

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

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ГОНЧАРУК ВІКТОР АНАТОЛІЙОВИЧ**

УДК 538.951.405:620.178.015

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**ВПЛИВ СТРУКТУРНИХ ФАКТОРІВ НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ  
ВИСОКОМІЦНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ  
ТУГОПЛАВКИХ СПОЛУК**

Спеціальність: 01.04.07 – фізика твердого тіла

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів та текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

В.А. Гончарук

Науковий керівник: Мільман Юлій Вікторович, член – кореспондент НАН України,  
професор, доктор фізико – математичних наук

Київ – 2021

## АНОТАЦІЯ

**Гончарук В.А. Вплив структурних факторів на механічні властивості високоміцних композиційних матеріалів на основі тугоплавких сполук.** – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 2021

Проведено системний аналіз механічної поведінки сплавів WC-Co (на отриманих в ідентичних умовах сплавах вивчено вплив розміру часток матриці WC, вмісту Co – зв'язки та температури на комплекс механічних властивостей). Визначено механічні характеристики в широкому інтервалі температур в процесі випробувань на згин. Встановлено 3 температурних інтервали з різним механізмом пластичної деформації.

Встановлено температури в'язко-крихкого переходу досліджених сплавів, коефіцієнти та показники деформаційного зміцнення. Дано фізичне трактування отриманих результатів.

Методом планування експерименту (рівняння регресії) встановлено залежності міцності та тріщиностійкості самозв'язаного SiC поліфракційного складу від розміру і співвідношення фракцій. Показано, що максимальні властивості реалізуються в двофракційній області.

Проведено модельний експеримент та вивчено заліковування тріщини при підвищеній температурі під механічним напруженням. Розроблено і теоретично обґрунтовано методику термомеханічної обробки керамічних карбідокремнієвих матеріалів з метою підвищення міцності та тріщиностійкості.

Вивчено поведінку досліджених композиційних матеріалів методом акустичної емісії при механічному навантаженні. Розроблено і теоретично обґрунтовано 2 методики неруйнівного контролю міцності досліджуваних матеріалів методом АЕ. Показано принципову відмінність характеру АЕ в матеріалах, що складаються лише з крихких фаз (SiC) та в матеріалі, що містить пластичну фазу (WC-Co).

**Ключові слова:** *межа міцності, межа плинності, пластичність до руйнування, тверді сплави, самозв'язаний карбід кремнію, акустична емісія.*

## ABSTRACT

**Goncharuk V. A/ Influence of structural factors on the mechanical properties of high-strength composite materials based on refractory compounds.– Manuscript.**

Thesis for candidate's degree, specialty 01.04.07 – solid state physics – Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, NAS of Ukraine, Kyiv, 2021

A systematic analysis of the mechanical behavior of WC-Co alloys was carried out (on alloys obtained under identical conditions, the influence of the size of particles of the WC matrix, the content of Co-binder and temperature on the complex of mechanical properties was studied). Mechanical characteristics were determined in a wide temperature range during bending tests. Three temperature intervals with different mechanisms of plastic deformation have been established. The temperatures of ductile-brittle transition of the investigated alloys, coefficients and indicators of strain hardening have been established. A physical interpretation of the results obtained is given. The experiment planning method (regression equation) established the dependences of the strength and crack resistance of the self-bonded SiC polyfraction composition on the size and ratio of fractions. It is shown that the maximum properties are realized in the two-fraction region. A model experiment was carried out and the healing of a crack at an elevated temperature under mechanical stress was studied. A technique for thermomechanical treatment of ceramic silicon carbide materials with the aim of increasing strength and crack resistance has been developed and theoretically substantiated. The behavior of the investigated composite materials is studied by the method of acoustic emission under mechanical loading. Two methods of non-destructive testing of the strength of the investigated materials by the AE method were developed and theoretically substantiated. A fundamental difference in the character of AE is shown in materials consisting only of brittle phases (SiC) and in a material containing a plastic phase (WC-Co).

