру Дебая для алюмінію в складі евтектичного наношарового композиту рівну 288 К (15ºС), тобто на 25% нижчу, ніж у еталонного однофазного алюмінію. В силу співвідношення (3.4) це означає, що в зазначеному температурному інтервалі середні теплові динамічні зміщення атомів алюмінію в шаруватому евтектичному зразку (фактично в дифузійній

зоні на основі алюмінію) виявляються на 25% вищими в порівнянні з такими у алюмінію в однофазному стані. Результати розрахунку динамічних зміщень U для області високих температур (аж до предплавильних для шаруватого зразка) за допомогою співвідношення (3.4) з використанням отриманого значення $\Theta_д$ наведені на рис. 3.4б.

Наведені вище дані відносяться до середніх за обсягом значень динамічних зміщень. Оскільки динамічні зміщення характеризуються функціями розподілу з параметрами, залежними від відстані до міжфазних границь, то можна вважати, що поблизу цих границь амплітуди коливань досягають ще більших значень.

Висновки до 3 розділу

1. Активація твердофазного спікання в евтектичних системах на основі досліджуваних тугоплавких сполук зумовлена формуванням в області границь дифузійних зон з підвищеними характеристиками дифузії та фазовими перетвореннями.

2. Показано, що теплові характеристики кристалів (температура Дебая та величина динамічних теплових зміщень атомів) в значній мірі залежать від структурного стану матеріалу. При високих температурах в дифузійних зонах поблизу міжфазних границь теплові характеристики компонентів виявляються суттєво відмінними від таких в однофазному стані, і має місце суттєве ослаблення 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 стимулювати збільшення швидкостей ряду високотемпературних процесів (спікання порошків, повзучість і ін.).

РОЗДІЛ 4
УЛЬТРАВИСОКОТЕМПЕРАТУРНА КЕРАМІКА НА ОСНОВІ БОРИДІВ ЦИРКОНІЮ ТА ГАФНІЮ З ДОБАВКАМИ, ЯКІ АКТИВУЮТЬ СПІКАННЯ

Бориди цирконію та гафнію є одними з найбільш перспективних тугоплавких сполук для отримання ультрависокотемпературної кераміки з широкими областями застосування. Однак наслідком високих температур плавлення зазначених боридов є низька дифузійна рухливість атомів в кристалічній ґратці [14]. Тому спікання таких сполук, навіть до пористості 10 - 15%, вимагає високих температур (2200 - 2400^{o}C), які межують з можливостями пічного обладнання та оснащення. А це призводить до значних труднощів при виготовленні конкретних виробів. Тому пошук варіантів активації процесів спікання в даному випадку є досить актуальним. Відомі роботи, наприклад [65 – 67, 122], в яких для спікання бориду цирконію запропонований цілий спектр добавок (вуглець, бор, нітриди кремнію та алюмінію, карбіду бору, кремнію, титану та вольфраму, силіциди цирконію, молібдену та вольфраму та інші). Ці добавки дозволили виконувати спікання до практично щільних станів при температурах порядку 1900^{o}C. Однак, пошук варіантів активації процесів спікання залишається актуальним у зв’язку з питаннями структуроутворення та формування комплексу властивостей кераміки, таких як міцність в широкому інтервалі температур, опір корозії та окисленню та ін. В цій роботі ми виходимо з положення, що в евтектичних системах має місце активація спікання не тільки за рахунок традиційного переходу до рідкофазного режиму спікання при температурах спікання, які перевищують температуру евтектичного плавлення, але і в режимі твердофазного спікання при температурі спікання нижче температури евтектичного плавлення. Механізм активації твердофазного спікання тугоплавких сполук може бути пов’язаний з природою евтектичних взаємодій, яка, як показано в розділі 3, безпосередньо може визначатися підвищеною амплітудою коливань атомів поблизу границь розподілу і, як наслідок, підвищеною дифузійною активністю. Тому в даній роботі з метою

отримання більш щільних безпористих матеріалів гаряче пресування було виконано в режимі активованого спікання, яке забезпечувалося добавками других тугоплавких сполук. Введення цих добавок дозволяло перейти до евтектичних систем, які нас цікавлять.

У даній роботі використовуються методики індентування крихких матеріалів з визначенням комплексу механічних характеристик, які в зіставленні зі структурними параметрами кераміки дозволяють виконати аналіз структурної чутливості міцності та службових властивостей.

В цілому розділ присвячений дослідженню процесів формування структури та механічних властивостей кераміки на основі бориду цирконію при введенні в матеріал вищевказаних добавок, які активують спікання.

4.1 Технологія отримання і методи дослідження керамічних матеріалів

Для досліджень використовували вихідні грубозернисті порошки боридів цирконію, гафнію та порошки добавок, які активують спікання виробництва Донецького заводу хімічних реактивів (ДЗХР) і ІПМ (див. табл. 2.1). Порошки ДЗХР в початковому стані мали розмір зерна 7,7 мкм при вмісті домішок вуглецю та кисню 0,1 і 2,0% по масі відповідно. В грубозернистих порошках ІПМ з розміром часток 14 мкм вміст вуглецю склав 1,2% по масі при зниженому вмісті кисню - 0,8% по масі. Також були використані порошки боридів цирконію двох типів: 1) порошки фірми Enomaterial (Китай) - середній розмір зерна 1 мкм, сума вмісту домішок 0,5%; 2) порошки фірми JNM (Японія) - середній розмір зерна 2,5 мкм, сума домішок 2% при вмісті C $\leq$0,50 і O$\leq$1,50.

Гаряче пресування дибориду цирконію при температурі ізотермічної витримки 2100^{o}C і тиску 30 МПа призводить до отримання кераміки з рівнем пористості більше 10%. На даному етапі однією з добавок є борид вольфраму. З діаграм стану HfB_2-W_2B_5 і ZrB_2-W_2B_5 (рис. 1.4) видно, що температури евтектичного плавлення відносно низькі (2310^{o} і 2230^{o}C, відповідно), що дозволяє розраховувати на активацію твердофазного спікання зазначених

боридов з утворенням безпористих матеріалів при температурі гарячого пресування порядку 1800^{o} С.

Дослідження проводилися для відпрацювання технологічних режимів отримання керамічних матеріалів на основі боридів цирконію (гафнію) з різним вмістом активаторів спікання (W_2B_5, WSi_2, $ZrSi_2$). Склад шихти і умови пресування представлені в таблиці 4.1.

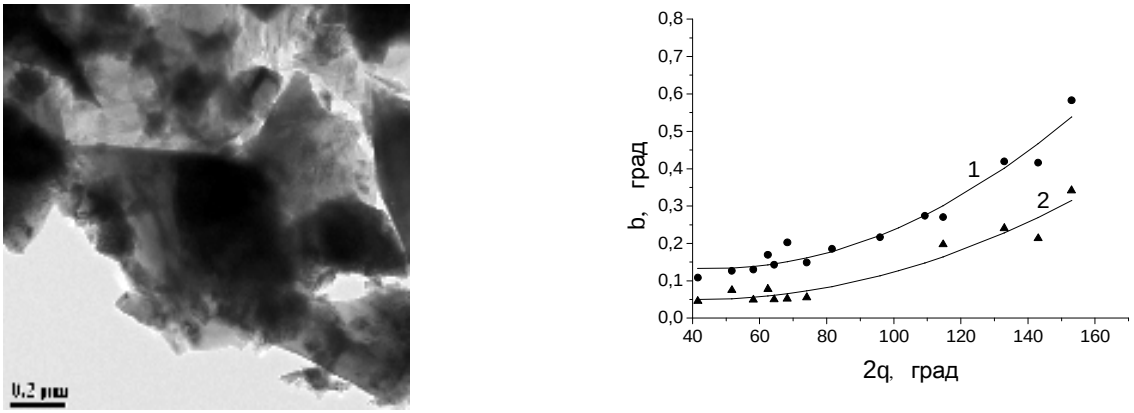
Таблиця 4.1 - Склад вихідної шихти та режими гарячого пресування керамічних матеріалів систем ZrB_2, HfB_2 з добавками W_2B_5, WSi_2, $ZrSi_2$

Маркування	Склад (% об.)					$T_{ГП}$, ^{o}C	Тривалість ізотермічної витримки, хв
	ZrB_2/ HfB_2	W_2B_5	WSi_2	$ZrSi_2$	C		
Zr-0	100	-	-	-	-	1220+-2050+	10-30
Zr-02B	98	2	-	-	-	2000	45
Zr-04B	96	4	-	-	-	1980	25
Zr-02S	98	-	2	-	-	1980	35
Zr-04BS	96	2	2	-	-	1980	45
Zr-06BS	94	4	-	2	-	1980	45
Zr-02C	98	-	-	-	2	1980	45
Hf-02S	98	-	2	-	-		
Hf-02SB	96	2	2	-	-		
Hf-0	100	-	-	-	-		
Hf-02B	98	2	-	-	-		

4.2. Структурні характеристики порошків

Рентгенівські дослідження показали, що частки порошків бориду цирконію виробництва ДЗХР, ІПМ і фірми JNM (Японія) в цілому були малодефектними, на що вказують низькі значення ширини рентгенівських дифракційних ліній з розподілом компонент $К_{α1}$ і $К_{α2}$, які збігаються з

інструментальним розширенням. Розмелювання порошків протягом 26 годин супроводжувалося незначним (приблизно 20%) розширенням дифракційних кривих. Значне фізичне розширення дифракційних кривих від порошку фірми Enomaterial (КНР) вказує на високу щільність структурних дефектів (рис. 4.1) [123].



а б

Рисунок 4.1 - Частки порошку бориду цирконію виробництва Enomaterial, ТЕМ (а) і фізичне інтегральне розширення дифракційних кривих b порошків 1 - Enomaterial і 2 - JNM (б).

Аналіз фізичного розширення кривих дає наступні значення структурних параметрів: у порошків фірми Enomaterial розмір ОКР дорівнює 0,07 мкм, тоді як у порошків JNM ця характеристика виявляються ~ 0,3 мкм при величині мікронапруг другого роду $\varepsilon_{II} \sim 2 \cdot 10^{-4}$ в обох порошках.

4.3. Структура отриманої кераміки на основі бориду цирконію

З результатів рентгенівських досліджень випливає, що процес ущільнення співвідноситься з формуванням азимутальної текстури <110> вздовж осі зразка (призматичні площі перпендикулярні прикладеному зусиллю гарячого

пресування починаючи з температур порядку 1800^{0}C). При цьому на рентгенограмах практично зникає рефлекс (001) і максимальну інтенсивність отримує відображення (110) (рис. 4.2). Якісний рентгенівський фазовий аналіз показує відсутність (з точністю до чутливості методу) будь-яких других фаз в досліджених зразках.

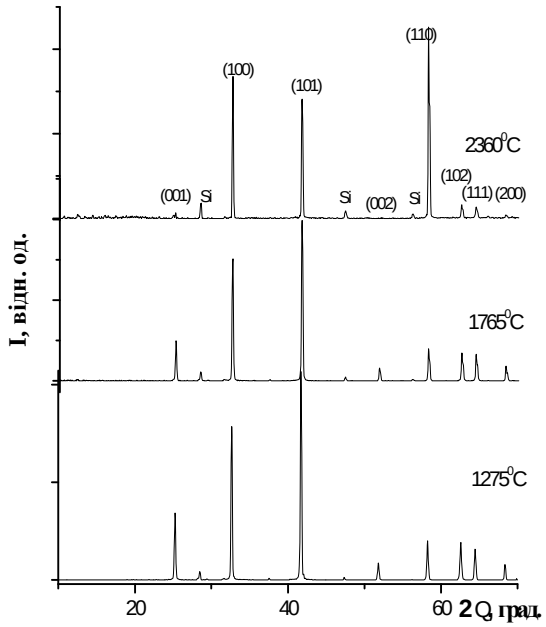
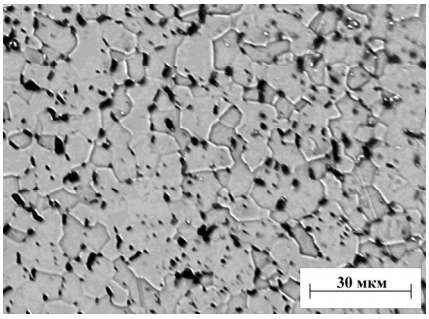


Рисунок 4.2 - Фрагменти рентгенограм дибориду цирконію після спікання при температурах 1275, 1765 і 2360^o C (Si – лінії еталону).

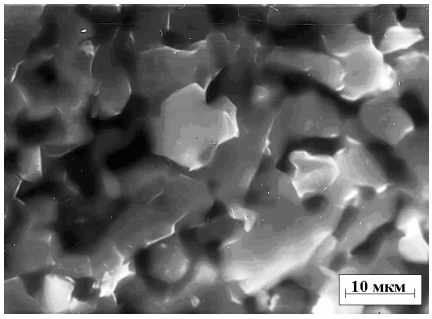
Типова структура отриманої кераміки ZrB_2 в залежності від температури гарячого пресування приведена на рис. 4.3. При температурі 2035^{o}C розмір зерен кераміки в разі використання порошку виробництва ДЗХР з розміром 3,9 мкм збільшується до 15 мкм з порами розміром до 5 мкм, які розташовані переважно по границях зерен.

Спікання порошків дибориду цирконію виробництва ДЗХР при температурі ізотермічної витримки при 2360^{o}C супроводжується значним збільшенням розміру зерен до більш ніж 50 мкм з порами округлої форми розміром до 15 мкм та з їх локалізацією як по межах, так і в об’ємах зерен. Сумарна пористість кераміки в температурному інтервалі 2000 - 2360^{o}C не

знижується з підвищенням температури гарячого пресування та залишається близько 7 - 8%, що приблизно відповідає пористості, яка визначається по гідростатичній щільності зразків.



а



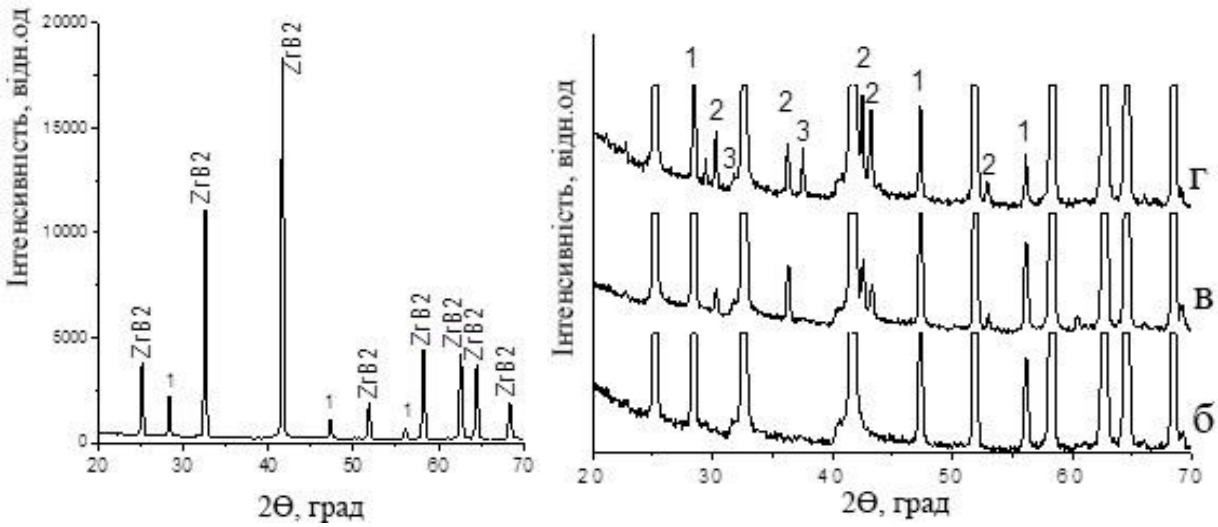
б

Рисунок 4.3 - Структура кераміки ZrB_2, вакуумне гаряче пресування (ВГП) при температурах 2035^0С (а) і 2360^0С (б).

4.4. Структура кераміки на основі бориду цирконію з добавками, які активують спікання

Дослідження виконано з використанням шихт на основі порошку виробництва ДЗХР дисперсністю 3,1 мкм.

Як показує аналіз отриманих дифрактограм (рис. 4.4а) від зразків з вищевказаними силіцидними та боридними добавками, що були отримані як в атмосфері CO-CO_2, так і вакуумі, співвідношення інтенсивностей рефлексів вказує на відсутність формування текстури, що підтверджує різницю механізму та процесів структуроутворення при спіканні дибориду цирконію без добавок - активаторів і в їх присутності. При цьому якісний рентгенівський фазовий аналіз (рис. 4.4б) показує суттєві зміни фазових складів спеченої кераміки: зміщення ліній основної фази - дибориду цирконію вказує на утворення твердих розчинів на його основі. На рентгенограмах відсутні лінії первинних компонентів (WSi_2 і W_2B_5), але з’являються лінії WB і ZrC зі зміщенням, зумовленим утворенням твердих розчинів на основі цих фаз.



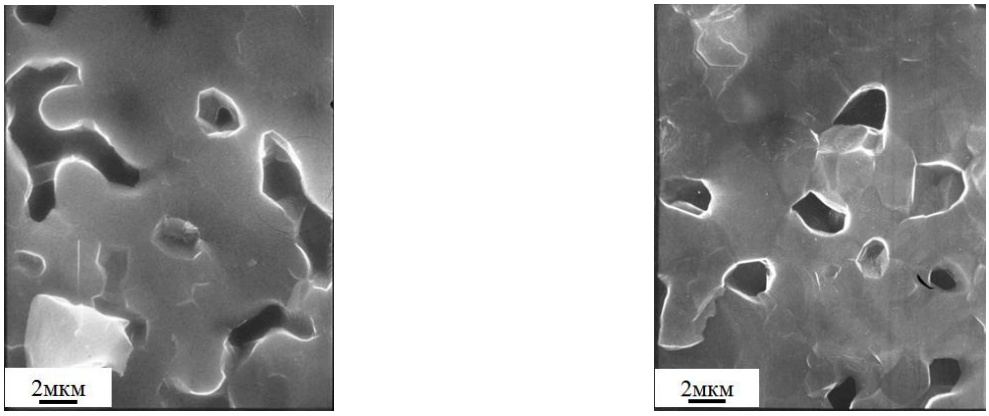
а б

Рисунок 4.4 - Рентгенограма зразків ZrB_2 - 2% (об.) WSi_2, вакуумне гаряче пресування (а) та масштабовані рентгенограми (б): вакуумне гаряче пресування - ZrB_2-2% (об.) WSi_2 (б) і ZrB_2-2% (об.) W_2B_5 (в), гаряче пресування в атмосфері CO-CO_2 - ZrB_2-4% (об.) W_2B_5 (г). Вказані мітки відображень фаз ZrB_2, еталону кремнію - (1), WB - (2) і ZrC - (3).

При достатній ізотермічній витримці проміжні фази витрачаються на утворення вторинних тугоплавких фаз (ZrB_2, ZrC і тверді розчини на їх основі, SiC). Ми вважаємо, що саме розвиток цих процесів при відносно низьких температурах 1700-1800^oC і активує спікання дибориду цирконію. Утворення WB пов’язано з відносною високотемпературною нестійкістю вихідного бориду вольфраму.

Активація спікання дибориду цирконію вуглецем відома давно і пояснювалася авторами [124] відновленням діоксиду цирконію на поверхні часток бориду цирконію з утворенням атомарного цирконію, який активує спікання. Механізм активації в цьому випадку може бути пов’язаний з фактичним переходом в мікрооб’ємах матеріалу, що спікається, до евтектичної системи ZrB_2-Zr з температурою плавлення 1680^oC.

Залежно від виду добавок характерним є присутність других фаз у вигляді прошарків і включень по межах і в потрійних стиках зерен, а також окремих зерен в матриці бориду цирконію (рис. 4.5).



а б

Рисунок 4.5 - Типова структура кераміки ZrB_2 з активуючими спікання добавками, гаряче пресування в атмосфері CO-CO_2 при температурах 1800-1900^{o}C: - 2% (об.) W_2B_5 (а); - 2% (об.) $ZrSi_2$+4% (об.) W_2B_5 (б).

В кераміці на основі бориду цирконію з вмістом добавок 2% (об.) $ZrSi_2$ + 4% (об.) W_2B_5 через відмінності КТР зернограничних фаз і матриці по межах зерен спостерігалося мікророзтріскування. Зниження температури гарячого пресування кераміки з активуючими спікання добавками до температур нижче 2000^{o}C забезпечило зниження розміру зерна до 3 - 5 мкм з розмірами зернограничних пор співрозмірними до розміру зерен кераміки.

Як видно з рис. 4.6 активуюча добавка силіциду вольфраму забезпечує отримання найбільш однорідної структури з мінімальними розмірами пор менше 5 мкм.

а б

Рисунок 4.6 – Оптична мікроскопія поверхні кераміки ZrB_2, вакуумне гаряче пресування з активуючими спікання добавками: 2% (об.) WSi_2 (а); 2% (об.) $ZrSi_2$ + 4% (об.) W_2B_5 (б).

4.5. Механічні властивості дибориду цирконію

У зв’язку з малим розміром зразків, які отримували вакуумним гарячим пресуванням, механічні характеристики (твердість, тріщиностійкість, контактну міцність на розтяг і стиск, а також зернограничну міцність) визначали методом індентування відповідно до методик, які представлені в [85, 87, 89, 106]. На зразках, отриманих гарячим пресуванням на обладнанні СПД-120, додатково вимірювали міцність при трьохточковому згині з базою 30 мм.

Зразки бориду цирконію, гарячепресовані в вакуумі без активуючих спікання добавок, мали пористість близько 5 - 6%. У разі кераміки з добавками, які активують спікання, досліджували зразки з вищевказаною пористістю, отримані при температурі ~ 1850^{o}C (гаряче пресування в атмосфері CO-CO_2) і практично безпористі зразки при вакуумному гарячому пресуванні ($T_{ГП}$ ~ 2075^{o}C).

4.5.1. Мікротвердість кераміки (навантаження на індентор P=2H)

Розмір відбитків при вимірах мікротвердості складав близько 15-20 мкм, що близько до розміру зерна кераміки. Тому твердість, будучи інтегральною характеристикою, безпосередньо залежить від пластичних властивостей самих

зерен бориду цирконію, а також від пористості та структурного стану матеріалу в зернограничних областях.