**Key words:** *tensile strength, yield strength, plasticity before fracture, hard alloys, self-bonded silicon carbide, acoustic emission.*

## АННОТАЦИЯ

**Гончарук В.А. Влияние структурных факторов на механические свойства высокопрочных композиционных материалов на основе тугоплавких соединений.** – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела – Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, 2021.

Проведен системный анализ механического поведения сплавов WC-Co (на полученных в идентичных условиях сплавах изучено влияние размера частиц матрицы WC, содержания Co - связки и температуры на комплекс механических свойств). Определены механические характеристики: пределы прочности и текучести, пластичность до разрушения в широком интервале температур в процессе испытаний на изгиб. Установлены температуры вязко-хрупкого перехода. Определены коэффициенты и показатели деформационного упрочнения исследованных сплавов. Дана физическая трактовка полученных результатов.

Выделены 3 температурных интервала с различным механизмом пластической деформации: низкотемпературный интервал (пластическая деформация в процессе механических испытаний имеет место лишь в Co-связке, что обуславливает очень низкую пластичность до разрушения); среднетемпературный интервал (пластическая деформация имеет место не только в связке, но и в WC-каркасе, что приводит к очень сильному деформационному упрочнению); высокотемпературный интервал (зернограничное проскальзывание является преимущественным механизмом деформации).

Методом планирования эксперимента (уравнение регрессии) установлены зависимости прочности и трещиностойкости самосвязанного SiC полифракционного состава от размера зерна SiC и соотношения фракций. Показано, что максимальные значения механических свойств достигаются для двухфракционных составов.

Проведен модельный эксперимент на моно и поликристаллическом кремнии. Получена температурная зависимость предела прочности и изучено залечивание трещины при повышенной температуре под механическим напряжением. Показано,

что оптимальная температура для этого примерно соответствует пику на кривой предела прочности. Механическое напряжение примерно равно 80 - 90 % от предела прочности при заданной температуре. На основании этого впервые разработана и теоретически обоснована методика термомеханической обработки керамических карбидокремниевых материалов (и как сопутствующий результат – для кремния) с целью повышения прочности и трещиностойкости.

Изучено поведение исследованных композиционных материалов методом акустической эмиссии (АЭ) при механическом нагружении в процессе испытаний на трехточечный изгиб и при индентировании. Установлено, что наиболее информативным параметром АЭ, характеризующим процессы зарождения и развития дефектов в материале является суммарная амплитуда. На основании экспериментальных данных разработаны 2 методики неразрушающего контроля прочности исследуемых материалов методом АЭ. Дано теоретическое обоснование упомянутым методикам. Доказано, что в процессе определения предела прочности материала, он не повреждается.

Показано принципиальное отличие характера АЭ в материалах, состоящих только из хрупких фаз (SiC) и в материалах, содержащем пластичную фазу (WC-Co). В первой группе материалов АЭ, по-видимому, обусловлена зарождением и движением трещин, во второй – в основном движением дислокаций. Этим объясняется и различный ход зависимостей предела прочности от величины суммарной амплитуды АЭ.

**Ключевые слова:** *предел прочности, предел текучести, пластичность до разрушения, твердые сплавы, самосвязанный карбид кремния, акустическая эмиссия.*

## Список публікацій за темою дисертації

### Роботи, в яких опубліковані основні результати дисертації

1. Дыбань, Ю.П. Влияние зернового состава SiC-наполнителя на структуру и прочность реакционноспеченного карбида кремния / Ю.П. Дыбань, В.М. Миролюз, И.В. Гриднева, В.Д. Базилевич, С.И. Чугунова, **В.А. Гончарук** // Порошковая металлургия. – 1989. №8. – С. 73-81.
2. Исследование по повышению механических свойств стержней из твердых сплавов зонным переплавом / Ю.Б. Падерно, В.А. Кривцов, Ю.Б. Аскоченский, **В.А. Гончарук** // Перспективные композиционные материалы. – ИПМ АН УССР, 1990. – С.21-27.
3. Мильман, Ю.В. Изучение механических свойств керамики методом акустической эмиссии / Ю.В.Мильман, В.В.Данилов, **В.А. Гончарук**// Polish Ceramic Bulletin. – 1994. – Vol.45, No.7. – P.197-211.
4. Иполитова, Г.В. Механическая и термическая стойкость SiC-носителей катализатора / Г.В. Иполитова, Л.А. Шипилова, Ю.П. Дыбань, **В.А. Гончарук**, И.В. Гончарова // Порошковая металлургия. – 1996. – №11-12. – С.29-36.
5. Milman, Yu.V. Low and high temperature hardness of WC-6wt%Co alloys / Yu.V. Milman, S.I. Chugunova, **V.A. Goncharuck**, S. Luyckx, I.T. Northrop // Inter. J. of Refractory Metals & Hard Materials. – 1997. – Vol. 15. – P.97-101.
6. Milman, Yu.V. Effect of crack-tip stress relaxation under load on silicon strength characteristics / Yu.V. Milman, I.V. Gridneva, I.V. Goncharova, **V.A. Goncharuck** // Science of Sintering. – 1998. – Vol.30(1). – P.29-36.
7. Мильман, Ю.В. Механические свойства и механизм деформации WC-Co твердых сплавов в широком температурном интервале / Ю.В. Мильман, С. Люкс, **В.А. Гончарук**, С.И. Чугунова, Дж.Т. Нортроп, И.В. Гончарова // Электронная микроскопия и прочность материалов. – 2001. – Вып.11. – С.164-176.

8. Мильман, Ю.В. Акустическая эмиссия в керамических материалах на основе нитрида и карбида кремния при изгибе / Ю.В. Мильман, Ю.Г. Гогоци, **В.А. Гончарук** // Доповіді НАН України. – 2001. – №11. – С.68-74.

9. Milman, Yu.V. Results from bending tests on submicron and micron WC-Co grades at elevated temperatures / Yu.V. Milman, S. Luycx, **A.V. Goncharuck**, J.T. Northrop // Inter. J. of Refractory Metals & Hard Materials. – 2002. – Vol.20. – P.71-79.

10. Slipenyk, A. Properties of P/M processed particle reinforced metal matrix composites specified by reinforcement concentration and matrix-to-reinforcement particle size ratio / A. Slipenyk, M. Kuprin, Yu. Milman, **V. Goncharuk**, J. Eckert // Acta Materialia. – 2006. – Vol.54, issue 1. – P.157-166.

11. А.с. 1696995 СССР, МКИ<sup>3</sup> G 01 N 29/14. Способ неразрушающего контроля прочности изделий из хрупких материалов / А.М. Лексовский, Ю.В. Мильман, В.В. Данилов, **В.А. Гончарук**, Б.Л. Баскин, И.В. Гриднева, С.И. Чугунова, Р.Г. Тимченко (СССР). – №4721779/28; заявл. 20.07.89; опубл. 07.12.91, Бюл.№45.

### Роботи, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

1. Гнесин, Г.Г. Структура и механические свойства керамики на основе самосвязанного карбида кремния / Г.Г. Гнесин, Ю.П. Дыбань, В.М. Миролюз, **В.А. Гончарук** // Межотраслевая научная конференция “Конструкции и технология получения изделий из неметаллических материалов” (Москва, 1990). Материалы конференции. – М.: ВНИИМИ, 1990. – С.21-22.

2. Данилов, В.В. Акустическая эмиссия при деформировании и разрушении самосвязанного SiC / В.В. Данилов, Б.Л. Баскин, **В.А. Гончарук** // VII Всесоюзный семинар “Получение, свойства и применение нитридов и карбидов” (Рига, Латвия, апрель 1991). Сборник трудов. – Рига, 1991. – С.21-23.