Результати вимірювання мікротвердості ($HV_{P=2N}$) та критичної напруги зсуву s_s кераміки при використанні порошків виробництва ДЗХР, отриманих при вакуумному гарячому пресуванні в зіставленні зі зразками гарячепресованих в атмосфері $CO\text{-}CO_2$ ($T_{ГП}$ = 1850°С, r = 0,95-0,96), наведені в табл. 4.2. Для кераміки без добавок, які активують спікання, отриманих вакуумним гарячим пресуванням, твердість в залежності від пористості змінюється в межах 11 - 14,8 ГПа і вона максимальна в кераміці з розміром зерна близько 40 мкм, яка отримана при високій температурі 2350°С. Екстраполяція на нульову пористість дає значення твердості ~ 18 - 19 ГПа.

У кераміки з порошків виробництва ІПМ, що містить вуглець у вигляді добавки, яка була отримана при $T_{ГП}$ = 2035°С твердість виявляється вищою в порівнянні з керамікою без добавок і дорівнює 16,3 ГПа при пористості 6,3%.

При вакуумному гарячому пресуванні введення активуючих добавок в цілому підвищує твердість і найбільш ефективною виявляється силіциду вольфраму, введення якого дозволяє отримати найбільш тверду кераміку (HV до 18,5 ГПа) при пористості ~ 1% і з мінімальним розміром самих пір (див. рис. 4.7), тобто значення твердості безпористого бориду цирконію. Домішки вуглецю при цьому забезпечують твердість 13-14 ГПа при тому ж рівні пористості. Однак, збільшення сумарної кількості доміок до 6% супроводжується падінням твердості.

При гарячому пресуванні без захисної атмосфери найбільші значення твердості фіксуються у кераміки з добавкою 2% бориду вольфраму, підвищення його вмісту до 4% і перехід до комбінованих добавок супроводжується різким падінням мікротвердості. Таким чином, середовище гарячого пресування є важливим фактором для формування властивостей: у порівнянні з керамікою без домішок в кераміці, що містить добавки активаторів спікання твердість істотно збільшується для зразків, отриманих вакуумним гарячим пресуванням, і

вона падає в разі гарячого пресування без захисної атмосфери до значень менших, ніж у кераміки без домішок, яка отримана в вакуумі.

Таблиця 4.2 - Мікротвердість ($HV_{P = 2N}$) і критична напруга зсуву s_s кераміки на основі бориду цирконію при використанні порошків ДЗХР, в дужках - стандартне відхилення

Кераміка	Умови гарячого пресування			
	ВГП ($T_{ГП}$=2020-2360°С)		СПД-120 ($T_{ГП}$=1850°С)	
	HV, ГПа	s_s, ГПа	HV, ГПа	s_s, ГПа
ZrB_2, $T_{ГП}$=2035-2360°С r =0,9- 0,96	11,1-14,8 (0,7)	6 – 7,8		
ZrB_2+2%W_2B_5, $T_{ГП}$=1850°С, r =0,96			15,0 (0,98)	8,2
ZrB_2+4%W_2B_5, $T_{ГП}$=1850°С, r =0,96			12,52 (0,52)	6,48
ZrB_2+2%WSi_2, $T_{ГП}$=1950°С, r =0,96 $T_{ГП}$=2075°С, r =0,99	16,3 18,5 (0,4)	8,64 11,5	12,6 (0,54)	6,5
ZrB_2+2%W_2B_5+2%WSi_2, $T_{ГП}$=2075°С , r =0,99	16,0 (0,3)	8,64	9,0 (0,43)	4,32
ZrB_2+2%W_2B_5+4%WSi_2, $T_{ГП}$=2075°С, r =0,98	15,65 (0,3)	8,6	8,52 (0,45)	4,3
ZrB_2+2%C, $T_{ГП}$=2075°С, r =0,97-0,99	13,5-14,3 (0,4)	8,2		

Критична напруга зсуву кераміки, яка розглядається в роботі, без добавок знаходиться в інтервалі 6-7,8 ГПа, при екстраполяції на нульову пористість величина s_s ~ 11,5 ГПа. При вакуумному гарячому пресуванні кераміки опір пластичній деформації залежить від кількості добавок. Він зростає до максимальних значень (11,5 ГПа) при 2% добавок силіциду вольфраму, але з сумарним збільшенням кількості добавок до 6% падає до 8,6 ГПа.

При гарячому пресуванні без захисної атмосфери критична напруга зсуву s_s падає до 4,3 ГПа при вмісті комбінованих добавок борид-силіцид до 6%. Ми вважаємо, що зміни критичної напруги зсуву, які спостерігаються, є показником стану границь зерен в матеріалах, що розглядалися. Залежно від виду добавок і середовища гарячого пресування мають місце ефекти як зміцнення (гаряче пресування в атмосфері CO-CO_2), так і знеміцнення границь (вакуумне гаряче пресування).

4.5.2. Твердість при високих навантаженнях на індентор (P=200 Н) і характеристики міцності при контактному руйнуванні

4.5.2.1. Кераміка на основі бориду цирконію

Методами індентування (P = 200Н) досліджували зразки з пористістю 4-10%, отримані в різних варіантах розмелювання порошків виробництва ДЗХР і ІПМ при температурах 2035-2360^{o}C. Типові відбитки твердості на поверхні зразків показані на рис. 4.7. У всіх випадках в області відбитка формуються системи радиальних тріщин.

Аналіз механічних характеристик кераміки показує, що її твердість і контактна міцність при стисканні безпосередньо залежать від пористості. Для порошків виробництва ДЗХР ці характеристики падають з ростом пористості (від 4 до 10,4%) від рівня $HV_{P = 200H}$ = 11,3 ГПа до 8,6 ГПа, і контактної міцності при стисканні від значень 1,39 ГПа до 0,7 ГПа. У той же час контактна міцність

при розтягуванні і мікроструктурна міцність практично не залежать від пористості (табл. 4.3).

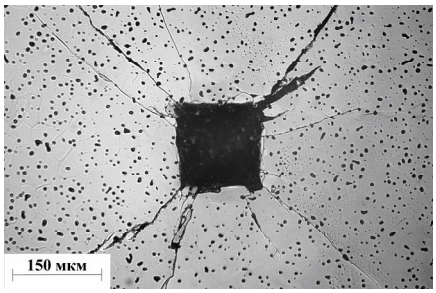


Рисунок 4.7 - Зовнішній вигляд відбитків твердості (Р = 200Н) на поверхні зразків ZrB_2 ($T_{гп}$= 2360^o С).

Таблиця 4.3 - Механічні властивості (твердість за Вікерсом HV, контактна міцність на стиск Y, контактна міцність на розтяг σ_f, зернограничная міцність S та тріщиностійкість $К_{1с}$) бориду цирконію, який отримано при вакуумному гарячому пресуванні (ВГП), Р=200Н. В дужках наведено стандартне відхилення величин

ZrB_2	HV, ГПа	Y, ГПа	σ_f, МПа	S, МПа	$К_{1с}$, МПа*м$^{1/2}$
Порошок ДЗХР, r =0,96 r =0,93 r =0,896	11,3 (0,35) 9,4 (0,6) 8,6 (0,7)	1,39 0,91 0,70	176 (10) 184 (18) 175 (12)	201 230 233	3,6 (0,9) 3,9 (1,2) 3,4 (0,4)
Порошок ІПМ, r =0,937	12,4 (0,9)	1,67	196 (19)	222	3,6 (0,7)

Як і при вимірі мікротвердості, зразки, виготовлені з порошку виробництва ІПМ, при їх пористості 6% відрізняються найвищим рівнем твердості при навантаженні 200 Н - 12,4 ГПа. Вони мають також максимальну контактну міцність при стисканні (1,67 ГПа) і розтягуванні (196 МПа), при досить високій мікроструктурній міцності S = 222 МПа. Ці високі значення механічних характеристик ми вважаємо зумовленими підвищеним вмістом

вуглецю в порошках ІПМ (в основному у вигляді карбіду бору), який не тільки активує спікання, а й сприяє формуванню міцних границь зерен, видаляючи в реакціях відновлення оксиди цирконію в зернограничних областях.

Для зразків, отриманих з порошків виробництва ДЗХР з підвищенням їх пористості контактна міцність на розтягнення становить 175-185 МПа. Тріщиностійкість кераміки змінюється в межах 3,6-3,9 МПа*м$^{1/2}$ і максимальна для зразків з пористістю 7%. Самі зміни можна порівняти зі стандартним відхиленням. Збільшення тріщиностійкості (зі зменшенням розміру області руйнування біля відбитків) при збільшенні пористості в інтервалі 4-7% може бути пов’язано з релаксацією напружень в області пор.

4.5.2.2. Кераміка на основі бориду цирконію з добавками активаторів спікання, отримана методом вакуумного гарячого пресування (ВГП)

Опрацьована кераміка на основі бориду цирконію з активаторами спікання була отримана при Т = 2075^{o}С з щільністю 0,99-1,0. При цьому, зовнішній вигляд відбитків твердості на поверхні зразків ZrB_2 (порошок ДЗХР) з добавками WSi_2, W_2B_5, отриманих гарячим пресуванням в вакуумі, якісно близький до такого на поверхні кераміки без добавок.

Порівняння з керамікою без добавок показує, що введення активаторів спікання супроводжується зменшенням розмірів відбитків (збільшенням твердості) і збільшенням відносного розміру зони радиального розтріскування, що вказує на зменшення тріщиностійкості. Дійсно, макротвердость (див. табл. 4.4) досягає значень 17,3 ГПа для зразків з добавками 2% WSi_2, що можна пов’язати з безпористим станом кераміки.

Важливим показником, що характеризує службові характеристики кераміки (зносостійкість і опір руйнуванню при ударі), є ступінь падіння її твердості зі збільшенням навантаження на індентор.

Таблиця 4.4 - Твердість (HV) (P=200H) і характеристики контактної міцності на стиск (Y) та розтяг (σ_f), тріщиностійкості (K_{1C}), зернограничної міцності (S) та модуля Вейбула (m) композитів на основі ZrB_2, які отримані методом ВГП

Кераміка	HV, ГПа	Y, ГПа	σ_f, МПа	S, MPa	K_{1C}, МПа*м$^{1/2}$	m
ZrB_2+2% (об.) WSi_2 $T_{гп}$=1950 °C, r =0,96	15,0(0,3*)	2,34	161(16)	173	2,57 (0,60)	8,4
$T_{гп}$ =2075°C, r =0,99- 1,0	17,3(0,1)	2,92	186(27)	201	2,44 (0,26)	
ZrB_2+2% (об.) WSi_2+2% (об.) W_2B_5 $T_{гп}$ =2075°C, r =0,99- 1,0	15,05(0,4)	2,35	175(25)	189	2,59 (0,26)	9,9
ZrB_2+2% (об.) WSi_2+4% (об.) W_2B_5 $T_{гп}$ =2075°C, r =0,99- 1,0	15,25(0,5)	2,40	168 (9)	180	2,57 (0,28)	15,5

* У дужках приведені стандартні відхилення величин

Для кераміки без добавок відношення величин твердості, виміряних при навантаженні 2 і 200 Н дорівнює в середньому 1,24, тоді як цей показник для кераміки з активуючими спікання добавками виявився рівним в середньому 1,05 з мінімальним його значенням 1,01. Для крихких матеріалів різке зниження твердості зі збільшенням навантаження пов’язане зі зміною механізмів опору матеріалу проникненню, з переходом від пружнопластичного деформування кераміки в області проникнення до руйнування за кількома різними механізмами [85]. Тому виявлена низька чутливість твердості до навантаження

пов’язана з ускладненістю процесів руйнування в кераміці з активуючими спікання добавками, принаймні, в дослідженому інтервалі 2-200 Н.

Відповідно до моделі руйнування крихких тіл при локальному навантаженні (Галанов Б.О. та ін.) величина твердості при високих навантаженнях на індентор визначається міцністю на стиск НМ = СУ (ця формула формально еквівалентна закону Тейбора, що встановлює зв’язок між твердістю та межею плинності для пластичних матеріалів). Висока твердість кераміки при великих навантаженнях безпосередньо визначається вищим значенням міцності на стиск в порівнянні з боридами цирконію без активуючих спікання добавок.

Дійсно, зіставлення даних таблиць 4.3 і 4.4 вказує на значне збільшення контактної міцності на стиск у кераміки, яка спечена з активуючими добавками. Цікавим є порівняльний аналіз інших механічних характеристик кераміки за даними таблиць 4.3 і 4.4. Кераміка з активаторами спікання має тріщиностійкість більш низьку (в середньому 2,5 МПа*м$^{1/2}$), ніж кераміка без добавок, при тому, що величини контактної міцності на розтяг в обох типах кераміки виявляються приблизно однаковими, тоді як зернограничная міцність у кераміки з активуючими добавками істотно зменшується (до значень в інтервалі 170 - 200 МПа) у порівнянні з такою у кераміки без добавок (200-240 МПа). Таким чином зменшенню зернограничної міцності відповідає падіння тріщиностійкості і це є, по суті, прямою причиною зменшення опору поширенню тріщин.

Виявлена кореляція між зернограничною міцністю та тріщиностійкістю, виключає такі механізми дисипації енергії при руйнуванні, як мікророзтріскування, яке є одним з механізмів підвищення тріщиностійкості крихких гетерофазних матеріалів. Зменшення зернограничної міцності кераміки мало б вести до збільшення щільності зернограничних тріщин в кераміці при руйнуванні та зростання тріщиностійкості за механізмом мікророзтріскування.

У той же час висока контактна міцність на стиск і збереження рівня контактної міцності на розтяг при зменшеній тріщиностійкості означає зменшення ефективного розміру дефектів, відповідальних за рівень міцності. Це пов'язано, в першу чергу зі зниженими температурами спікання кераміки з добавками і, як наслідок, з меншим розміром зерен і пор.

На основі проведених вимірювань твердості та довжини радиальних тріщин, що утворюються біля відбитків твердості, побудовані криві розподілів Вейбула для кераміки ZrB_2 з різними добавками активаторів спікання (рис. 4.8). З рисунка видно, що в цілому кераміка характеризується відносно низькими значеннями контактної міцності на розтяг. Мінімальні значення характеристичної міцності (σ_f = 183 МПа), що визначаються за розподілом Вейбула, спостерігаються у кераміки на основі бориду цирконію з добавкою 2% (об.) $ZrSi_2$ + 4% (об.) W_2B_5 і максимальні (σ_f = 204 МПа) у кераміки системи ZrB_2 + 2% (об.) WSi_2.

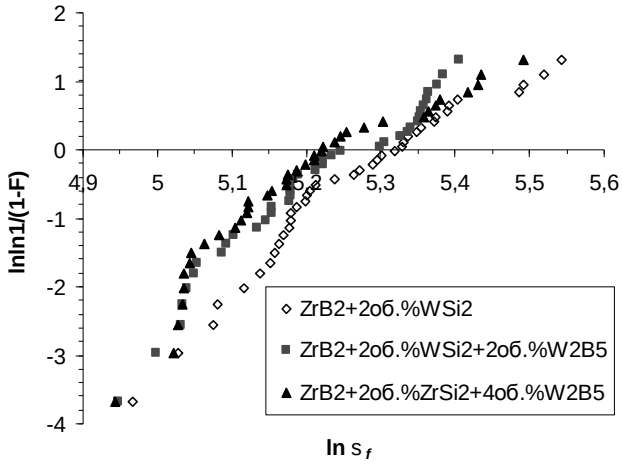


Рисунок 4.8 - Розподіл Вейбула для контактної міцності на розтяг зразків з добавками активаторів спікання, які отримані гарячим пресуванням у вакуумі.

Зі збільшенням кількості добавок показник однорідності кераміки - модуль Вейбула (m) збільшується від 8,4 (ZrB_2 + 2% (об.) WSi_2) до величин

рівних 9,9 (ZrB_2 + 2% (об.) WSi_2 + 2% (об.) W_2B_5) і 15,5 (ZrB_2 + 2% (об.) WSi_2 + 4% (об.) W_2B_5), що вказує на підвищення однорідності матеріалу.

Кераміка на основі порошків виробництва ДЗХР з добавками 2% вуглецю (тобто з двократним перевищенням його вмісту в порівнянні з порошками виробництва ІПМ), отримана вакуумним гарячим пресуванням і має пористість в інтервалі 1-3%. Її середня твердість при навантаженні на індентор 2Н становить 13,82 ГПа і при Р = 200Н - HV = 13,08 ГПа, а їх відношення дорівнює 1,06 (табл. 4.5). Отже, добавка вуглецю в таких кількостях приводить до збільшення твердості кераміки при великих навантаженнях в порівнянні з керамікою з порошків виробництва ІПМ, але все ж до менших значень в порівнянні з керамікою з порошків ДЗХР з добавками силіциду та бориду вольфраму. Незначне падіння опору проникненню при переході від мікро- до макротвердості є наслідком підвищеної контактної міцності кераміки на стиск. Однак разом з тим кераміка з добавками вуглецю має високі значення як тріщиностійкості, так і контактної міцності на розтяг (до 250-260 МПа). Кераміка має високу зернограничну міцність (до 300 МПа) внаслідок формування міцних зернограничних станів, і це супроводжується зростанням тріщиностійкості, що підтверджує сформульований вище механізм опору поширенню тріщин в обговорюваних матеріалах з малою кількістю добавок активаторів спікання. Як і у випадку порошків виробництва ІПМ (табл. 4.3), ми пов’язуємо отримані характеристики з відновленням вуглецем зернограничних оксидів цирконію з утворенням вторинного бориду та карбіду цирконію.

Цей процес фазових взаємодій супроводжується як активацією спікання, так і формуванням більш міцних границь зерен. Оскільки в разі оксиду цирконію на границях зерен основної фази ZrB_2, відмінності по термопружним характеристикам, в першу чергу по КТР, приводять до виключно високих міжфазних напружень і, в результаті, до низької зернограничної міцності.

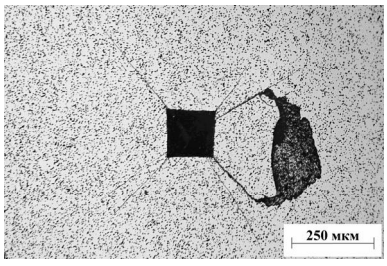
Таблиця 4.5 - Значення механічних характеристик (твердість (HV), контактна міцність на стиск (Y) і розтяг (σ_f), тріщиностійкість ($К_{1С}$), зернограничная міцність (S)), отриманих індентуванням при навантаженні 200 Н, кераміки ZrB_2+2% (об.) С ($Т_{гп}$=2075°С)

ZrB_2+C	HV, ГПа	Y, ГПа	σ_f, МПа	S, МРа	$К_{1с}$, МПа*м$^{1/2}$
r =0,98	13,4(0,1*)	1,93	257(39)	296	3,4(0,4)
r =0,98	13,0(0,4)	1,83	252(36)	292	3,4(0,4)
r =0,99	12,5(0,1)	1,7	257(40)	303	3,5(0,4)
r =0,97	13,45(0,2)	1,94	209(16)	234	3,20(0,4)

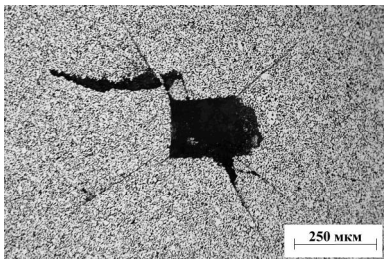
* У дужках приведені стандартні відхилення величин

4.5.2.3. Кераміка на основі бориду цирконію з добавками активаторів спікання, яка отримана методом гарячого пресування в атмосфері CO-CO_2

Вид відбитків твердості на кераміці, яка отримана в атмосфері CO-CO_2, вказує на утворення при індентуванні крім радиальних тріщин також і приповерхневих бічних (lateral) тріщин (рис. 4.9), що може позначитися на таких службових характеристиках кераміки, як опір абразивному зношуванню.



а)



б)

Рисунок 4.9 - Відбитки твердості (Р=200Н) на зразках ZrB_2 з добавками, які активують спікання при гарячому пресуванні в атмосфері CO-CO_2: кераміка ZrB_2 + 2% (об.) WSi_2 + 2% (об.) W_2B_5 (а); кераміка ZrB_2 + 2% (об.) WSi_2 + 4% (об.) W_2B_5 (б).

Залежності механічних характеристик даної кераміки від складу різко відрізняються від таких в кераміці, яка отримана в вакуумі. На відміну від останньої, при гарячому пресуванні в атмосфері $CO\text{-}CO_2$ на зразках з пористістю в межах 4-6% виявлено систематичне зниження твердості від зразків з мінімальною кількістю добавок (2% бориду вольфраму) до зразків з комплексною добавкою у вигляді 4% бориду вольфраму і 2% силіциду цирконію (табл. 4.6).

Таблиця 4.6 - Твердість за Вікерсом (HV) при навантаженні на індентор 200 Н, контактна міцність на стиск (Y), контактна міцність на розтяг (σ_f), зернограничная міцність (S), тріщиностійкість (K_{1C}), міцність на згин ($\sigma_{зг}$), модуль Вейбула (m) композитів на основі ZrB_2, які отримані методом гарячого пресування у відновлювальній атмосфері $CO\text{-}CO_2$

Склад кераміки, % (об.)	HV, ГПа	Y, ГПа	σ_f, МПа	S, ГПа	K_{1C}, МПа*м$^{1/2}$	m	$\sigma_{зг}$, МПа
ZrB_2+2W_2B_5	13,3	1,9	210(29*)	236	2,8	8,6	450(110)
ZrB_2+4W_2B_5	11,05	1,33	200(45)	235	3,2	11,2	445(45)
ZrB_2+2WSi_2	10,76	1,25	158(11)	181	3,32	12,3	275(50)

* У дужках приведені стандартні відхилення величин

Аналогічно, зі збільшенням сумарної кількості добавок, що вводяться, істотно падають значення міцності на згин, контактної міцності на стиск і розтяг. Однак, при вищевказаних змінах складів спостерігається значне зростання зернограничної міцності та тріщиностійкості.

Зміни контактної міцності на стиск і твердості з одного боку, а також контактної міцності на розтяг і міцності на згин аналогічні, але з монотонним падінням характеристик у першої пари при збільшенні кількості добавок і з формуванням мінімуму при середніх концентраціях у другій. Слід відзначити факт прямої кореляції контактної міцності на розтяг і міцності на згин, між якими є приблизно дворазова відмінність.

В обох випадках тріщини розвиваються під дією напружень розтягування та відмінність у величинах міцності, яка спостерігається, безпосередньо випливає з відмінностей у пружно-деформованому стані крихкого матеріалу на згин і контактному навантаженні. При цьому результати одних випробувань крихких матеріалів (наприклад, індентування) дозволяють судити про поведінку матеріалу в інших умовах (випробуваннях на згин), що важливо з методичної точки зору, коли випробуваний матеріал доступний тільки у вигляді мікрозразків.