3. Luycx, S. Comparison of plastic and elastic behaviour of submicron and micron-sized WC-Co grades at temperatures between 20 to 1000 °C / S. Luycx, I.T. Northrop, Yu.V. Milman, **V.A. Goncharuck** // 1998 Powder Metallurgy World Congress and

Exhibition (Granada, Spain, 18-22 October 1998). Proceedings. – Granada, 1998. – Vol. 4. – P.27-39.

4. Мильман, Ю.В. Акустическая эмиссия при индентировании материалов / Ю.В. Мильман, А.Н. Слипенюк, А.И. Сирко, **В.А. Гончарук** // IV Международный семинар “Современные проблемы прочности” (Старая Русса, Россия, 18-22 сентября 2000). Сб. научных трудов. – Старая Русса, 2000. – С.92-98.

5. Milman, Yu.V. Mechanical properties in bending tests and mechanical behaviour of submicron and micron WC-Co grades at elevated temperatures / Yu.V. Milman, S.B. Luysckx, **V.A. Goncharuck**, J.T. Northrop // 15<sup>th</sup> International Plansee Seminar, P/M Hard Materials; eds. G. Kneringer, P. Rödhammer and H. Wildner (Plansee Holding AG, Reutte, Austria, May 2001). Proceedings. – Reutte, 2001. – Vol.2. – P.75-90.

6. Мильман, Ю.В. Исследование механических свойств и механизма деформации твердых сплавов WC-Co в широком температурном интервале / Ю.В. Мильман, С. Люкс, С.И. Чугунова, **В.А. Гончарук**, И.В. Гончарова, Н.И. Даниленко // XXVII Международного семинара “Актуальные проблемы прочности” (Киев, Украина, 3-5 июля 2001). Сб. трудов. – Киев, 2001. – С.47-48.

7. Мильман, Ю.В. Исследование поведения материалов методом акустической эмиссии в процессе индентирования / Ю.В. Мильман, А.Н. Слипенюк, **В.А. Гончарук** // Международная конференция «Современное материаловедение: достижения и проблемы»: MMS-2005, под ред. В.В.Скоророхода (Киев, Украина, 26-30 сентября 2005). Тезисы докладов. – Т.1. – С.876-877.



## ЗМІСТ

|  |    |
|--|----|
| ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....   | 10 |
| ВСТУП.....   | 11 |
| РОЗДІЛ 1 Огляд літератури.....   | 16 |
| 1.1 Фізичні основи міцності і пластичності матеріалів.....   | 16 |
| 1.2 Конструкційна кераміка на основі карбіду кремнію.<br>Механізми підвищення міцності і тріщиностійкості..... | 24 |
| 1.3 Тверді сплави WC-Co. Механізм деформації і<br>руйнування в широкому інтервалі температур.....              | 32 |
| 1.4 Явище акустичної емісії при навантаженні твердих тіл.....  | 40 |
| 1.5 Висновки та постановка задачі дослідження.....   | 46 |
| РОЗДІЛ 2 Матеріали та методика досліджень.....   | 46 |
| 2.1 Матеріали для досліджень.....  | 46 |
| 2.2 Методика механічних випробувань.....   | 46 |
| 2.3 Методика акустичної емісії.....  | 47 |
| РОЗДІЛ 3 Тверді сплави WC – Co.....  | 48 |
| 3.1 Технологія отримання сплавів WC – Co.....  | 48 |
| 3.2 Структура і механічні властивості сплавів WC – Co.....   | 51 |
| 3.2.1 Межа плинності.....  | 58 |
| 3.2.2 Межа міцності.....   | 61 |
| 3.2.3 В`язко – крихкий перехід.....  | 63 |
| 3.2.4 Пластичність до руйнування.....  | 64 |
| 3.2.5 Деформаційне зміцнення.....  | 65 |
| 3.3 Висновки до розділу 3.....   | 71 |
| РОЗДІЛ 4 Самозв`язаний карбід кремнію.....   | 73 |
| 4.1 Технологія отримання самозв`язаного SiC.....   | 73 |
| 4.2 Фізико – механічні властивості карбідокремнієвої кераміки.....   | 74 |
| 4.2.1 Вплив фракційного складу зерен SiC на міцність та<br>тріщиностійкість самозв`язаної кераміки.....        | 74 |