Збільшення зернограничної міцності кераміки отриманої в атмосфері CO-CO_2 до 380 МПа вказує на фазові зернограничні взаємодії компонентів шихти за участю середовища спікання з утворенням зернограничних станів з підвищеною міцністю. І це знову супроводжується, як і в попередніх випадках, зростанням тріщиностійкості (до 4,3 МПа*$м^{1/2}$), що підтверджує висновок про домінуючі фактори зернограничної міцності як причини збільшення тріщиностійкості в розглянутих матеріалах. У той же час міцності кераміки - контактна міцність на стиск (і пропорційна їй макротвердость), контактна міцність на розтяг і міцність на згин залежать від розміру дефектів і рівня неоднорідності зформованої кераміки, наприклад від розмірів пор. В цілому розмір дефектів і рівень структурної неоднорідності кераміки, отриманої на дослідно-промисловому обладнанні без захисної атмосфери, виявляється більш високим (через більш високий градієнт тисків і температур в спеченому обсязі), чим при вакуумному гарячому пресуванні. Це призводить до суттєвого зменшення всіх характеристик міцності даної кераміки.

Розподіли Вейбула для контактної міцності на розтяг представлені на рис. 4.10. Величини характеристичної міцності виявляються, в цілому, в більш широкому інтервалі та більш високими (194 - 262 МПа), ніж при вакуумному гарячому пресуванні. При цьому виявляється різка чутливість ефекту зміцнення не тільки до виду добавок, але і до середовища гарячого пресування - на відміну від вакуумного гарячого пресування, в атмосфері CO-CO_2 мінімальні значення характеристичної міцності (s_o = 194 МПа) спостерігаються у кераміки

з добавкою WSi_2 і максимальні (s_o= 262 МПа) у кераміки системи ZrB_2 + 2% (об.) $ZrSi_2$ + 4% (об.) W_2B_5.

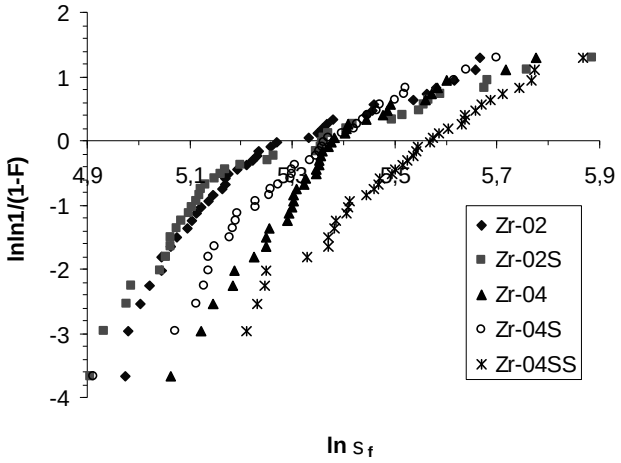


Рисунок 4.10 - Розподіл Вейбула для зразків на основі бориду цирконію, які отримані в атмосфері CO-CO_2.

Значення модуля Вейбула кераміки знаходяться в інтервалі m = 8-12 і при максимальній кількості добавок (ZrB_2 + 2% (об.) $ZrSi_2$ + 4% (об.) W_2B_5) виявляються мінімальними (m = 8,0), тоді як у цієї ж кераміки, яка отримана вакуумним гарячим пресуванням, величина m = 15,5.

В цілому, для даних умов отримання кераміки найбільш ефективною добавкою можна вважати W_2B_5 у кількості 2 - 4% (об). Для інших складів падіння контактної міцності на стиск і розтяг зі збільшенням вмісту добавок прямо вказує на очікувані зниження експлуатаційних характеристик (наприклад, знижені ударостойкість і стійкість при абразивному зношуванні [125, 126]).

4.5.2.4. Обговорення отриманих результатів

При аналізі результатів особливий інтерес представляє встановлення взаємозалежностей між механічними характеристиками отриманої кераміки, в першу чергу, між зернограничною міцністю та іншими властивостями.

Характер залежностей між зернограничною міцністю та тріщиностійкістю, контактною міцністю на стиск і міцністю на згин, а також тріщиностійкістю та контактною міцністю на стиск показані на рис. 4.11. Крім того, спостерігається обумовлена моделлю руйнування крихких тіл [85] лінійна залежність між макротвердостю та контактною міцністю на стиск.

Критична напруга зсуву (σ_S) змінюється подібно зернограничній міцності і це може бути вказівкою на те, що в даному випадку зміни σ_s відображають механічну поведінку границь.

Взаємозалежність тріщиностійкості та зернограничної міцності розглянута вище. Природа кореляції контактної міцності на стиск і зернограничної міцності пов’язана з тим, що в умовах контактного навантаження міцність на стиск визначається напругою, необхідною для подрібнення кераміки в ядрі деформації та роботою ущільнення фрагментів в ядрі.

При високій зернограничній міцності кераміки обидва процеси ускладнено, вимикаються процеси дисипації енергії при руйнуванні, і зменшується тиск, необхідний для розвитку переважно макротріщин (радиальних, медіанних, бічних пелюсткових), зменшується опір проникненню, макротвердість і сама контактна міцність на стиск. Наслідком цих двох типів кореляції виявляється і взаємозв’язок між тріщиностійкістю та контактною міцністю на стиск. В цілому, аналіз отриманих результатів дозволяє по-новому підійти до обговорення проблеми структурного конструювання композитів з керамічною матрицею або до отримання матеріалів з наперед заданними механічними та службовими властивостями.

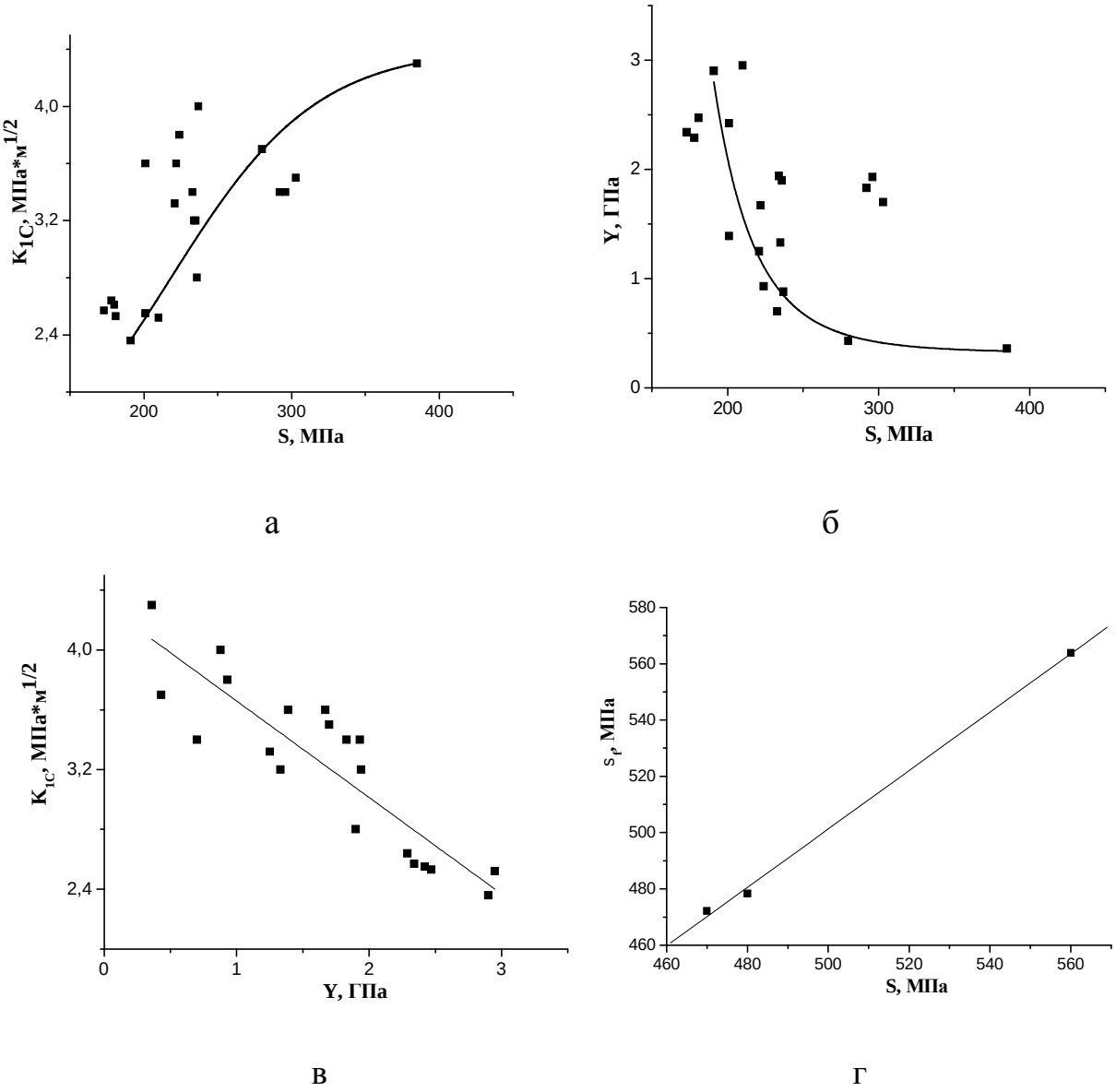


Рисунок 4.11 - Залежності між тріщиностійкістю K_{1C} та зернограничною міцністю S (а); контактною міцністю на стиск Y та зернограничною міцністю *S* (б); тріщиностійкістю K_{1C} та контактною міцністю на стиск Y (в) для матеріалів на основі бориду цирконію; контактною міцністю на розтяг σ_f та зернограничною міцністю S (г) для матеріалів на основі карбіду бору.

Як випливає з обговорення отриманих результатів, вибір складів шихти даної кераміки та умов спікання визначають не тільки структурні параметри, які зазвичай визначаються в експерименті (розмір і морфологію зерен, фазовий склад, пористість), а й нову мікроструктурну характеристику – зернограничну

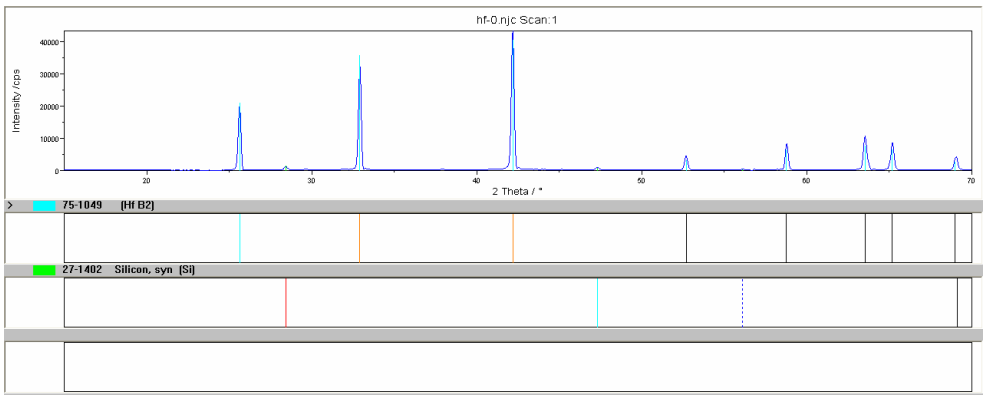
міцність, яка безпосередньо залежить і є інтегральною мірою процесів, що протікають в області границь зерен при спіканні (утворення дифузійних зон, хімічні реакції та фазові перетворення) і формують не тільки когезійні зв'язки між зернами, а й поля локальних внутрішніх напружень.

У той же час, виявлені кореляційні зв'язки між зернограничною міцністю та макроскопічними механічними властивостями (тріщиностійкість, твердість, межа контактної міцності на стиск і розтяг, дозволяють намітити наступну схему структурного конструювання кераміки: вибір складу компонентів і режимів отримання кераміки → параметри структури (розмір і форма зерен, пористість), структура границь зерен → когезія зерен і зернограничная міцність → макроскопічні характеристики механічних властивостей.

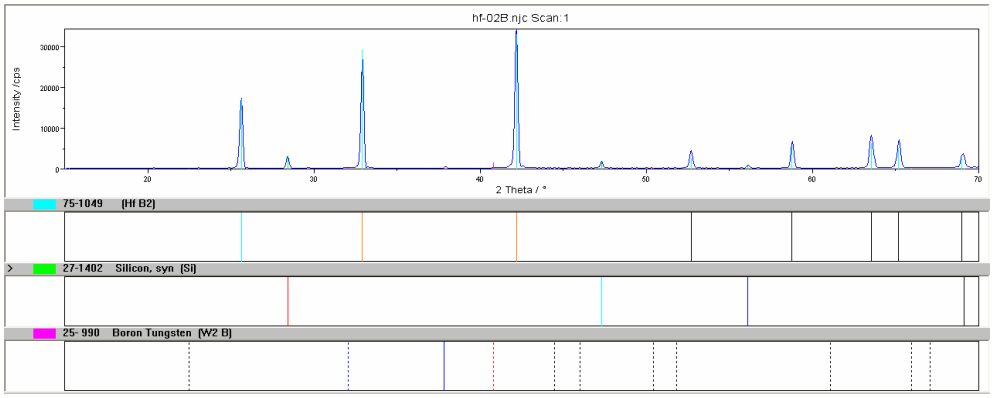
4.6. Результати досліджень зразків бориду цирконію (гафнію) з різною кількістю добавок, які активують спікання

Зважаючи на близькість фізико-хімічних властивостей боридів цирконію та гафнію в цьому параграфі будуть коротко викладені деякі закономірності формування структури та властивостей кераміки на основі бориду гафнію.

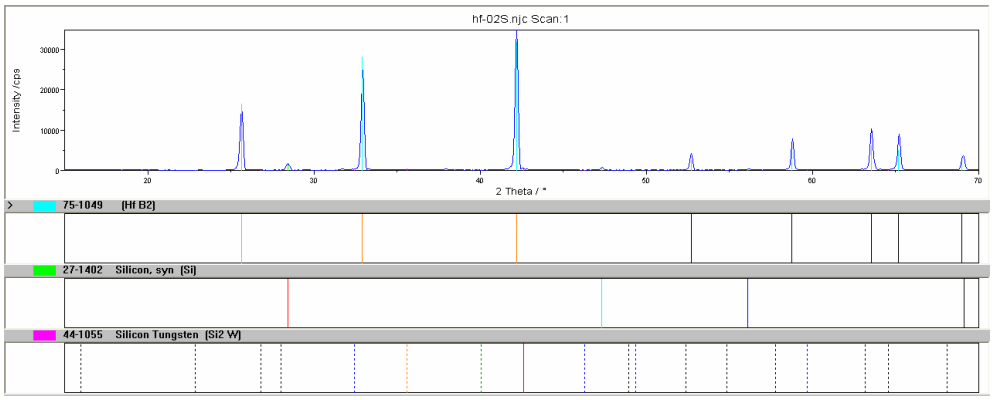
Типові рентгенограми гарячепресованих керамічних матеріалів з різним вмістом добавок бориду вольфраму наведені на рис. 4.12. З огляду на низьку чутливість методу рентгенофазового аналізу до виявлення малих кількостей других фаз на рентгенограмах фіксувалися, в основному, лінії бориду гафнію. Зафіксовані лінії залишаються з тими ж періодами решітки для складів 100% (об.) HfB_2, 98% (об.) HfB_2 + 2% (об.) W_2B_5, 98% (об.) HfB_2 + 2% (об.) WSi_2. Однак для складу 96% (об.) HfB_2 + 2% (об.) WSi_2 + 2% (об.) W_2B_5 виявляється утворення твердих розчинів зі зменшеним періодом решітки, що пов'язано з розчиненням в дибориді гафнію атомів вольфраму з меншим атомним радіусом в порівнянні з гафнієм.



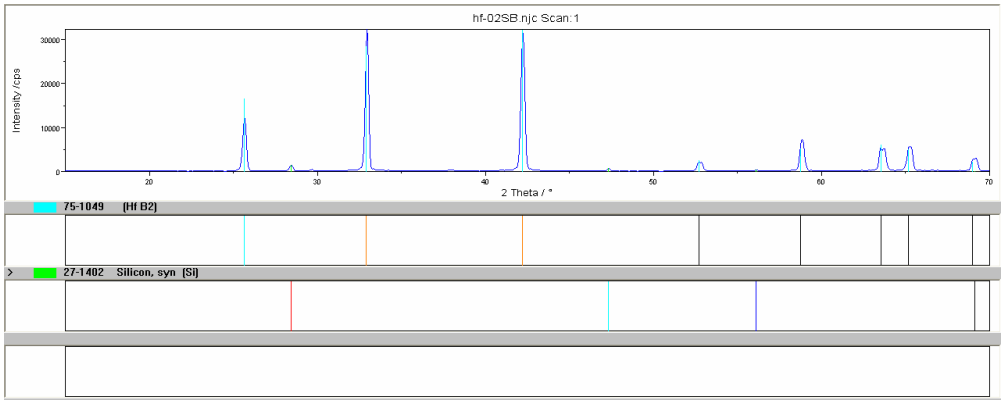
а



б



в



г

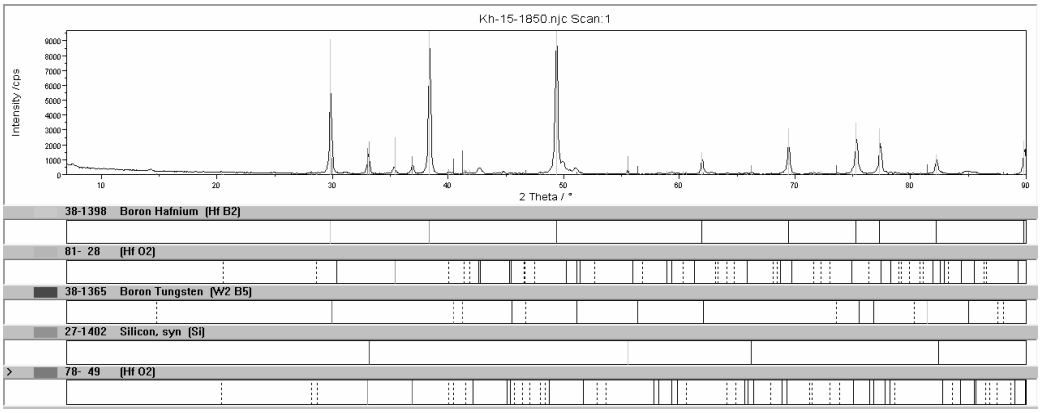
Рисунок 4.12 - Рентгенограми отриманих зразків різних складів: 100% (об.) HfB_2 (а); 98% (об.) HfB_2+2% (об.) W_2B_5 (б); 98% (об.) HfB_2+2% (об.) WSi_2 (в); 96% (об.) HfB_2+2% (об.) WSi_2+2% (об.) W_2B_5 (г).

Для уточнення особливостей взаємодії бориду гафнію (цирконію) з добавками бориду вольфраму були виготовлені зразки на основі бориду гафнію (цирконію) з підвищеним вмістом бориду вольфраму (табл. 4.7).

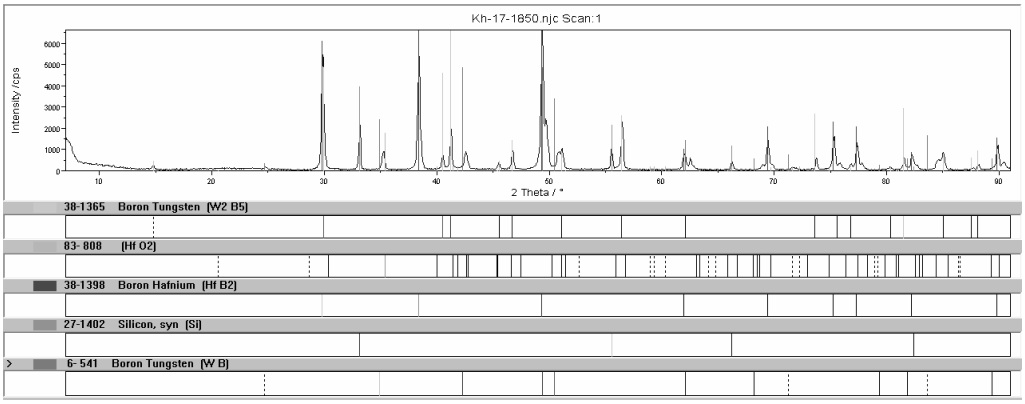
Таблиця 4.7 - Склад шихти керамічних матеріалів системи HfB_2 (ZrB_2) – W_2B_5

Маркування	Склад (% об.)		Температура ГП, ^oC	Тривалість ізотермічної витримки, хв
	HfB_2/ZrB_2	W_2B_5		
2HfB	82	18	1850	10
3HfB	70	30		
4HfB	50	50		
2ZrB	82	18		
3ZrB	71,5	28,5		
4ZrB	45	55		
5ZrB	50	50		
6ZrB	15	85		

Рентгенофазовий аналіз (рис. 4.13) показав, що збільшення вмісту бориду вольфраму в шихті збільшує вміст нижчих боридів в матеріалі після гарячого пресування. Періоди решітки бориду гафнію відповідають табличним значенням і, відповідно, утворення твердого розчину вольфраму в бориді гафнію не спостерігається. При гарячому пресуванні бориду гафнію з добавками бориду вольфраму вихідний W_2B_5 в результаті втрати деякої кількості бору частково перетворюється в борид вольфраму WB зі зменшеними періодами решітки.



а

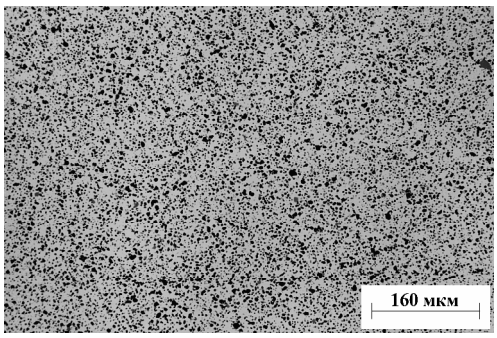


б

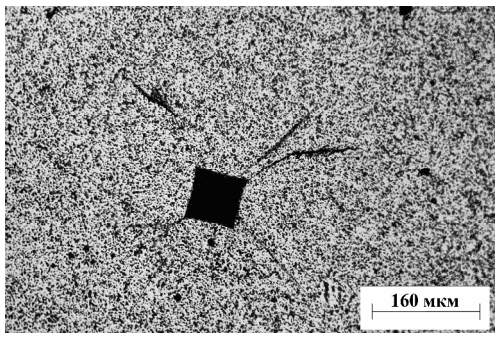
Рисунок 4.13 - Рентгенограми кераміки складів HfB_2+18% (об.) W_2B_5 (а), HfB_2 + 50% (об.) W_2B_5 (б).

Оскільки гаряче пресування на обладнанні СПД-120 проводиться без захисної атмосфери (фактично в атмосфері CO-CO_2), то часткова втрата бору боридами вольфраму може бути пов’язана з окисленням бориду та формуванням оксиду бору, який, в свою чергу, випаровується при температурі гарячого пресування. На процеси окислення також вказує невелика кількість оксиду гафнію.

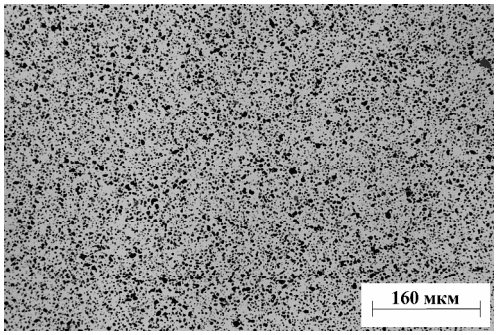
Типові мікроструктури кераміки, отриманої з малою кількістю добавок, з відбитками твердості показані на рис. 4.14. Розмір зерна знаходиться в інтервалі 5 - 15 мкм при пористості до 5%.



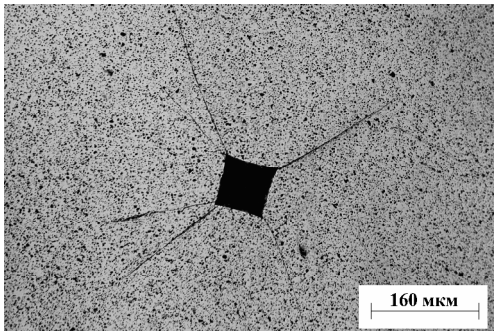
а



б



в



г

Рисунок 4.14 - Структура кераміки (а, в) та відбитки твердості при навантаженні на індентор 200 Н (б, г) для систем 100% (об.) HfB_2 (а, б) та HfB_2+2% (об.) WSi_2+2% (об.) W_2B_5 (в, г).

При навантаженнях на індентор від 2 до 200 Н була виміряна твердість керамічних матеріалів на основі бориду гафнію з малим вмістом добавок, які активують спікання (рис. 4.15).

Введення 2% силіциду вольфраму в борид гафнію супроводжується падінням як мікро-, так і макротвердості, а отже зменшенням опору пластичній деформації та руйнуванню. У той же час ці характеристики відновлюються при заміні силіциду вольфраму боридами вольфраму з подальшим збільшенням при введенні комплексної добавки 2% (об.) WSi_2 + 2% (об.) W_2B_5.

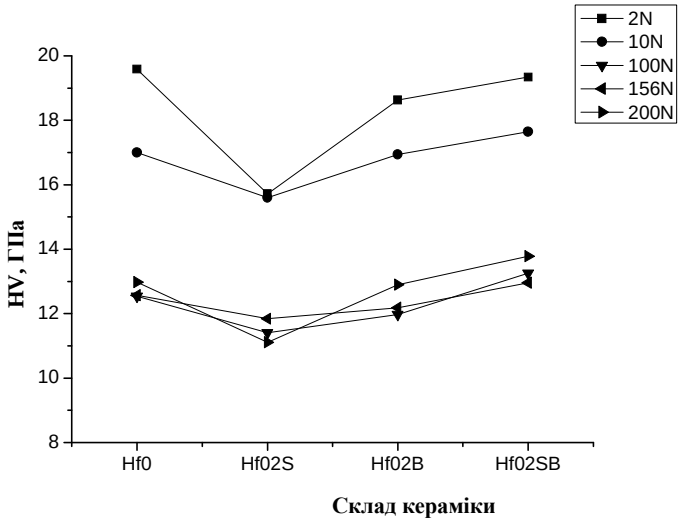
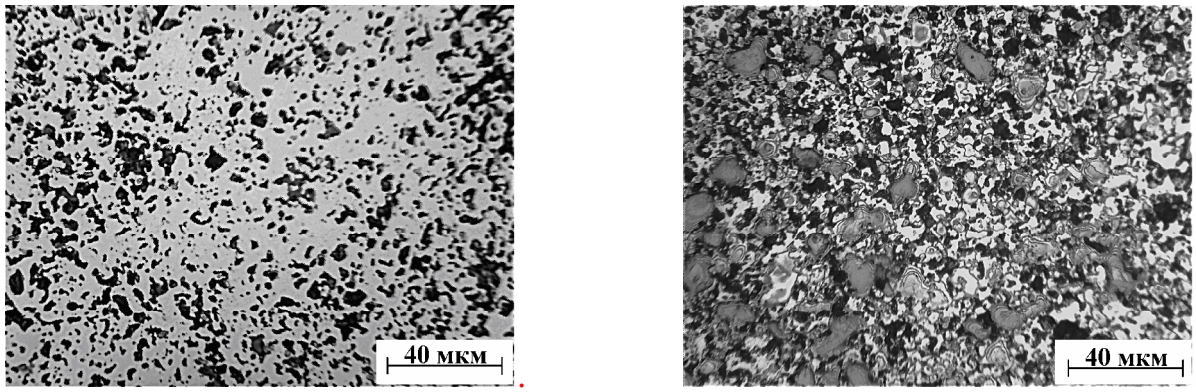


Рисунок 4.15 - Графік залежності твердості від складу кераміки на основі бориду гафнію при різних навантаженнях на індентор.

Збільшення твердості ми пов’язуємо як з твердорозчинним зміцненням матриці в результаті вищевідзначеного утворення твердого розчину на основі бориду гафнію, так і зі зміною зернограничної міцності бориду гафнію в присутності добавок, які активують спікання, внаслідок присутності в зернограничних прошарках утворень нижчих боридів вольфраму, які зміцнюють границі.

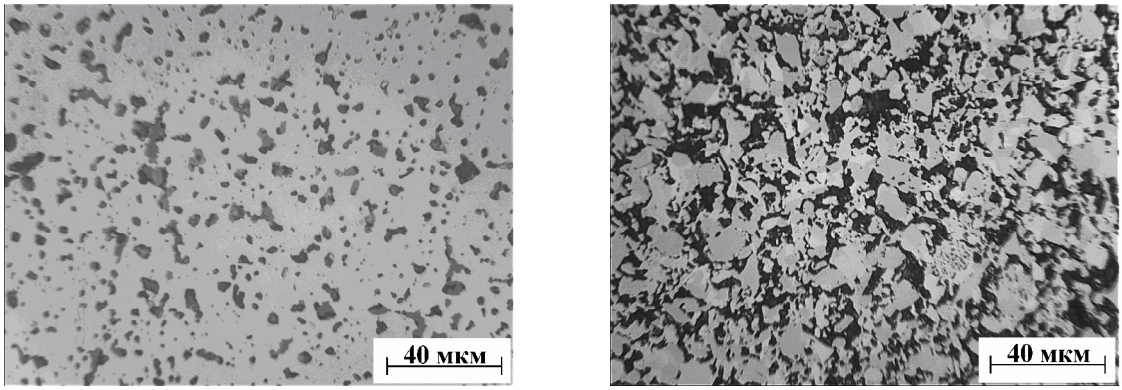
На рисунках 4.16 - 4.17 представлені типові структури зразків керамічних матеріалів систем HfB_2 - W_2B_5 і ZrB_2 - W_2B_5 відповідно, з високим вмістом бориду вольфраму.

При виготовленні зразків боридів гафнію та цирконію з великим вмістом бориду вольфраму методом гарячого пресування (температура пресування - 1850˚С) вдалося досягти пористості менше 2%, але при розмірі зерен, що досягають 30 мкм. Структура зразків в значній мірі гетерогенна, на відміну від кераміки з малою кількістю домішок, що пов’язано з композиційним характером і багатофазністю матеріалу.



а б

Рисунок 4.16 - Типова структура кераміки системи HfB_2 – W_2B_5: HfB_2+18% (об.) W_2B_5 (а); HfB_2+50% (об.) W_2B_5 (б).



а б

Рисунок 4.17 - Типова структура кераміки системи ZrB_2–W_2B_5: ZrB_2+18% (об.) W_2B_5 (а); ZrB_2+85% (об.) W_2B_5 (б).

Аналіз мікроструктур показав, що збільшення об’ємного вмісту W_2B_5 в обох системах призводить до збільшення середнього розміру зерна і сприяє формуванню більш грубодисперсної структури. Як наслідок, спостерігається падіння міцності на згин отриманих зразків (рис. 4.18): від 450МПа в зразках з 2 - 4% (об.) W_2B_5 до 320 - 350 МПа і 340 - 370 МПа в системах HfB_2 - W_2B_5 і ZrB_2 - W_2B_5 відповідно, при об’ємному вмісті W_2B_5 до 30% (об.) і до, приблизно, 250 МПа при вмісті бориду вольфраму вище 50% (об.).

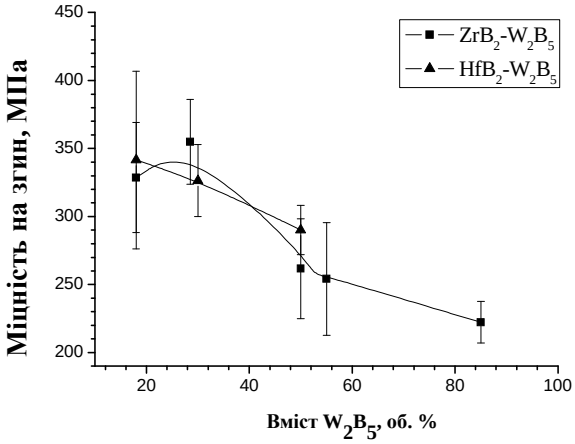


Рисунок 4.18 - Міцність на згин зразків HfB_2 – W_2B_5 и ZrB_2 – W_2B_5 в залежності від об’ємного вмісту бориду вольфраму.

Висновки до розділу 4

1. Гарячим пресуванням в вакуумі при температурі 2150°С встановлені особливості кинетики ущільнення досліджених порошків бориду цирконію та отримані зразки із залишковою пористістю 5 - 10%. Ця залишкова пористість зберігається навіть при збільшенні температури гарячого пресування до 2360^{o}С. Кинетика усадки бориду цирконію при ГП в вакуумі залежить від ступеня розмелювання і домішкового складу (в першу чергу забрудненість киснем у вигляді різних оксидів) вихідних порошків.

2. Показано, що в процесі усадки бориду цирконію без добавок формується азимутальна текстура. Такі процеси не розвиваються в кераміці з добавками активаторів спікання, в яких консолідація відбувається в умовах інтенсивних зернограничних фазових взаємодій.

3. Введення невеликої кількості добавок активаторів спікання до складу бориду цирконію дозволяє істотно знизити температуру гарячого пресування. Показано, що однією з найбільш ефективних добавок для кераміки з дибориду цирконію є 2 - 4% (об.) W_2B_5, яка дозволяє не тільки знизити температуру

спікання та активувати процес консолідації, а також забезпечити максимальну міцність зразків на згин ~ 450 МПа при рівні пористості 4 - 6%.

4. Досліджено природу відмінностей властивостей кераміки, отриманої в умовах вакуумного гарячого пресування та гарячого пресування в атмосфері CO-CO_2, що зводиться до відмінностей в зернограничній міцності матеріалів, що формуються, і їх дефектного стану.

5. Виявлено зв’язок між зернограничною міцністю та тріщиностійкістю, контактною міцністю на стиск, критичною напругою зсуву та ін., що лежить в основі структурної чутливості механічних властивостей крихких матеріалів.

РОЗДІЛ 5
БРОНЬОВА КЕРАМІКА НА ОСНОВІ КАРБІДУ БОРУ

Розробка нових керамічних ударотривких матеріалів безпосередньо пов’язана з вирішенням задачі оптимізації їх складу та структури з метою підвищення опору проникненню ударників. У якості броньових керамічних матеріалів в практиці використовують широкий спектр кераміки на основі оксидів (алюмінію, берилію та ін), карбідів (бору, кремнію), бориду титану, нітридів кремнію та алюмінію, а також композитів на основі перерахованих сполук. У даній роботі основна увага приділена матеріалам на основі карбіду бору - найбільш перспективному з тугоплавких сполук для броньової кераміки, як у зв’язку з комплексом його фізико-механічних властивостей, так і у зв’язку з наявною в Україні технологією промислового виробництва його порошків.

Виконаний раніше аналіз механізмів опору кераміки проникненню ударників при балістичному ударі і при квазістатичному навантаженні [85, 109] дозволив вперше сформулювати вимоги до броньової кераміки, як до об’єкту, опір якого глибокому проникненню, в значній мірі, визначається роботою ущільнення зруйнованого (до порошку) матеріалу перепони, що утворюється в приконтактній області з ударником. Було показано, що максимізація роботи ущільнення має місце в композитах з керамічної матрицею, які об’єднують “жорсткі” і “м’які” компоненти. При цьому в композитах на основі карбіду бору опір проникненню може бути в два і більше разів вищим, ніж у монофазного карбіду бору. Саме тому високий опір проникненню проявляється у TiN - AlN і SiC - Si (самозв’язаного карбіду кремнію) - матеріалів, розроблених в різні роки в ІПМ (Кислий П. С., Гнесин Г. Г) і виявилися перспективними для використання в засобах індивідуального захисту. Інша, вже технологічна задача - зниження температур спікання і, відповідно, собівартості виробів. У даній роботі ця задача вирішується за допомогою реакційного гарячого пресування карбіду бору з добавкою деяких сполук, які містять кремній, що дозволяє виконати спікання в режимі зникаючої рідкої

фази на основі силіцидів бору при температурі близько 1700^{o}C, тобто на 400 градусів нижче, в порівнянні з режимами гарячого пресування карбіду бору.

Оптимізація складів і структурного стану керамічних матеріалів, які використовуються в умовах зосередженого навантаження (броньові пластини, деталі розмельного устаткування), залежить від численних вимог, серед яких першочерговими є характеристики опору кераміки контактному руйнуванню, технологічність матеріалу, доступність сировини та невисока вартість виробництва. Тому завжди залишається актуальним пошук таких складів кераміки, при яких має місце перехід до композитів з керамічною матрицею з істотно поліпшеними характеристиками міцності.

Раніше була показана перспективність використання керамічних композитів, що поєднують компоненти з високою і низькою міцністю при руйнуванні. В рамках такого підходу представляється перспективним аналіз кераміки на основі B_4C – CaB_6, компоненти якої мають близькі пружні характеристики, але різняться міцності. Другий напрямок робіт, який пов’язаний зі зниженням температури спікання, а отже і з вартістю виробництва, аналізується нами на прикладі системи карбід бору - силіциди титану.

5.1. Структура та опір проникненню гетерофазної кераміки на основі карбіду бору

Кераміка системи B_4C - CaB_6 є однією з найбільш цікавих і перспективних композицій. Гексаборид кальцію та карбід бору мають набір близьких властивостей, таких як щільність і пружні характеристики (табл. 5.1). Тому кераміка даної системи, як і кераміка з чистого карбіду бору, має щільність близько 2,5 г/см^3, що важливо для її використання в системах індивідуального захисту.

При механічному навантаженні кераміки близькість пружних характеристик означає низький рівень міжфазних напружень, що виникають.

Однак, відмінність КТР призводить до полів залишкових термічних напружень, що виникають при охолодженні спеченної кераміки.

Таблиця 5.1 - Деякі властивості гексабориду кальцію та карбіду бору

Матеріал	Щільність, г/см^3	Модуль Юнга, ГПа	Коеф. Пуасона	КТР, К$^{-1}$10^{-6} (20-1000^{o}С)
CaB_6	2,49	451	0,18	6,5
B_4C	2,5	460	0,2	5,6

Наслідком невеликих відмінностей пружних властивостей компонент композиту B_4C - CaB_6 виявляється те, що максимізацію його міцнісних властивостей, відповідно до критерію тріщиностійкості композитів з керамічною матрицею [109], можна очікувати при високих, близьких до еквіоб'ємних, кількостях другої фази. При цьому дана кераміка може бути отримана в режимі реакційного спікання (реакційного гарячого пресування) з використанням дешевої природної сировини - кальциту $CaCO_3$. У цих умовах має місце активація спікання з переходом до знижених температур спікання (нижче 2000^{o}С).

Гексаборид кальцію з кубічною ґраткою, як і всі гексабориди, володіючи яскраво вираженою спайністю, виявляє тенденцію до подрібнення та фрагментації в зоні контактного навантаження при індентуванні та ударі. Це, відповідно до моделі індентування крихких тіл [85], може сприяти формуванню ядра з подрібненим порошкоподібним матеріалом, ущільнення якого при проникненні ударника приводить до високої роботи проникнення. З цієї причини сам композиційний керамічний матеріал буде мати високі властивості міцності (макротвердість, контактна міцність на стиск) в порівнянні з керамікою, яка отримана з окремих компонентів композиту.

В даному розділі виконані дослідження можливостей отримання кераміки системи B_4C - CaB_6 і проведена оцінка деяких фізичних і механічних

властивостей. Досліджували також вплив вільного вуглецю в кераміці на формування її властивостей [127].

В якості вихідних матеріалів використовувалися порошки B_4C і CaB_6 вітчизняного виробництва. Карбід бору містить вільний вуглець (до 4 - 5% (об.)). Присутність вільного вуглецю забезпечує відновлення оксидних домішок в шихті, активує процес спікання та впливає на механічні властивості кераміки. Останнє обговорюється в даній роботі. В результаті розмолу шихти до складу додалася невелика кількість дибориду титану (до 1 - 2%). Склади та деякі характеристики зразків представлені в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2 - Склад вихідної шихти, щільність (ρ) і міцність на згин ($\sigma_{зг}$) зразків кераміки B_4C- CaB_6

Маркування	Склад (% об.)			ρ, г/см^3	$\sigma_{зг}$, МПа
	B_4C	CaB_6	TiB_2		
ВС1	100	-		2,54	420
ВС2	90	10		2,57	380
ВС3	80	20		2,52	425
ВС4	70	30		2,54	420
ВС5	60	40		2,52	425
ВСТ1	63	27	10	2,73	425
ВСТ2	56	24	20	2,92	496

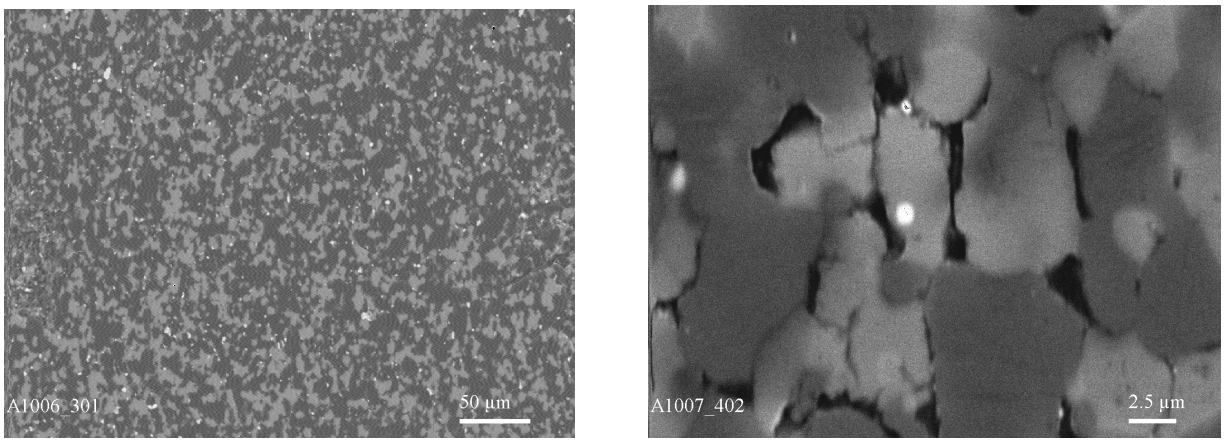
Як видно з таблиці, кераміка системи B_4C - CaB_6 незалежно від складу, за винятком зразків ВС2, має приблизно однаковий рівень щільності (2,52 - 2,54 г/см^3), що, з урахуванням присутності TiB_2, відповідає безпористому стану кераміки з приблизно однаковим рівнем міцності на згин 420-425 МПа. У кераміки, яка містить додаткові кількості дибориду титану (20% (об.) в зразках ВСТ2) відзначається збільшення міцності на згин практично до рівня 500 МПа.

Рентгенографічний аналіз показав наявність в зразках карбіду бору, бориду кальцію, вільного вуглецю (до 4% (об.)) та бориду титану (2 - 3% (об.)).

На електронно-мікроскопічних растрових знімках диборид титану в кількості до 2% представлений зернами білого кольору, гексаборид кальцію та карбід бору є матрицею сірого кольору, в якій гексаборид кальцію світліший в порівнянні з карбідом бору (рис. 5.1 б). Розмір зерен в кераміці, яка не містить гексаборид кальцію (ВС1), склав 20 - 25 мкм, а в гетерофазній кераміці B_4C - CaB_6 ~ 10мкм (рис. 5.1). Менший розмір зерен в гетерофазній кераміці обумовлений ускладненням рекристалізації карбіду бору при спіканні в присутності боридів. Раніше це явище було зафіксовано для композитів B_4C - MeB_2 (Me - Ti, Zr, V). Чорні області на знімках відповідають ділянкам вільного вуглецю, а в деяких випадках ділянкам поверхневій наведеній пористості (з розмірами пор ~ 0,5 - 5 мкм), яка викликана викришуванням при алмазній обробці. Ці області локалізовано, переважно, по границям зерен основних фаз.

Кераміка з карбіду бору, що отримується за технологією, яка використовується, але при відсутності вільного вуглецю має модуль Юнга 450 ГПа, в той час як кераміка ВС1 має модуль Юнга всього 400 ГПа. Зниження модуля Юнга можна пов’язати з присутністю вільного вуглецю та його локалізацією по границям зерен основних компонентів (рис. 5.1 б). Введення гексабориду кальцію супроводжується падінням модуля Юнга, що може бути обумовлено подальшим збільшенням дефектності (пошкоджуваності) кераміки. Додаткове введення дибориду титану, внаслідок його більш високих пружних характеристик, призводить до очікуваного зростання модуля Юнга, який, тим не менш, виявляється меншим, ніж розрахунковий для композитів B_4C - CaB_6 - TiB_2. Таким чином, отримані матеріали характеризуються меншою жорсткістю, ніж кераміка з монофазного карбіду бору [127].

Результати вимірювання пружних характеристик деяких отриманих зразків представлені в таблиці 5.3.



а б

Рисунок 5.1 - Мікроструктура зразків кераміки B_4C з додаванням 20% (об.) CaB_6.

Таблиця 5.3 - Пружні характеристики кераміки на основі карбіду бору

Склад	ρ, г/см^3	v_l, м/с	v_t, м/с	*E*, ГПа	*G*, ГПа	*B*, ГПа	n
$100B_4C$	2,54	12936,9	8210,1	399,62	171,83	197,54	0,163
$B_4C+40CaB_6$	2,54	12808,1	7822,3	373,26	155,19	209,15	0,203
$B_4C+27CaB_6+10TiB_2$	2,73	12633,5	7819,4	396,42	166,63	212,79	0,189
$B_4C+24CaB_6+20TiB_2$	2,92	12618,4	7964,7	433,32	185,36	218,10	0,169

Вимірювання твердості кераміки були проведені при навантаженнях на індентор від 2 до 300 Н. Як було зазначено раніше, в кераміці на основі монофазного карбіду бору без вільного вуглецю викришування кераміки унеможливлює вимір твердості при навантаженнях більше 50 Н, тоді як в кераміці, яка містить вільний вуглець (ВС1), інтенсивність викришування різко знижена і це дозволяє виконувати вимірювання твердості при навантаженнях 200-300 Н. Відповідно до розвинутого підходу, опір кераміки проникненню при ударі тим вище, чим більше інтервал навантажень, в якому можливі вимірювання твердості та чим вище твердість при максимально можливому навантаженні. Тому кераміка на основі карбіду бору в присутності вільного вуглецю в її структурі більш перспективна для використання в якості броньової в порівнянні з монофазною.

Кераміка системи B_4C - CaB_6 має більш високі значення твердості при високих навантаженнях на індентор (рис. 5.2) в порівнянні з керамікою B_4C.

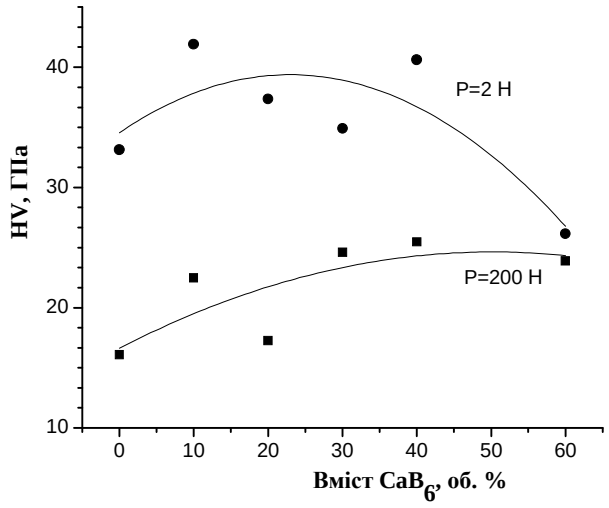


Рисунок 5.2 - Залежність твердості кераміки B_4C - CaB_6 від вмісту CaB_6 при навантаженнях 2 и 200 Н.

За результатами вимірювань були розраховані значення твердості за Мейером і контактна міцність кераміки на розтяг і стиск (табл. 5.4). Розрахунки показали, що обидва зразки більш жорсткої кераміки (ВСТ1 і ВСТ2), що містить добавки дибориду титану, мають більш низькі значення макротвердості, що характеризує опір кераміки руйнуванню при проникненні, в порівнянні з керамікою B_4C - CaB_6. Остання кераміка має і більш високі рівні контактної міцності на розтяг і стиск. Ці величини є параметрами, які визначають опір проникненню ударників в кераміку.

Таблиця 5.4 - Пружні (модуль Юнга (Е), коефіцієнт Пуасона (ν)) та характеристики міцності (твердість за Мейером (НМ), контактна міцність на розтяг (σ_f) і стиск (Y)) кераміки на основі карбіду бору

Зразок	B_4C, %об.	TiB_2, %об.	CaB_6, %об.	Р, Н	Е, ГПа	ν	НМ, ГПа	σ_f, ГПа	Y, ГПа
ВС-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
ВСТ-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
ВСТ-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

Переваги нового композиційного матеріалу добре видно з рисунку 5.3 в координатах НМ/Е-Y/E [85], на якому точками представлені експериментальні дані для типових керамічних матеріалів і нових отриманих матеріалів B_4C - CaB_6 [127, 128].

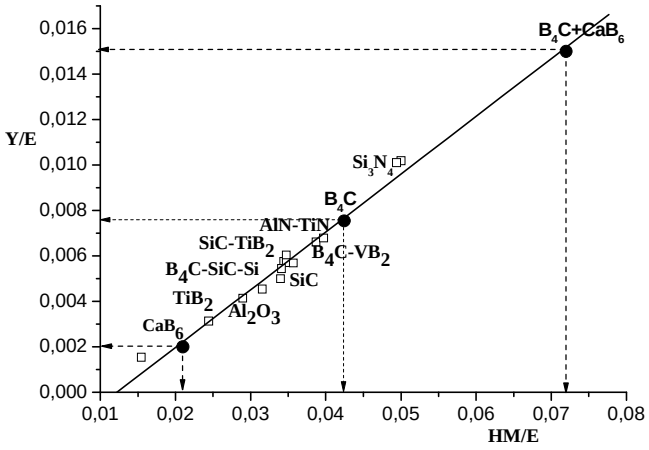


Рисунок 5.3 - Співвідношення між твердістю (НМ) і міцністю на стиск (Y), нормованих на модуль Юнга (Е), для вихідних компонентів і композиту B_4C+CaB_6.

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 має рівень механічних властивостей, що значно перевищує такі для вихідних тугоплавких сполук. Так, контактна міцність на стиск композиту B_4C - CaB_6 виявляється рівною 6,25 ГПа, тоді як її величина дорівнює 0,9 ГПа у компоненти CaB_6 з низькою питомою твердістю і 3,03 ГПа - у “міцної” компоненти B_4C.

Отриманий експериментальний результат знаходиться в повній відповідності з висновками аналітичної моделі квазістатичного проникнення індентора в крихкі тіла [85], яка враховує витрати енергії проникнення на ущільнення фрагментованого порошкового матеріалу, що утворюється в “ядрі” руйнування під областю контакту.

5.1.1. Розрахунок статичної компоненти опору проникненню

Результати розрахунку статичної компоненти опору проникненню R_t (рис. 5.4), були отримані з використанням експериментальних даних по пружним характеристикам, значенням твердості за Мейером при високих навантаженнях і величинам контактної міцності на стиск і розтяг (табл. 5.5). Зіставлення виконано для щільних керамічних матеріалів, у яких вимір твердості виявився здійсненним при навантаженні вище або рівним 300H (матеріали B_4C + VB_2, B_4C + CaB_6, B_4C + C_{free} ~ 4%). Розрахунок величини опору проникненню R_t був виконаний також з метою аналізу впливу можливої початкової пористості кераміки на величину опору проникненню [128].

Обчислення по проникненню модельного стержня (d = 0,5 мм, L = 50 мм, вольфрам, 1800 м/сек) в найбільш міцний композит B_4C - 40% (об.) CaB_6 показали найвищий опір проникненню. Ударник різко сповільнюється до зупинки та еродує в поверхневому шарі кераміки глибиною до 8 мм. Це уповільнення визначається різким зростанням опору проникненню мішені на

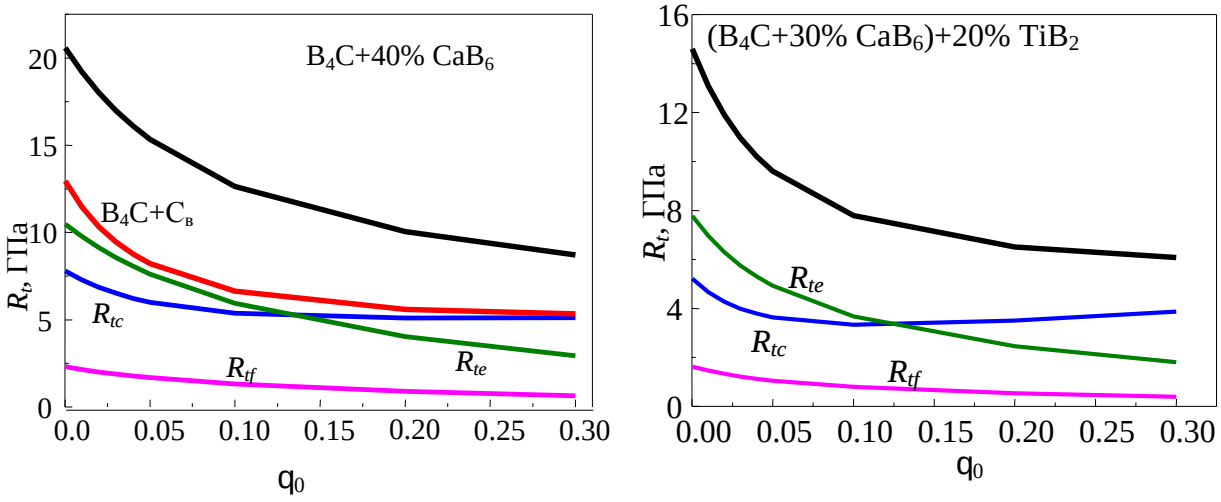
початковій стадії проникнення. Це зростання опору проникненню асоціюється з пружним етапом процесу, коли в матеріалі мішені не встигають розвинутися процеси руйнування.

Таблиця 5.5 - Властивості керамічних матеріалів (модуль Юнга (E), коефіцієнт Пуасона (ν), контактна міцність на розтяг (σ_f) і стиск (Y), щільність (ρ)), які використовувалися для розрахунків

Кераміка	ρ, г/см^3	E, ГПа	n	σ_f, МПа	Y, ГПа
B_4C+40% (об.) CaB_6 (300Н)*	2,54	373,3	0,203	577,2	6,91
(B_4C+30% (об.) CaB_6) +10% (об.) TiB_2 (300Н)	2,73	396,4	0,189	599,6	4,58
B_4C+C_{free}~ 4% (300 Н)	2,54	399,6	0,163	800	3,03
B_4C+VB_2 (500 Н)	2,7	465	0,187	1200	3,07

* Навантаження на індентор при вимірах.

При цьому кераміка B_4C + 40% CaB_6 має твердість НМ до 27 ГПа при високих (200-300 Н) навантаженнях на індентор, яка є максимальною для досліджених, до теперішнього часу, керамік на основі карбіду бору. Ця кераміка відповідно має і високе значення міцності на стиск. Як видно з представлених результатів, найвищі значення R_t в широкому інтервалі пористостей має кераміка B_4C - CaB_6. Однак, ці кераміки характеризуються близькими рівнями макротвердості та контактної міцності на стиск, яка у кераміки B_4C + C_{free} забезпечується схильністю до мікророзтріскування в ядрі руйнування з подальшим його ущільненням при проникненні індентора.



а б

Рисунок 5.4 - Залежність опору проникненню та його компонент від початкової пористості (Θ_0) кераміки B_4C+40% (об.) CaB_6 (а) в порівнянні з B_4C + $C_в$ та 80% (об.) (B_4C + 30% (об.) CaB_6) + 20% (об.) TiB_2 (б).

Результати обчислень показують високий опір проникненню при ударі досліджених композитів. З ростом пористості пружна компонента проникнення різко падає та стає меншою, ніж компоненти, що асоціюються з руйнуванням і ущільненням. Видно, що компонента, яка пов’язана з ущільненням, навіть збільшується при збільшенні пористості вище 10%. Цей ефект стає більш вираженим в менш міцних матеріалах. Така поведінка кераміки при пористості вище 10% може розглядатися як ресурс для зменшення ваги матеріалів в роботах по оптимізації технологічних процесів.

Таким чином композиційна кераміка B_4C - CaB_6, побудована з компонентів з високим і низьким опором руйнуванню, в цілому має опір проникненню більший, ніж для карбіду бору та може розглядатися як перспективний легкий броньовий матеріал.

5.2. Механічні властивості кераміки B_4C - $TiSi_2$

В даному розділі розглядається фазоутворення та механічні властивості композиційного матеріалу системи B_4C - $TiSi_2$ зі зникаючої рідкою фазою.

Склади даних композиційних матеріалів наведені в таблиці 5.6. Для приготування зразків використовували технічні порошки B_4C (ДСТ 5744-74) абразивного призначення виробництва Запорізького абразивного комбінату (Україна) із середнім розміром часток 40 мкм і вмістом вільного вуглецю $C_в \approx 0{,}5\%$. Також використовували порошки дисиліциду титану $TiSi_2$ виробництва Донецького заводу хімреактивів (Україна) (середній розмір часток 60 мкм, вміст $TiSi_2$ > 97%) і, як добавки, які активують спікання, порошок кремнію чистотою > 99% (середній розмір часток 100 мкм) виробництва Запорізького абразивного комбінату.

Таблиця 5.6 - Маркування та склад вихідних шихт кераміки B_4C - $TiSi_2$

Маркування	Склад суміші, (% по масі)			
	B_4C	$TiSi_2$	Si	C
BS3	63	27	10	-
BS4	52	35	13	-
BS31	66,7	28,6	-	4,7
BS32	70	30	-	-
BS33	66,3	28,4	5,3	-
BS34	62,9	27	10,1	-
BS35	60,9	26,1	13	-

Досліджували процес фазоутворення при спіканні шихти зазначених складів, в яких підтримується постійним співвідношення B_4C : $TiSi_2$ = 70 : 30 і додатково вводиться вуглець (у вигляді сажі) або різна кількість кремнію.

У процесі змішування відбувалося додаткове розмелювання часток зі збільшенням реакційної поверхні, що сприяє поліпшенню спікання виробів. Змішування проводили з використанням планетарного млина, барабан якого футерован твердими сплавами. У якості розмельних тіл використовували кулі з TiB_2. Для прискорення процесу розмішування та попередження окислення компонентів розмішування проводили в середовищі ацетону. Режими розмішування підбирали таким чином, щоб кінцевий розмір часток склав менше 2 мкм.

5.2.1. Ущільнення кераміки при гарячому пресуванні

Для отримання даної кераміки використовували метод реакційного гарячого пресування, який дозволяє об’єднати традиційне гаряче пресування з проходженням хімічних реакцій в матеріалі, що спікається. Це сприяє зниженню температур, при яких досягається щільний безпористий стан і забезпечується отримання дрібнозернистої та однорідної структури матеріалу.

У даній роботі виходили з можливості утворення під час процесу спікання таких фаз як B_4Si і B_6Si з припущення, що при спіканні відбувається наступна реакція: $2B_4C + TiSi_2 = TiB_2 + SiC + SiB_6 + C$.

На першому етапі дослідження проводили на модельних сумішах: 1) 75% (об.) B_4C + 25% (об.) $TiSi_2$; 2) 65% (об.) B_4C + 35% (об.) $TiSi_2$.

Дослідження процесу гарячого пресування цих сумішей дозволило встановити два температурних інтервали (приклад наведено на рис. 5.5), в яких має місце висока швидкість ущільнення, характерна для спікання в присутності зникаючої рідкої фази. Для складу № 2 це спостерігається при температурах 1520-1550^{0}C і 1680-1750^{0}C. Для матеріалу складу №1 зі зниженою кількістю силіциду титану залежність усадки від температури пресування має більш плавний характер і виявлені ділянки високих швидкостей ущільнення зміщені в область більш високих температур. Можна зробити висновок, що в шихті №2 швидкість усадки збільшується з ростом вмісту кремнію та силіцидних фаз, які і утворюють рідку фазу [129].

Аналіз залежностей усадки від температури гарячого пресування складів (% по масі) 1 - BS 31 (66,7% B_4C + 28,6% $TiSi_2$ + 5,3% C), 3 - BS 33 (66,3% B_4C + 28,4% $TiSi_2$ + 5,3% Si), 5 - BS 35 (60,9% B_4C + 26,1% $TiSi_2$ + 13% Si) показує, що зі зменшенням вмісту кремнію в шихті та при введенні вуглецю, інтенсивність усадочних процесів при низьких температурах 1500-1600^{0}C зменшується. А інтенсивний процес ущільнення при температурах 1750-1850^{0}C зберігається, що приводить до отримання безпористих зразків зазначених складів при температурі гарячого пресування 1850^{0}C.

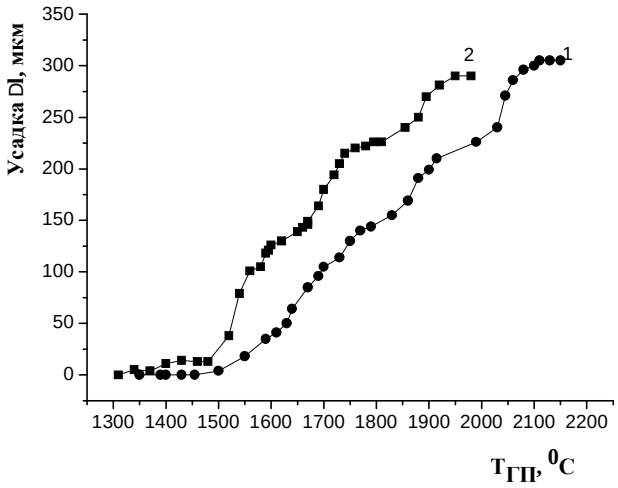


Рисунок 5.5 - Залежність усадки (Δl) від температури гарячого пресування для модельних шихт складів 1 (75% (об.) B_4C + 25% (об.) $TiSi_2$) і 2 (65% (об.) B_4C + 35% (об.) $TiSi_2$).

5.2.2. Фазовий склад матеріалів на основі системи B_4C-$TiSi_2$

З метою аналізу фазоутворення при гарячому пресуванні виконали зйомку рентгенограм на зразках, отриманих при температурах гарячого пресування в інтервалі 1250 - 2100^{0}C.

Було виявлено, що вихідні шихти після розмолу містили, крім заданих, незначну кількість додаткових фаз у вигляді силіциду титану Ti_5Si_3, карбіду та бориду титану, оксидів титану та кремнію, присутність яких пов’язана з частковим окисленням і механоактиваційним синтезом при розмолі порошків. При цьому має місце як окислення первинних фаз (в першу чергу силіциду титану), так і синтез невеликої кількості карбіду та бориду титану.

Результати фазового аналізу гарячепресованих зразків показали, що відповідно до реакції спостерігається утворення вторинних дибориду титану та карбіду кремнію (в залежності від температури спікання різні α- і β-модифікації), силіциду титану. На рентгенограмах виявляється вільний вуглець, присутній зазвичай в гетерофазних матеріалах на основі карбіду бору. Але, ні в одному з досліджених зразків не було знайдено кристалічні силіциди бору (B_4Si

або B_6Si в залежності від температури спікання). Хоча особливості кинетики гарячого пресування - наявність двох ділянок зростання швидкості усадки в температурних інтервалах 1350 - 1400^{0}C і 1750 - 1800^{0}C вказують на їх можливе утворення.

Однак, в експерименті по гарячому пресуванню шихти BS4 (52% B_4C + 35% $TiSi_2$ + 13% Si) при температурі T = 1700^{0}C, в якому мало місце руйнування пресформи, в околиці зразка були виявлені каплеподібні виділення закристалізованої рідкої фази, яка була видавлена з обсягу спікаємого зразка, рентгенограма яких приведена на рис. 5.6.

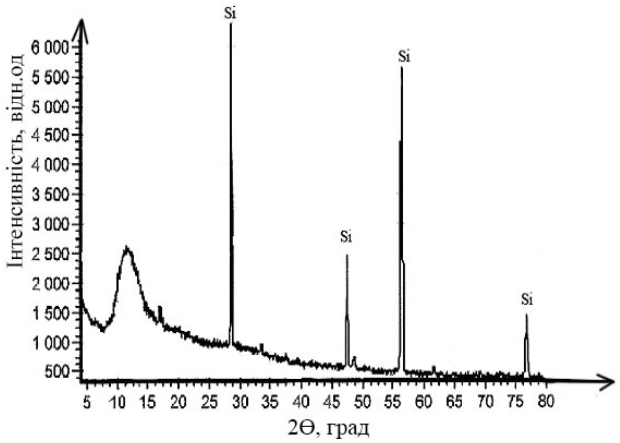


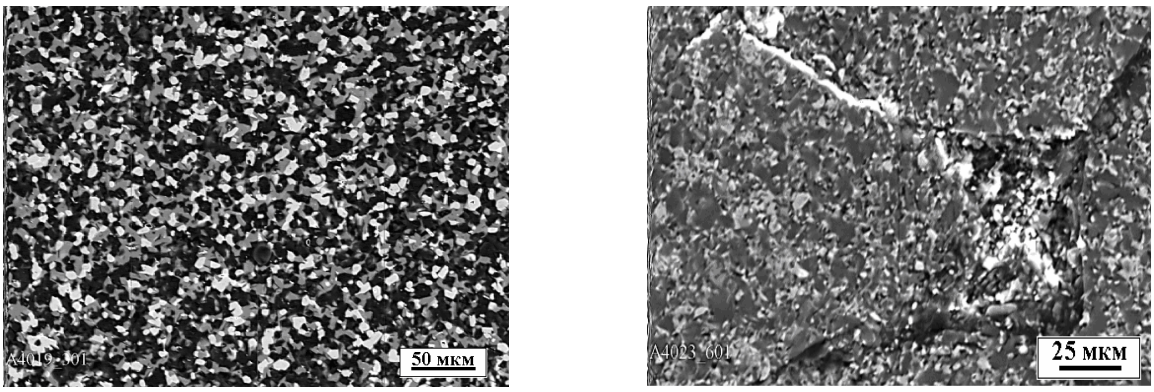
Рисунок 5.6 - Рентгенграма матеріалу “краплі” з кераміки BS4 (52% B_4C+35% $TiSi_2$+13% Si) (T = 1700^{o}C), кремній – внутрішній еталон при зйомці.

Враховуючи високу швидкість охолодження цього матеріалу, він має рентгеноаморфну або нанокристалічну структуру. Перший розмитий дифракційний максимум на куті 2θ ≈ 12^o приблизно збігається з дифракційною лінією d = 7,37 Å боросиліцидної фази, яка містить 40 - 60% ат. бору, і має, відповідно до діаграми стану бор - кремній, температуру плавлення в області 1700 - 1750^{0}C. Аналіз розширення цього максимуму за допомогою формули Селякова - Шерера дає розмір зерен 3 - 4 нм. Це підтверджує механізм реакційного спікання досліджуваної кераміки з формуванням зникаючої рідкої

фази, яка витрачається при взаємодії з оточуючими компонентами на формування гетерофазної структури з вторинними фазами у вигляді боридів титану, карбідів титану та кремнію, а також залишкового вуглецю. Залишкові кількості практично рентгеноаморфних боросилікатів на рентгенограмах кінцевих гарячепресованих зразків не виявляються через високий поріг їх виявлення із-за кутового розширення рефлексів.

5.2.3. Зеренна структура матеріалів на основі системи B_4C - $TiSi_2$

Аналіз мікрофотографій матеріалів на основі системи B_4C - $TiSi_2$ показує, що істотна пористість зразків проявляється тільки при температурах гарячого пресування нижче 1700^0C. Збільшення температури гарячого пресування до 1800^0C дозволяє отримати практично безпористі зразки або зразки з незначною пористістю (близько 1 - 2%). На мікрофотографіях (рис. 5.7 а) карбіди бору та кремнію - сірі зерна, борид титану (біла фаза) розподілений у вигляді включень досить однорідно за об’ємом. Розмір зерен виявлених фаз не перевищує 10 мкм. Проникнення індентора твердості при використанні великих навантажень на індентор (в інтервалі 50 - 200 Н) (рис. 5.7 б) супроводжується крихким руйнуванням безпосередньо в області ділянки контакту. Аналіз областей руйнування при індентуванні показав, що руйнування носить інтеркристалітний характер, з поширенням тріщин між зернами карбіду бору по міжзеренним прошаркам.



а б

Рисунок 5.7 - Мікроструктура зразків складу (% по масі) 52% B_4C+35% $TiSi_2$+13% Si (а) і 66,3% B_4C+28,4% $TiSi_2$+5,3% Si (б – з областями руйнування у відбитків твердості).

5.2.4. Дослідження механічних властивостей

Так як досліджувані матеріали є перспективними в якості стійких до ударних навантажень, то було виміряно ряд важливих механічних характеристик: міцність на згин, твердість в залежності від навантаження, тріщиностійкість, а також, відповідно до [87], контактна міцність на розтяг і стиск, мікроструктурна міцність.

5.2.4.1. Міцність на згин

Значення міцності отриманої кераміки, виміряні на гарячепресованих зразках при режимах близьких до оптимальних, представлені в таблиці 5.7. Величини міцності до 500 - 520 МПа визначаються, в першу чергу, їх мікроструктурною та фазовою неоднорідністю.

Особливий інтерес представляє аналіз міцності на згин в залежності від температури гарячого пресування (рис. 5.8). З рисунка видно два температурних інтервали отримання кераміки: 1) низькотемпературний (близько 1700^{o}C), тобто при спіканні в присутності зникаючої рідкої фази та з величинами міцності близько 500 МПа, з подальшим її зниженням зі

збільшенням температури; 2) при температурах ізотермічної витримки вище 1900^0C, коли має місце традиційне твердофазне спікання із забезпеченням високої міцності тільки при температурах вище 2000^0 С [129].

Таблиця 5.7 - Міцність на згин кераміки B_4C – $TiSi_2$

Матеріал	BS 31	BS 32	BS 33	BS 34	BS 35
Міцність, МПа	450	490	520	500	420

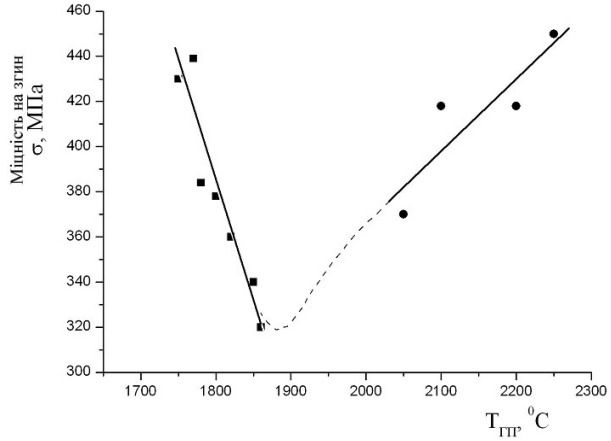


Рисунок 5.8 - Залежність міцності на згин ($\sigma_{зг}$) від температури гарячого пресування ($T_{ГП}$) для зразків складу (% по масі) 52% B_4C+35% $TiSi_2$+13% Si.

При цьому виявляється функціональна залежність міцності від масової кількості кремнію в кераміці (з оптимальною кількістю кремнію близько 6-7%), що власне визначає вміст других кремній-вмістних фаз в композиті.

5.2.4.2. Твердість і характеристики контактної міцності кераміки

В широкому інтервалі навантажень на індентор (50 - 200 Н) значення твердості знаходяться в інтервалі 14 - 20 ГПа зі слабкою її залежністю від навантаження. Самі рівні твердості при цьому виявляються залежними від складу - в цілому твердість максимальна (HV ~ 18-20 ГПа) у кераміки з мінімальним вмістом добавок (% по масі) BS32 (70% B_4C + 30% $TiSi_2$) і має найнижчі значення ~ 16 ГПа у кераміки BS35 (60,9% B_4C + 26,1% $TiSi_2$ +

13% Si) (с максимальною кількістю добавок). Оскільки в області високих навантажень на індентор виявляється зазвичай різке зниження твердості крихких матеріалів, через процеси руйнування, які розвиваються при проникненні, то виявлена слабка чутливість твердості до навантаження при випробуваннях вказує на ускладненість руйнування в досліджуваній кераміці. Як випливає з отриманих даних, введення в матеріал кремнію, яке супроводжується збільшенням кількості “м’якої” боросилікатної фази, призводить до падіння макроскопічної твердості кераміки. Найбільші значення твердості спостерігаються у зразків складу 70% B_4C + 30% $TiSi_2$ (що не містять додаткову кількості кремнію).

Характеристики міцності кераміки, які визначають опір проникненню при ударі, представлені в таблиці 5.8.

В даному випадку зернограничная міцність S характеризує міцність зернограничних прошарків кераміки (наноструктурного або рентгеноаморфного матеріалу на основі силіциду бору). Зі збільшенням навантаження, тобто зі збільшенням обсягів матеріалу, що руйнується, вона зменшується, оскільки є масштабно залежним параметром і виявляється близько 500 МПа для зразків різного складу. Тріщиностійкість отриманої кераміки знаходиться в інтервалі 5 - 6 МПа*$м^{1/2}$ і визначається характеристиками міцності та структури вищезазначених зернограничних прошарків на основі силіцидів бору. Відзначимо також кореляцію між зернограничною міцністю та контактною міцністю на розтяг одержуваної кераміки (рис. 5.9). Наведена залежність доповнює аналогічні співвідношення між зернограничною міцністю та механічними властивостями кераміки на основі бориду цирконію (див. рис. 4.11).

Таблиця 5.8 - Характеристики міцності (контактна міцність на розтяг (σ_f), контактна міцність на стиск (Y), зернограничная міцність (S), тріщиностійкість ($К_{1c}$)) кераміки B_4C - $TiSi_2$

Зразок (% по масі)	Навантаження P, Н	σ_f, МПа	Y, ГПа	S, ГПа	$К_{1c}$, МПа*м$^{1/2}$
70% B_4C + 30% $TiSi_2$	50	736,9	3,9	0,89	4,9
	100	705,7	4,7	0,82	5,5
	156	659,0	4,1	0,74	6.0
	200	472,2	4,1	0,47	5,1
66,3% B_4C + 28,4% $TiSi_2$ +5,3% Si	50	957,9	4,2	1,11	5,5
	100	566,2	3,5	0,68	5,5
	156	601,6	3,65	0,71	5,8
	200	563,8	3,3	0,56	6,1
60,9% B_4C+ 26,1% $TiSi_2$+ 13% Si	50	780,4	3.0	1,04	5,1
	100	743,9	2,2	0,98	6,3
	156	536,1	2,6	0,66	5,3
	200	478,3	2,7	0,48	6,1

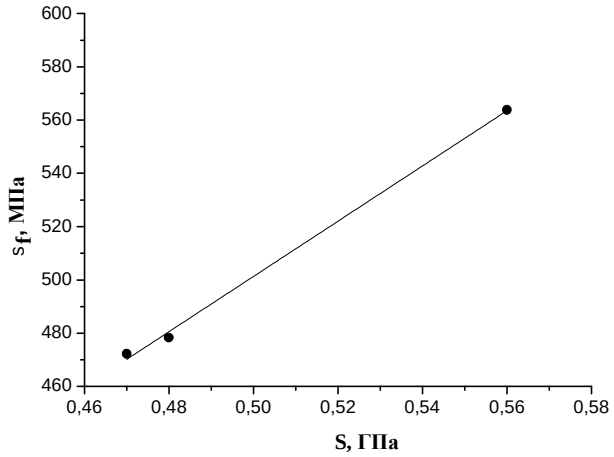


Рисунок 5.9 - Співвідношення між контактною міцністю на розтяг (σ_f) і зернограничною міцністю (S) кераміки B_4C - $TiSi_2$, що досліджувалася при навантаженні на індентор 200 Н.

5.2.4.3. Опір проникненню при ударі

У розглянутих композиційних матеріалах на основі карбіду бору зернограничні новостворені фази на основі силіцидів бору відносяться до відносно “м’яких” тугоплавких з’єднань з більш низькими величинами твердості, міцності та пружними характеристиками, ніж у B_4C. Це поєднання властивостей фаз, відповідно до [130], має забезпечувати композитам високі властивості міцності та опору проникненню при ударі.

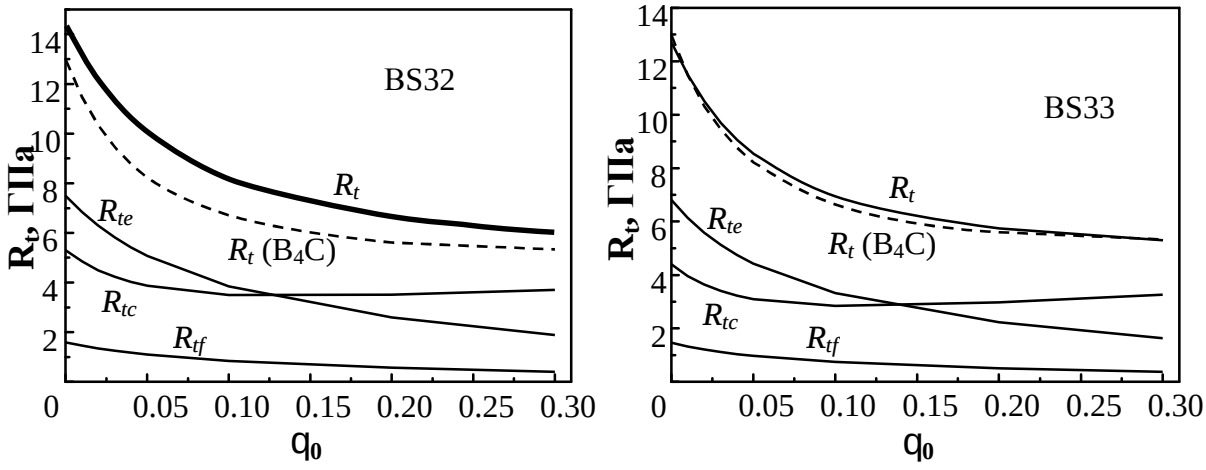
В рамках моделі Б. О. Галанова та співавторів [85], міцності кераміки (контактна міцність на стиск і розтяг), поряд з пружними характеристиками, безпосередньо визначають тиск на майданчику контакту та глибину впровадження ударника, які розвиваються при ударі, тобто характеристики опору кераміки проникненню при ударі. Розрахунки балістичних характеристик кераміки, що визначають її броньові властивості, виконані для керамік BS32 і BS33, які мають характеристики (табл. 5.7), отримані за методикою, використаною в попередньому параграфі, з визначенням характеристики опору проникненню R_t (табл. 5.9) і глибини проникнення для модельних умов удару (ударник - d = 0.75 мм, L = 50 мм, вольфрамовий сплав - ρ = 17,3 г / см^3; Yp = 1 - 2 ГПа, v = 2500 м/с) з варіюванням пористості кераміки (рис. 5.10) [129].

Таблиця 5.9 - Щільність (ρ), модуль Юнга (E), коефіцієнт Пуасона (ν) твердість за Мейером (HM), контактні міцності на розтяг (σ_f) і стиск (Y), опір проникненню при ударі (R_t) керамік (% по масі) BS32 (70% B_4C + 30% $TiSi_2$) і BS33 (66,3% B_4C + 28,4% $TiSi_2$ + 5,3% Si)

№ зразка	ρ, г/см^3	E, ГПа	ν	$HM_{P=200H}$, ГПа	Y, ГПа	σ_f, МПа	R_t, ГПа
BS32	2,98	340,0	0,18	18,3	4,1	472,2	14,37
BS33	2,95	340,0	0,18	16,5	3,3	563,8	12,67

Як показують результати розрахунків для кераміки BS33 (66,3% B_4C + 28,4% $TiSi_2$ + 5,3% Si) величина опору балістичному удару R_t приблизно збігається з такою у кераміки з карбіду бору (рис 5.10 б) і значно вища у кераміки BS32 (70% B_4C + 30% $TiSi_2$) (рис. 5.10а). Обидва типи нової кераміки отримані при температурі близько 1800^{o}C, що на 400 градусів нижче, ніж при гарячому пресуванні інших керамічних матеріалів на основі карбіду бору.

Відзначимо, що в розглянутих нових композиційних матеріалах на основі карбіду бору новостворені фази на основі силіцидів бору є відносно “м’якими” тугоплавкими сполуками зі співвідношенням твердості за Мейером до модуля пружності (HM/E) нижчим, ніж у B_4C. Саме це і забезпечує композитам високі характеристики міцності та опору проникнення при ударі.



а б

Рисунок 5.10 - Залежності опору проникненню (R_t) від початкової пористості (q_0) для керамік (% по масі) 70% B_4C + 30% $TiSi_2$ (а) і 66,3% B_4C + 28,4% $TiSi_2$ + 5,3% Si (б).

5.3. Структуроутворення та деякі властивості композиційної кераміки системи $W_2B_5 – TiB_2 – B_4C$

Хронологічно однією з перших нами була досліджена система матеріалів на онові боридів і боровмісних сполук W_2B_5 - TiB_2 - B_4C [131]. Введення

вольфрам-вмістних тугоплавких сполук мотивувалося задачами забезпечення матеріалів не тільки для захисту від проникнення при балістичному ударі, а й забезпечення захисту від іонізуючих випромінень. При цьому бор ефективно поглинає нейтронну компоненту, а вольфрам - гамма випромінення.

Перспективність використання цих матеріалів обумовлена не тільки їх досить високими значеннями міцності при температурах 1000-1400^{o}C, твердості та тріщиностійкості, а також їх високою зносо- та ударостійкістю, яка витікає з комплекса фізико-механічних властивостей [4, 132]. Компоненти цієї кераміки утворюють евтектичну систему з широкими областями розчинності [132] і це дає можливість використання різних варіантів процесів спікання та термообробки матеріалів для ефективного управління його фазовим складом і структурним станом.

В цьому розділі з використанням різних варіантів технологій підготовки шихт (попередньо синтезовані порошки, використання шихт з деяким вмістом оксидів) було виконано додаткове вивчення системи W_2B_5 - TiB_2 - B_4C.

5.3.1. Структура та механічні характеристики кераміки W_2B_5 - TiB_2 - B_4C в залежності від складу

При гарячому пресуванні був обраний варіант синтезу суміші заданих компонентів, який базується на наступній реакції, яка проходить при спіканні - гарячому пресуванні: $2B_4C + TiO_2 + 2W = W_2B_5 + TiB_2 + 2CO + (B)$.

В результаті цієї реакції утворюється еквімолярна суміш боридів титану та вольфраму з невеликим надлишком вільного бору (до 2% мас.). При цьому, виходили з того, що надлишок бору необхідний для недопущення утворення небажаних нижчих боридів вольфраму. Дефіцит бору може мати місце при боротермічному відновленні оксиду титану: $2TiO_2 + B \rightarrow Ti_2O_3 + BO\uparrow$

При введенні в вихідну шихту надлишку карбіду бору можна змінити склад кінцевого продукту по лінії (50% мол. W_2B_5 + 50% мол. TiB_2) - B_4C. Бор може також реагувати з вільним вуглецем, який присутній в використаних

порошках карбіду бору. Кінцеві склади матеріалів, досліджені в даній роботі і отримані після проходження реакції, відповідають наведеним у табл. 5.10. Для вивчення структури і механічних властивостей матеріалів, отриманих гарячим пресуванням, була виготовлена шихта з умовним позначенням К4 наступного складу: 62,2%W + 13,2%TiO_2 + 23,5%B_4C (% по масі), що відповідає фазовим складам кераміки (50% (об.) TiB_2 + 50% (об.) W_2B_5) + 20% (об.) B_4C.

Таблиця 5.10 - Маркування та склади керамічних матеріалів системи W_2B_5-TiB_2-B_4C

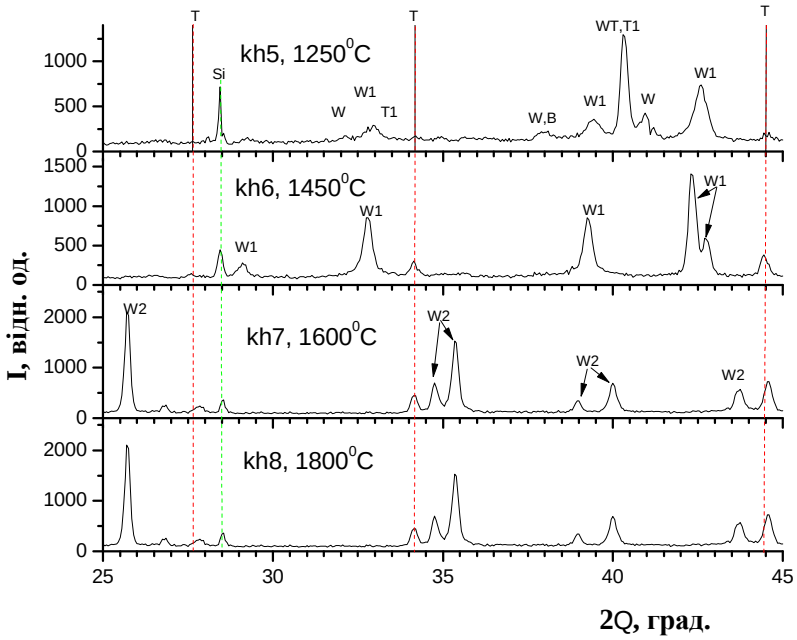
Маркування	Склад вихідної шихти, % (об.)			Склад матеріалу, % (об.)	
	W	TiO_2	B_4C	50%TiB_2+50%W_2B_5	B_4C
К2	66,6	13,9	19,5	100	0
К3	65,1	13,6	21,3	90	10
К4	65,8	14,2	20	80	20
К5	61,2	12,7	26,1	70	30
К6	58,7	12,3	29	60	40

Нагрівання зразків проводилося при чотирьох різних температурах: 1200, 1450, 1600 и 1800^{o}C.

Встановлено, що вже при температурі 1200^{o}C починається реакція відновлення-борирування: $TiO_2 + W+B_4C \rightarrow B_4C + TiB_2 + Ti_2O_3 + WB$.

Після нагріву до 1450^{o}C в зразках присутні наступні сполуки: B_4C, TiB_2, WB, а при нагріванні до 1600^{o}C: B_4C, TiB_2, WB, W_2B_5. При 1800 ^{o}C в матеріалі присутні тільки B_4C, W_2B_5 і TiB_2. Отже, на основі рентгенофазового аналізу можна зробити висновок щодо можливості отримання кераміки даної групи гарячим пресуванням. Рентгенограми кераміки складу W_2B_5-TiB_2-B_4C приведені на рис. 5.11.

Результати вимірювань міцності на згин і щільність отриманих зразків наведені в таблиці 5.11.



Ti-TiB_2, Ti – Ti_2O_3, B – B_4C, W – W_2B, W – WB, W_2 – W_2B_5, WTi – Ti_xW_{1-x}, Si – Si_{et}

Рисунок 5.11 - Фазовий склад кераміки W_2B_5-TiB_2-B_4C, яка отримана в інтервалі температур 1200 – 1800 °С.

Таблиця 5.11 - Міцність на згин ($\sigma_{зг}$) і щільність (ρ) керамічних матеріалів системи W_2B_5 – TiB_2 – B_4C

Маркування	$\sigma_{зг}$ ср., МПа	$\rho_{експ}$, г/см^3	$\rho_{теор}$, г/см^3
К2	510 (21*)	8,5 (0,06)	10,27
К3	500 (34)	8,0 (0,16)	9,5
К4	450 (50)	7,46 (0,18)	8,72
К5	450 (25)	6,92 (0,05)	7,94
К6	500 (10)	6,44 (0,04)	7,17

* У дужках приведені стандартні відхилення величин

З результатів таблиці видно велике відхилення значень щільності зразків від теоретичної щільності. Це обумовлено двома причинами. По-перше, вільний бор, який утворюється в результаті реакції частково або повністю взаємодіє з атмосферою в індукторі гарячого пресування (СО), утворює

вторинний карбід бору, який змінює фактичний склад матеріалу та зменшує його щільність. Це підтверджується тим, що різниця між теоретичною та експериментальною щільністю зменшується при збільшенні вмісту карбіду бору в матеріалі. По-друге, всі зразки, отримані за даною технологією, мають залишкову пористість близько 2 - 7%. У зв'язку з цим, отримана міцність зразків була нижче, ніж очікувана для даних матеріалів і перебувала в інтервалі 450 - 500 МПа практично незалежно від складу шихти.

При подальшому дослідженні для отримання матеріалів кінцевого складу К4 були виготовлені три різні шихти:

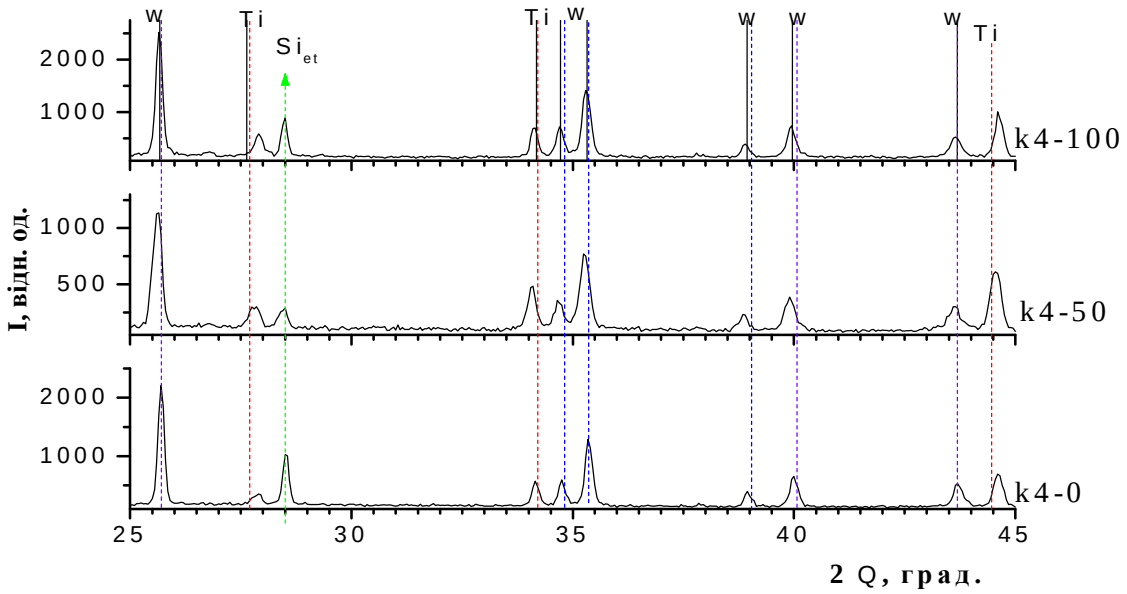
– шихта 1 (К4–100) – шихта складу W - 62,2%, TiO_2 - 13,2%, B_4C - 23,5% (% по масі);

– шихта 2 (К4–0) – шихта для К4, яка отримана з вихідних компонентів (TiB_2, W_2B_5, B_4C);

– шихта 3 (К4–50) – суміш шихт 1 и 2, яка забезпечує отримання при гарячому пресуванні 50% об'єму матеріалу за реакцією $2B_4C + TiO_2 + 2W = W_2B_5 + TiB_2 + 2CO + (B)$ і 50% об'єму матеріалу з вихідних компонентів. Температура гарячого пресування в даному випадку була збільшена до 1900 - 2000°С.

Рентгенофазовий аналіз показав, що гаряче пресування при Т = 2000°С приводить до отримання боридів TiB_2 - W_2B_5 незалежно від способу підготовки шихт (рис. 5.12).

Було виявлено, що найбільшу міцність (до 780 МПа) має кераміка, яка отримана безпосередньо змішуванням заздалегідь синтезованих фаз TiB_2, W_2B_5, B_4C (табл. 5.12).



Ti – TiB_2, W – W_2B_5,

Рисунок 5.12 - Рентгенограми кераміки складу 80% (об.) (W_2B_5 - TiB_2) + 20% (об.) B_4C, яка отримана при T=2000°C з різними варіантами підготовки вихідних шихт.

Таблиця 5.12 - Міцність на згин ($\sigma_{зг}$) кераміки складу 80% (об.) (W_2B_5 - TiB_2) + 20% (об.) B_4C при різних варіантах підготовки шихт

Шихта	$\sigma_{зг}$, МПа при $T_{гп}$=2000°C
К4-100	600 (25)
К4-50	770 (7)
К4-0	780 (3)

* В дужках наведено коефіцієнт варіації $\sigma_{зг}$, %.

При оптимізації режимів підготовки шихт і гарячого пресування міцність кераміки на зразках складу К4-50 (з домішкою 50% реакційно-взаємодіючих компонентів) практично не змінюється (770 ± 40 МПа) навіть при великому розмірі зерна 10 - 15 мкм та рівні пористості до 3%.

Раніше в роботі [133] 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 карбіду бора (60 – 70%) (рис. 5.13) і це добре співвідноситься з раніше розвинутим уявленням [85]: через різні КТР між фазами ($\alpha_{B4C} \sim 5*10^{-6}$, $\alpha_{W2B5,\ TiB2} \sim 8*10^{-6}$) та через особливість локальних полів напружень (рис. 5.14) в розтягнутих частках W_2B_5 і TiB_2 тріщини при руйнуванні поширюються в стиснутій матриці B_4C (рис. 5.15 а) та обходять ці частки.

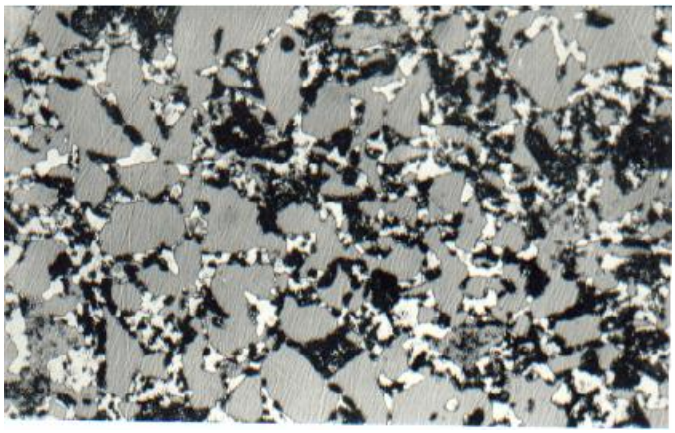


Рисунок 5.13 - Типова структура кераміки системи W_2B_5 − TiB_2 − B_4C при великій кількості B_4C.

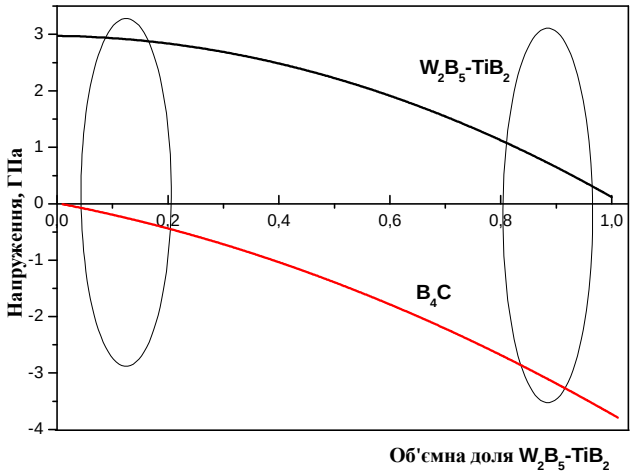


Рисунок 5.14 - Схема пружно-деформованого стану зерен системи W_2B_5 − TiB_2 − B_4C.

Для кераміки W_2B_5 − TiB_2 − B_4C, яка досліджувалася в цьому розділі [131], з малим вмістом карбіда бора отримали міцність порядку 800 МПа. В цій системі матриця W_2B_5−TiB_2 знаходиться в полі невисоких напруг під впливом розтягування, 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 стиснуте зерно B_4C (рис. 5.15 б) з напругами до 3 ГПа. В реальності, така траекторія тріщини буде приводити до затримки її на стиснутих зернах карбіду бору, що сприяє зростанню міцності і що спостерігається в реальному випадку.

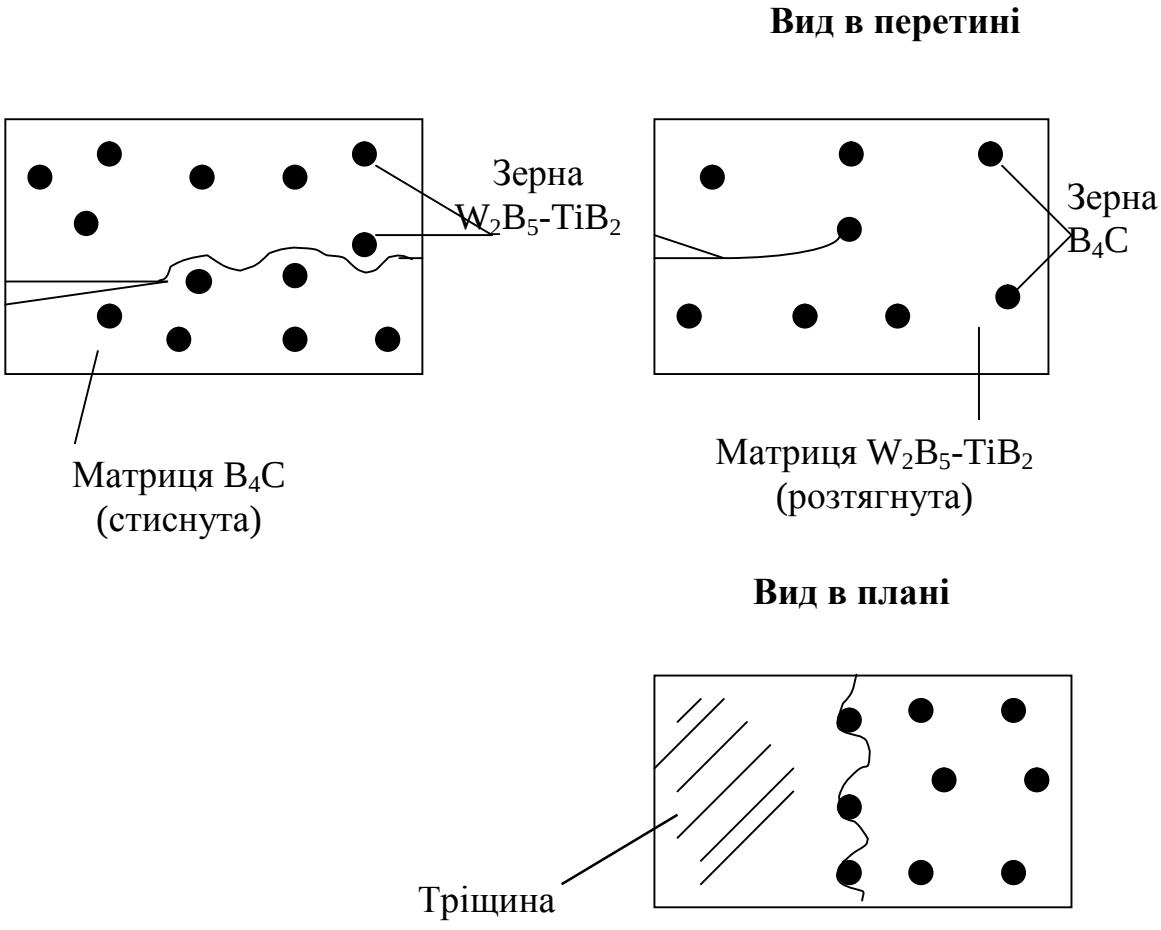


Рисунок 5.15 - Схема розповсюдження тріщин в кераміці двох типів: матриця B_4C стиснута (велика кількість B_4C) (а); матриця W_2B_5 - TiB_2 розтягнута (мала кількість B_4C) (б).

Висновки до розділу 5

1. Результати досліджень гарячепресованої кераміки на основі карбіду бору показали, що присутність вільного вуглецю в кількості до 4% (об.) призводить до зменшення жорсткості матеріалу та падіння модуля Юнга до 400 ГПа і 370 ГПа в кераміці B_4C і B_4C - CaB_6 відповідно.

2. Для кераміки B_4C - CaB_6 міцність на згин виявилася 420 - 425 МПа при високих значеннях макротвердості ($HV_{P = 200\ Н}$ = 25 ГПа). Розрахунок характеристик контактної міцності на стиск показав їх найвищі значення для двофазної системи B_4C - CaB_6 (6,25 ГПа) і перспективність цієї кераміки в якості матеріалів з високим опором проникненню при ударі (R_t ~ 20 ГПа), що істотно вище ніж у однофазної кераміки B_4C (R_t = 13 ГПа).

3. Отримані механічні властивості кераміки B_4C-$TiSi_2$ свідчать про високі значення міцності на згин, контактної міцності на розтяг, контактної міцності на стиск, зернограничної міцності та твердості, які визначають, в сукупності з отриманими низькими температурами спікання (1750-1800^{0}C), перспективність використання досліджуваної кераміки в якості ударостійких матеріалів.

4. Показана можливість отримання широкого спектру керамічних композитів на основі системи W_2B_5-TiB_2-B_4C. Виявлено, що особливості структурного стану цієї кераміки дозволяють на крупнозернистих зразках отримати рівень міцності на згин порядку 770-800 МПа. Крім того, в такій кераміці збільшення вмісту карбіду бору дозволяє істотно знизити вагові показники виробів.

ВИСНОВКИ

Робота присвячена аналізу структурного стану та структурної чутливості механічних властивостей ультрависокотемпературної та ударостійкої кераміки на основі бориду цирконію та карбіду 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 спікані, 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 звязків 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-CO_2) 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 H/E (B_4C-CaB_6, B_4C-$TiSi_2$) 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 W_2B_5 – TiB_2 – B_4C (присутність в структурі всебічного стиску зерен зерен B_4C у кількості ~ 20% (об.)) приводять до гальмування тріщин, які розвиваються на цих зернах і до формування кераміки з високою міцністю 780 - 800 МПа.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Орданьян С. С. Физико-химический базис создания новой керамики с участием борсодержащих тугоплавких соединений и практика его реализации / С.С. Орданьян, В.И. Румянцев, Д.Д. Несмелов, Д.В. Кораблев // Новые огнеупоры. – 2012. - №3. – С. 153 - 156.

2. Борисова А. А. Совместимость тугоплавких соединений с металлами и графитом / А. А. Борисова // – К.: Наукова думка. – 1985. – 248 с.

3. Орданьян С.С. Взаємодія SiC з ZrB_2 / С.С. Орданьян, А.И. Дмитрієв, Е.С. Морошкина // Неорганічні матеріали. – 1989. - №10. - С. 1752 - 1755.

4. Телле Р. Квазитройная система TiB_2–W_2B_5–CrB_2 и ее возможности в эволюции керамических твердых материалов / Р.Телле, Е. Фендлер, Г. Петцов // Порошк. металлургия. – 1993. – № 3. – С. 58 – 69.

5. AcerS-NIST Phase Equilibria Diagrams: NIST Standard Reference Database 31.

6. Пинес Б.Я. Очерки по металлофизике / Б.Я. Пинес // Харьков, Изд. ХГУ. – 1961. – 315 с.

7. Каменецкая Д.С. Проблемы металловедения и физики металлов. / Д.С. Каменецкая // М., Металлургиздат. – 1949. – С. 113 – 131.

8. Сомов А.И. Эвтектические композиции / А.И. Сомов, М.А. Тихоновский // М. «Металлургия». – 1975. – 304 с.

9. Bystrenko A.V. Contact melting and the structure of binary eutectics near eutectic point / A.V. Bystrenko, V.V. Kartuzov // Journal of Alloys and Compounds. - 2014. – № 617. – P. 124 – 128.

10. Hellawell A. Progress in Materials Science. – 1970. – v. 15 (№ 1). – P. 1 - 78.

11. Страумал Б.Б. Фазовые переходы на границах зерен. Жидкофазное и твердофазное смачивание, предсмачивание, предплавление / Б.Б. Страумал // Учебное пособие. – М.: МИСиС. - 2004. – 80 с.

12. Bokhonov B. In situ investigation of stage of the formation of eutectic alloys in Si – Au and Si – Al systems / B. Bokhonov, M. Korchagin // Journal of Alloys and Compounds. - 2000. - № 312. - P. 238–250.

13. Bokhonov B. In-situ investigation of the formation of eutectic alloys in the systems silicon–silver and silicon–copper / B. Bokhonov, M. Korchagin // Journal of Alloys and Compounds. - 2002. – № 335. – P. 149–156.

14. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения. / Г.В. Самсонов, И.М. Винницкий // М.: «Металлургия», –1976. – 558 с.

15. Самсонов Г.В. Твердые соединения тугоплавких металлов / Г.В. Самсонов, Я.С. Уманский // М.: Металлургиздат. – 1957. – 388 с.

16. Самсонов Г.В. Физическое материаловедение карбидов / Г.В. Самсонов, Г.Ш. Упадхая, В.С. Нешпор // К.: Наук. думка. – 1974. – 455 с.

17. Самсонов Г.В. Нитриды / Г.В. Самсонов // К.: Наук. Думка. – 1969. – 378 с.

18. Самсонов Г.В. Бор его соединения и сплавы / Г.В. Самсонов, Л.Я. Марковский, А.Ф. Жигач, М.Г. Валяшко // Киев: изд-во АН УССР. – 1960. – 590с.

19. Самсонов Г.В. Бориды / Г.В. Самсонов, Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов // М.:Атомиздат. - 1975. – 375 с.

20. Кислый П.С. Керметы / П.С. Кислый, Н.И. Боднарук, М.С. Боровикова [и др.] // Киев, Наукова Думка. – 1985. - 272 с.

21. Галанов Б.А. Критерий разрушения композитов с керамической матрицей / Б.А. Галанов, О.Н.Григорьев // Проблемы прочности. - 1993. - № 10. – С. 30-40.

22. Григорьев О.Н. Определение термических внутренних напряжений в однофазных керамических материалах / О.Н. Григорьев, А. Крелль, В.И. Трефилов // Заводская лаборатория. - 1990. - № 7. – С. 36 - 39.

23. Григорьев О.Н. Определение термических напряжений в гетерофазных керамических материалах / О.Н. Григорьев, Г.С. Кривошей // Заводская лаборатория. - 1992. - № 10. - С.30 - 32.

24. Galanov B.A. Structure and properties of shock-resistant ceramics developed at the Institute for Problems in Materials Science, NAS of Ukraine, in Ceramic Transaction / B.A. Galanov, O.N. Grigoriev, S.M. Ivanov, V.V. Kartuzov // “Ceramic Armor Materials by Design”, ed. by W. McCauley et.al., Published by The American Ceramic Society, Westerville, Ohio. – 2001. - vol. 134. - P. 73 - 81.

25. Григорьев О.Н. Внутренние напряжения в композитах на основе нитрида кремния / О.Н. Григорьев, Г.С. Кривошей, Л.П. Хорошун // Заводская лаборатория.- 1992.- № 10. - С. 37-39.

26. Grigoriev O.N. Separation of internal strains and lattice distortion caused by oxygen impurities in aluminium nitride hot-pressed ceramics / O.N. Grigoriev, S.M. Kushnerenko, K.A. Plotnikov, W. Kreher // Advances in X-ray Analysis. - 1995. - 38. - P. 479 - 487.

27. Grigoriev O.N. Sctucture and Properties of SiC-TiB_2 Ceramics / O.N. Grigoriev, Y.G. Gogotsi, V.I. Subbotin, V.V. Kovalchuk // J.Mater. Processing and Manufacturing Science. - 1998. - Vol. 7. - № 1. – P. 99 - 110.

28. Григорьев О.Н. Получение и свойства многослойной керамики системы SiC-TiB_2 / О.Н. Григорьев, А.В. Коротеев, А.В. Клименко // Огнеупоры и техническая керамика. - 2000. - № 11. – С. 20 - 25.

29. Grigoriev O.N. Structure and strength of ceramic multilayered composites / A.V. Koroteev, A.V. Klimenko, E.V. Prylutsky // “Functional Gradient Materials and surface Layers Prepared by Fine Particle Technology”, ed. by M.-I. Baraton and I. Uvarova, Kluwer Acad. Press, Dordrecht. - 2001. - P. 265 - 272.

30. Grigoriev O.N. Oxidation of ZrB_2-SiC-$ZrSi_2$ ceramics in oxygen / O.N. Grigoriev, B.A. Galanov, V.A. Lavrenko, A.D. Panasyuk, S.M. Ivanov, A.V. Koroteev, K.G. Nickel // J. Eur. Ceram. Soc. - 2010. - 30. - P. 2397 - 2405.

31. Аптекман А.А. Деформация и разрушение алмаза в испытаниях на изгиб в температурном интервале 300 – 2100К / А.А. Аптекман, О.В. Бакун, О.Н. Григорьев, В.И. Трефилов // ИДАНСССР. – 1986.- 290. - №4. – С. 845 – 848.

32. Григорьєв О.М. Контактна міцність і механічні властивості композиційних керамічних матеріалів / О.М. Григорьєв, Б.О. Галанов, В.А. Котенко, С.М. Іванов // Фундаментальні орієнтири науки (ФОН): хімія та наукові основи перспективних технологій. – К: Академперіодика. - 2005. – С. 304 – 326.

33. Grigoriev O.N. Separation of internal strains and lattice distortion caused by oxygen impurities in aluminium nitride hot-pressed ceramics / O.N. Grigoriev, S.M. Kushnerenko, K.A. Plotnikov, W. Kreher // Advances in X-ray Analysis.-1995.-38. - P. 479-487.

34. Clougherty E.V. Tech. Rept. No AFML-TR-68-190 / E.V. Clougherty, R.J. Hill, W.H. Rhodes, E.T. Peters // Air Force Materials Laboratory, Wright-Paterson Air Force Base, OH. - 1970.

35. Bull J. Ablation resistant zirconium and hafnium ceramics / J. Bull, M.J. White, L. Kaufman // US patent #5750450. - 1998.

36. Ланин А.Г. Термопрочность материалов / А.Г. Ланин, И.И. Федик // Подольск, НИИ НПО «ЛУЧ». - 2005. - 312 с

37. Орданьян С.С. Система SiC-TiB_2 — основа сверхтвердых износостойких материалов / С.С. Орданьян, А.И. Дмитриев, Е.К. Степаненко [и др.] // Порошковая металургия. — 1987. — № 5. — С. 32—34.

38. Janney M.A. Mechanical properties and oxidation be havior of a hot pressed SiC-15 vol.% TiB_2 composite / M.A. Janney // Amer. Ceram. Soc. Bull. - 1987 (66). — P. 322—324.

39. McMurty C.H. Microstructure and material properties of silicon carbide — titanium boride particulate composites / C.H. McMurty, W. Boeker, S.G. Seshadri // Amer. Cer. Soc. Bull. - 1987(66). — P. 325—329.

40. Toshihiko T. Properties of hot pressed SiC matrix composites with internally—synthesized TiB_2 / T. Toshihiko, W. Shigetaka // J. Cer. Soc. Jap. Int. Ed. — 1989. — № 97. — P. 1188—1191.

41. Yutaka O. Sintering of in-situ synthesized SiC-TiB_2 composites with improved fractu re toughness / O. Yutaka, M.J. Hoffman, G. Petzow // J. Amer. Cer. Soc. — 1992. — № 75. — P. 2479—2483.

42. Ковальчук В.В. Физико-механические и трибологические свойства материалов SiC-MeB_2 / В.В. Ковальчук, А.И. Юга, О.Н. Григорьев // Порошковая металлургия. — 1992. — № 6. — С. 95—99.

43. Macley R.J. R-curve behavior in SiC—TiB_2 / R.J. Macley, K.T. Faber // Ceram. Eng. Sci. Proc. — 1989. — № 10. — P. 1350.

44. Удалов Ю.П. Изготовление и абразивные свойства эвтектических композиций в системе B_4C-SiC-TiB_2 / Ю.П. Удалов, Е.Е. Валова, С.С. Орданьян // Огнеупоры. — 1995. — № 10. — С. 12 — 17.

45. Григорьев О.Н. Структура и свойства SiC-MeB_2 керамики / О.Н. Григорьев, В.И. Субботин, В.В. Ковальчук // Электронная микроскопия и прочность материалов - 1998. № 9. — С. 112—129.

46. Gogotsi Yu.G. Corrosion of High-Performance Ceramics / Yu.G. Gogotsi, V.A. Lavrenko // Springer-Verlag, Berlin. - 1992. — 180 p.

47. Sciti D. Oxidation behaviour of a pressureless sintered HfB_2—$MoSi_2$ composite / D. Sciti, A. Balbo, A. Bellosi // J. Europ. Ceram. Soc. — 2009. — Vol. 29. — P. 1809 — 1815.

48. Григорьев О.Н. Разработка и свойства керамики SiC—B_4C—MeB_2 / О.Н. Григорьев, Ю.Г. Гогоци, Н.П. Бродниковский, В.И. Субботин // Порошковая металлургия. — 2000. — № 5/6. — С. 29 — 42.

49. Лавренко В.А. Взаимодействие материалов системы ZrB_2—$ZrSi_2$ с кислородом при высокой температуре / В.А. Лавренко, В.Д. Дятел, Е.С. Луговая // Порошковая металлургия. — 1982. — № 6. — С. 11 — 18.

50. Monteverde F. Ultra-high temperature HfB_2–SiC ceramics consolidated by hot-pressing and spark plasma sintering / F. Monteverde // Institute of Science and Technology for Ceramics, National Research Council, Via Granarolo 64, I-48018 Faenza, Italy Received 8 November 2005; accepted 24 January 2006 Available online 27 June 2006.

51. Monteverde F. Microstructure and mechanical properties of an HfB_2 + 30 vol.% SiC composite consolidated by spark plasma sintering / F. Monteverde, C. Melandri, S. Guicciardi // Institute of Science and Technology for Ceramics, National Research Council, Via Granarolo 64, 48018 Faenza, Italy Received 18 July 2005; received in revised form 24 January 2006; accepted 4 February 2006.

52. Григорьєв О. М. Розробка фізичних основ створення керамічних композитів із високою контактною міцністю / О. М. Григорьєв, Ю. Г. Гогоци, І. Ф. Михайлов, В. І. Суботін, А. Т. Пугачов, О. В. Соболь // К.: Академперіодика. – 2005. – С. 327 – 343.

53. Ogawa Ichitaro Effects of additions of ZrC and ZrB_2 on oxidation resistance of C/SiC/B_4C composites / Ogawa Ichitaro, Yamamoto Takayoshi // J. Mater. Sci. Lett. - 1992. – 11. - P. 296 - 298.

54. Скороход В.В. Порошковые материалы на основе тугоплавких металлов и соединений / В.В. Скороход // К.: Наукова думка. - 1982.

55. Самсонов Г.В. Электронная теория спекания / Г.В. Самсонов // Теория и технология спекания. - К.: Наукова думка. – 1974. - с. 10-32.

56. Ристич М.М. Структура и механические свойства спеченных материалов / М.М. Ристич, В.И. Трефилов, Ю.В. Мильман, И.В. Гриднева, Д. Дужевич // Белград. – 1992. – 261 с.

57. Гегузин Я.Е. Физика спекания / Я.Е. Гегузин // Наука, Москва. - 1984.

58. Kingery W.D. Ceramic Fabrication Processes / W.D. Kingery // Technol. Press MIT. - New York. - 1958.

59. Кингери У.Д. Введение в керамику / У.Д. Кингери // Стройиздат, Москва. - 1967.

60. Скороход В.В. Реологические основы теории спекания / В.В. Скороход // К: Наукова думка. - 1972.

61. Ashby M.F. Diffusion-accomodated flow and supersplasticity / M.F. Ashby, R.A. Verral // Acta Met. – 1973. – 21. - № 2. - P. 53 – 61.

62. Weertman J. Theory of steady – state creep based on dislocation climb / J. Weertman // J. Appl. Phys. – 1955. – 26. - № 10. - P. 1213 – 1217.

63. Weertman J. Steady – state creep of crystals / J. Weertman // J. Appl. Phys. – 1957. – 28. - № 8. - P. 1185 – 1189.

64. Ускокович Д.П. Активированное спекание / Д.П. Ускокович, Г.В. Самсонов, М.М. Ристич // Фак. электроники, Ниш. – 1974.

65. Belossi A. Processing and properties of ultra-refractory composites based on Zr- and Hf-borides: state of the art and perspectives, in Boron rich solids / A. Belossi, S. Guicciardi, V. Medri, F. Monteverde, D. Scuti, L. Silvestroni,ed by N. Orlovskaya and M. Lugovy // Springer Publ., Dordrecht, Netherland. - P. 147-160.

66. Monteverde F. The addition of SiC particles into a $MoSi_2$-doped ZrB_2 matrix. The effects on densification, microstructure and thermo-physical properties / F. Monteverde // Materials Chemistry and physics. - 2009. - v.113. - № 1/2. – P. 626 - 633.

67. Zon Ji Pressureless densification of ZrB_2-SiC composites with vanadium carbide / Ji Zon, Guo-Jun Zhang, Yan-Mei Kan, Pei-Ling Wang // Scripta metallurgica. – 2008. - v. 59. - P. 309 - 312.

68. Андриевский Р.А. Структура и механические свойства боридных композиционных материалов / Р.А. Андриевский, И.Ф. Байман, А.Т. Пак // Сборник Бориды, ИПМ НАН Украины. – 1990. - С. 119 - 125.

69. Жунковский Г.Л. Некоторые особенности механизма активирования поверхности борида титана элементами с высокой упругостью паров / Г.Л. Жунковский, Л.В. Страшинская, Т.И.Шапошникова, Л.И. Копылова // Сб. Бориды и материалы на их основе, ИПМ НАН Украины - 1994. – С. 151 - 156.

70. Жунковский Г.Л. Некоторые свойства двойного борида титана-хрома, полученного спеканием его активированных порошков / Г.Л. Жунковский, Т.М. Евтушок, Б.У. Шагарова, Е.Е. Остапенко // Спекание и горячее прессование материалов на основе тугоплавких соединений, Издание ИПМ, Киев. – 1986. – С. 70 - 74.

71. Жунковский Г.Л. Износостойкие материалы на основе боридов / Г.Л. Жунковский, Т.М. Евтушок, П.В. Мазур, А.М. Ковальченко // Сб. Бориды и материалы на их основе, ИПМ НАН Украины. – 1994. - С. 147 - 151.

72. Алексеевский В.П. Внедрение стержня в пластину при высокой скорости / В.П. Алексеевский // Физика горения и взрыва.-1966. - 2. - С. 99 - 106.

73. Tate A. Theory for the deceleration of a long rods after impacts / A. Tate // J. Mech.Phys. Solids. - 1967. - 15. - P. 387 - 399.

74. Galanov B.A. On one new modification of Alekseevskii-Tate model for non-stationary penetration of long rods into targets / B.A. Galanov, S.M. Ivanov, V.V. Kartuzov // Int. J. Impact Engng. – 2001. – 26. - P. 201 — 210.

75. Galanov B.A. Structure and properties of shock-resistant ceramics developed at the Institute for Problems in Materials Science, NAS of Ukraine / B.A. Galanov, O.N. Grigoriev, S.M. Ivanov, V.V. Kartuzov // Proc. of the Ceramic Armor Materials by Design Symp. at Pac Rim IV Int. Conf. on Advanced Ceramics and Glass, Nov. 4-8, 2001, Wailea, Maui, Hawaii. Ceramic Transactions, Vol. 134, Westerville, Ohio. – 2002. - P. 73 - 81.

76. Galanov B.A. Investigation of Penetration Resistance Using a New Modification of the Alekseevskii-Tate Model / B.A. Galanov, S.M. Ivanov, V.V. Kartuzov // Int. J. Impact Engng. – 2003. – 29. - P. 263 - 273.

77. Galanov B.A. Numerical-analytical model of penetration of long elastically deformable projectiles into semi-infinite targets / B.A. Galanov, S.M. Ivanov, V.V. Kartuzov // Int. J Impact Eng. – 2008. - v. 35. - P. 1009 - 1021.

78. Galanov B.A. New analytical model of expansion of spherical cavity in brittle material based on concepts of mechanics of compressible porous and powder materials / B.A. Galanov, V.V. Kartuzov, S.M. Ivanov // Int J Impact Eng. – 2008. - v. 35. - P. 1523 - 1528.

79. Galanov B.A. Rheology of Powder and Porous Media in Modeling of Penetration into Porous Ceramic / B.A. Galanov, S.M. Ivanov, V.V. Kartuzov // Ceramic Engineering and Science Proceedings, Advances in Ceramic Armor. - 2010. - Vol. 30. - P. 27 - 38.

80. Галанов Б.А. Пенетрационное сопротивление пористых керамических материалов / Б.А. Галанов, В.В. Картузов, С.М. Иванов // Труды

международной научно-техн. конференции, посвященной 100-летию со дня рождения академика Г.С. Писаренко, Киев. – 2011. – С. 519 - 531.

81. Galanov B.A. Penetration resistance of porous (damaged) glass in impact velocities interval from 300m/s up to 1000m/s / B.A. Galanov, S.M. Ivanov, V.V. Kartuzov, E.V. Kartuzov, D.W. Templenton, S. Bless // 26th Int. Symposium on Ballistics, MIAMI, FL. – 2011. - P. 1445 - 1455.

82. Галанов Б.А. Разрушение керамики и ее сопротивление внедрению высокоскоростных ударников / Б.А. Галанов, О.Н. Григорьев, С.М. Иванов, В.А. Котенко, // Огнеупоры и техническая керамика. - 2004. - №8. - С. 8 - 15.

83. Власов А.С. Особенности кинетики высокоскоростного внедрения в хрупкие среды / А.С. Власов, Ю.А. Емельянов, Е.Л. Зильбербранд [и др.] // Письма в ЖЕТФ. - 1997. - 23. - №3. - С. 271 - 273.

84. Galanov B.A. New hardness model of brittle materials and its experimental testing / B.A. Galanov, O.N. Grigoriev // Proc. 2nd Int.Conf. Ceramics, Verona, 29 Giugno - 4 Luglio 2008, Faenza: ISTEC-CNR, p. On CD-ROM, ISBN/ISSN: 978-88-8080-084-2.

85. Галанов Б.А. Аналитическая модель индентирования хрупких материалов / Б.А. Галанов, О.Н. Григорьев // Электронная микроскопия и прочность материалов. – 2006. - № 14. - С. 4 – 42.

86. Котенко В.А. Физические закономерности механического поведения и свойства композитов с керамической матрицей при локальном нагружении: дис. на соиск. уч. степ. к.ф.-м. наук: 01.04.07. / В.А. Котенко – Киев. – 2008. – 186 с.

87. Галанов Б.А. Статистические характеристики контактной прочности керамики / Б.А. Галанов, О.Н. Григорьев, Е.Г. Трунова // Электронная микроскопия и прочность материалов. - 2002. - № 11. - С. 125 — 135.

88. Григорьев О.Н. Контактная прочность и трещиностойкость хрупких материалов / О.Н. Григорьев, Б.А. Галанов, В.А. Котенко, С.М. Иванов, В.В. Ковальчук, В.А. Лажевский // Металлофиз. новейшие технол. – 2005. – 27. - №8. - С. 1095 – 1112.

89. Богачев И. Н. Введение в статистическое металловедение / И.Н. Богачев, А. А. Вайнштейн, С. Д. Волков // М.: Металлургия. – 1972. – 216 с.

90. Григорьев О.Н. Ударостойкая керамика / О.Н. Григорьев, Б.А. Галанов, С.М. Иванов, В.А. Котенко // Физико-механические проблемы современного материаловедения, Т. 1 под ред. И.К. Походни и др. – К.: Академпериодика. – 2013. – 538 с.

91. Григорьев О.Н. Прочность и стабильность свойств горячепрессованного карбида бора / О.Н. Григорьев, С.А. Лапко, Е.Г. Трунова // Огнеупоры и техническая керамика. - 2005. - № 3. - С.28 - 32.

92. Григорьев О.Н. Структура, физико-механические свойства и особенности разрушения керамики на основе карбида бора / О. Н. Григорьев, В.В. Ковальчук, В.В. Заметайло [и др.] // Порошковая металлургия. — 1990. — № 7. — С. 38 — 43.

93. Карюк Г. Г. Исследование фрикционных характеристик горячепрессованного материала на основе B_4C / Г. Г. Карюк, В. В. Ковальчук, А. И. Юга [и др.] // Порошковая металлургия. — 1988. — №5. — С. 56 — 60.

94. Galanov B. A. Ceramic-matrix composites: theoretical fundamentals / B. A. Galanov, O. N. Grigoriev, Yu. V. Milman, V. I.. Trefilov // Ceramic and Carbon-matrix Composites, ed. by V. Trefilov.-London: Chapman and Hall Publ. - 1995. - P.1 - 29.

95. Григорьев О.Н. Получение и физико-механические свойства композитов B_4C-VB_2 / О.Н. Григорьев, В.В. Ковальчук, О.И. Запорожец [и др.] // Порошковая металлургия. - 2006. - №1/2. - С. 59-71.

96. Григорьев О. Н. Структура и механические характеристики горячепрессованной керамики SiC – MeB_2 – B_4C / О.Н. Григорьев, Л.И. Гладких, О.В. Соболь, З.И. Колупаева, Ю.Г. Гогоци, В.И. Субботин // Сб. Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов (Часть 2). – Харьков: ННЦ ХФТИ. - 2005. – С. 123 – 128.

97. Салтыков С.А. Стериометрическая металлография / С.А. Салтыков // М.: Металлургия. - 1976. – 272 с.

98. Приборы и методы физического материаловедения / Под. ред. М. Вейнберга. – М.: Мир. - 1974. – 364 с.

99 Практическая растровая электронная микроскопия / Под ред. Дж. Гоулдстейна, Х. Яковица. – М.: Мир. - 1978. – 412 с.

100. Ustinov A. Effect of overall composition on thermally induced solid-state transformation in thick EBPVD Al/Ni multilayers / A.Ustinov, L.Olikhovska, T.Melnichenko, A.Shishkin // Surf. And Coat. Technologies. – 2008, - 202. – P. 3832 – 3838.

101. 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. Мелах, С.А. Демченкова // Электронная микроскопия и прочность материалов. – 2014. - №20. – С. 43-51.

102. Русаков А.А. Рентгенография металлов / А.А. Русаков // М.: Атомиздат. - 1977. – 480 с.

103. Бердиков В.Ф. Испытания хрупких материалов методом индентирования / В.Ф. Бердиков, О.И. Пушкарев // Проблемы прочности.– 1985.–№9.–С. 136–140.

104. Пушкарев О.И. Исследование поверхностной прочности и трещиностойкости высокотвердых материалов методом микровдавливания / О.И. Пушкарев, Е.Д. Кузнецова // Новые огнеупоры. – 2002. – №4. – С. 38 – 41.

105. Черепанов Г.П. Механика хрупкого разрушения / Г.П. Черепанов // М.: Наука. - 1974. – 640 с.

106. March D.M. Plastic flow in glass / D.M. March // Proc. Phys. Soc. - 1964. - № 279. – P. 420 - 425.

107. Андриевский Р.А. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе / Р.А. Андриевский, И.И. Спивак // Челябинск, Металлургия. - 1989. – 368 с.

108. 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. Мелах, Т.В. Мосина [и др.] // Электронная микроскопия и прочность материалов. – 2015. – №21. – С. 110-127.

109. Григорьев О.Н. Контактная прочность и трещиностойкость твердых сплавов / О.Н. Григорьев, Б.А. Галанов, В.А. Котенко, С.М. Иванов // Электронная микроскопия и прочность материалов. Киев – 2006. - № 14. - С. 43 - 54.

110. Matsumoto R. Evaluation of fracture toughness determination methods as applied to ceria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal / R. Matsumoto // J. Am. Ceram. Soc. – 1987. – №12. – P. 366 – 368.

111. Niihara K. Evaluation of K_{1c} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent rations / K. Niihara, R. Morena, D. Hasselman // J. Mat. Sci. Let. – 1982. – №1. – P. 13 – 16.

112. Lawn B.R. Fracture of brittle solids / B.R. Lawn // Camdridge University Press. – 1993. – 373 p.

113. Bochko A.V. Elastic Constants and Elasticite Moduli of Cubic and Wurtzitic Boron Nitride / A.V. Bochko, O.I. Zaporozhets // Powder Metallurgy and Metal Ceramics.– 1996. – №7 – 8. – P. 417 – 423.

114. Zaporozhets O.I. A technology for non-destructive testing of metalworks / O.I. Zaporozhets, A.V. Lichko, V.V. Nemoshkalenko [et al.] // Met. Phys. Adv. Tech. – 1999. – №17. – P. 961 – 971.

115. Дарков А.В. Сопротивление материалов / А.В. Дарков, Г.С. Шапиро // М.: Высшая школа. - 1975. – 654 с.

116. Залкин В.М. Природа эвтектического и контактного плавления / В.М. Залкин // М.: Металлургия. – 1987. - 152 с.

117. Zalkin V.M. On the theory of eutectic alloys and presentation of the theory in textbooks on physical metallurgy / V.M. Zalkin // Metal Science and Heat Treatment. – 2009. - V.51. - P. 153 - 160.

118. Уманский Я.С. Рентгенография металлов / Я.С. Уманский // М.: Металлургия. – 1967. - 235 с.

119. Горелик С.С. Рентгенографический и электронноoптический анализ / С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков // М.: Металлургия. – 1970. - 366 с.

120. Dollase W.A. Correction of intensities for preferred orientation of the March model / W.A. Dollase // J. Appl. Cryst. – 1986. – V. 19. – P. 267 – 272.

121. Kazumasa Sugiyama , , "Re-Refinement of a-(AlMnSi)" / Sugiyama Kazumasa, Kaji Nobutaka, Hiraga Kenji // Acta Crystallographica. Section C. - 1998.- 54(4). - P. 445 - 447.

122. Григорьев О.Н. Ультравысокотемпературная керамика для авиационно-космической техники / О.Н. Григорьев, Г.А. Фролов, А.Д. Панасюк, Ю.И. Евдокименко, Л.М. Мелах [и др.] // Авиационно-космическая техника и технология. – 2012. - № 8 (95). - С. 119 - 128.

123. 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. Мелах, Т.В. Мосина [и др.] // Порошковая металлургия. – 2016. – № 11/12. – С. 54 – 70.

124. Меерсон Г.А. Активированное спекание борида циркония / Г.А. Меерсон, А.Е. Горбунов // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1968. - IV, №3. - С. 320 - 324.

125. Григорьев О.Н. Стойкость композитов B_4C – VB_2 при абразивном изнашивании и трении в паре со сталью / О.Н. Григорьев, Б.А. Галанов, В.А. Котенко, В.В. Ковальчук, А.Д. Костенко, П.В. Мазур // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. - №10. – С. 2 - 8.

126. Галанов Б.А. Разрушение керамики и ее сопротивление внедрению высокоскоростных ударников / Б.А. Галанов, О.Н. Григорьев, С.М. Иванов, В.А. Котенко // Огнеупоры и техническая керамика. – 2004. - №8. – С. 8 - 15.

127. Григорьев О.Н. Структура и сопротивление внедрению гетерофазной керамики $B_4C{-}CaB_6{-}TiB_2$ / О.Н. Григорьев, Б.А. Галанов, А.В. Коротеев, В.А. Котенко, Л.М. Мелах // Доповіді НАН України. - 2012. - №10. - С. 83 - 88.

128. Galanov B.A. Penetration Resistance of B_4C-CaB_6 Based Light-Weight Armor Materials / B.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.

129. Григорьев О.Н. Ударостойкая керамика системы B_4C-$TiSi_2$ / О.Н. Григорьев, Л.М. Мелах, А.В. Коротеев, С.М. Иванов, Н.Д. Бега, В.А. Котенко // Наукові нотатки. – 2017. - №58. – С. 86 - 93.

130. Галанов Б.А. Деформация и разрушение сверхтвердых материалов при сосредоточенном нагружении / Б.А. Галанов, О.Н. Григорьев // Проблемы прочности. - 1986. - №10. - С.34 - 42.

131. Коротеев А.В. Технология получения, структурообразование и некоторые свойства композиционной керамики системы W_2B_5-TiB_2-B_4C / А.В. Коротеев, С.Ю. Саенко, В.А. Котенко, Н.Д. Бега, Л.М. Удовенко // Доповіді НАН України. - 2011. - №2. - С. 84 - 89.

132. Серебрякова Т.И. Высокотемпературные бориды / Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов, П.Д. Пешев // М.: Металлургия. - 1991. – 368 с.

133. Григорьев О.Н. Структура и свойства керамики на основе боридов вольфрама, титана и карбида бора / О.Н. Григорьев, Э.В. Прилуцкий, Е. Г. Трунова, И.В. Козак // Порошковая металлургия. – 2002. – № 3/4. – С. 65– 70.

ДОДАТОК

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Коротеев А.В. Технология получения, структурообразование и некоторые свойства композиционной керамики системы W_2B_5-TiB_2-B_4C / А.В. Коротеев, С.Ю. Саенко, В.А. Котенко, Н.Д. Бега, Л.М. Удовенко (Мелах) // Доповіді НАН України. - 2011. - №2. - С. 84-89.

2. Григорьев О.Н. Структура и сопротивление внедрению гетерофазной керамики B_4C−CaB_6−TiB_2 / О.Н. Григорьев, Б.А. Галанов, А.В. Коротеев, В.А. Котенко, Л.М. Мелах // 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. Мелах, В.М. Кисель, А.В. Коротеев, В.А. Котенко // Авиационно-космическая техника и технология. – 2012. - № 8 (95). - С. 119-128.

4. Galanov B.A. Penetration Resistance of B_4C-CaB_6 Based Light-Weight Armor Materials / B.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. Мелах, 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. Мелах, 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. Мелах, Т.В. Мосина и др. // Порошковая металлургия. – 2016. – № 11/12. – С. 54 – 70.

8. Григорьев О.Н. Ударостойкая керамика системы B_4C-$TiSi_2$ / О.Н. Григорьев, Л.М. Мелах, 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. Мелах // III Международная конференция “HighMatTech”, Киев, Украина, 2011. – С. 335.

10. Мелах Л.М. Конструкционная керамика на основе боридов циркония и гафния с боридом вольфрама – структура и некоторые свойства / Л.М. Мелах, 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. Мелах 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 7^{th} International Conference on Experiments / Process / System / Modeling / Simulation / Optimization, Athens, Greece, 2017. – P. 386 – 395.