|  |   |     |
|--|---|-----|
| 4.2.2  | Температурна залежність межі міцності і механізм підвищення механічних характеристик самозв'язаного SiC.....  | 86  |
| 4.2.3  | Розробка методу визначення межі міцності виробів складної форми із самозв'язаного SiC.....  | 96  |
| 4.3  | Висновки до розділу 4.....  | 108 |
| РОЗДІЛ 5 Застосування методу АЕ для аналізу механічних властивостей високоміцних композиційних матеріалів..... |   | 109 |
| 5.1  | Дослідження самозв'язаного SiC методом АЕ в процесі механічного навантаження і розробка способу неруйнівного контролю механічних властивостей матеріалу. Застосування методу АЕ для прогнозування руйнування матеріалу..... | 110 |
| 5.2  | Порівняльний аналіз АЕ при індентування керамік SiC і твердих сплавів WC-Co.....  | 118 |
| 5.3  | Висновки до розділу 5.....  | 126 |
| ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....   |   | 127 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....  |   | 129 |

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

АЕ – акустична емісія

ТМО – термомеханічна обробка

СКК – самозв'язаний карбід кремнію

РКМ – реакційно-спечений карбідокремнієвий матеріал

РСНК – реакційно-спечений нітрид кремнію

$\sigma_f$  – межа міцності

$\sigma_s$  – межа плинності

$\delta$  – пластичність до руйнування

$\delta_H$  – характеристика пластичності

$K_{1C}$  – тріщиностійкість

HV – твердість за Віккерсом

C – зв'язність

E – модуль Юнга

N – коефіцієнт деформаційного зміцнення

n - показник деформаційного зміцнення

$\Sigma U$  – сумарна амплітуда АЕ

$\sigma_{AE}$  – напруження, при якому характер АЕ змінюється з дискретного на безперервний

## ВСТУП

В останні десятиріччя високоміцні композиційні матеріали знаходять все більш широке використання. Композиційний матеріал - неоднорідний суцільний матеріал, що складається з двох або більше компонентів, серед яких можна виділити зміцнюючі елементи, що забезпечують необхідні механічні характеристики матеріалу, і матрицю, що забезпечує спільну роботу зміцнюючих елементів. Механічна поведінка композиту визначається співвідношенням властивостей зміцнюючих елементів і матриці, а також міцністю зв'язку між ними. Ефективність і працездатність матеріалу залежать від правильного вибору вихідних компонентів і технології їх суміщення, покликаної забезпечити міцний зв'язок між компонентами при збереженні їх початкових характеристик. Як наслідок, вивчення їх структури та механічних властивостей в широкому інтервалі набуває все більшого наукового і практичного значення. Більшість з цих матеріалів мають незначну пластичність або зовсім крихкі. Це призводить до значної розбіжності значень механічних властивостей між виробами з вказаних матеріалів. Принципово нові можливості для визначення механічних властивостей крихких матеріалів надає метод акустичної емісії (АЕ), який дозволяє визначити міцність конкретного зразка (виробу), не руйнуючи його.

У теперішній час існує багато наукових робіт, присвячених вивченню композиційних матеріалів, виконаних вченими в різних країнах. В Україні – це роботи В.І. Трефілова, Ю.В. Мільмана, С.О. Фірстова, С.С. Пономарьова, О.М. Григор'єва, О.Ю. Попова С.М. Дуба, Б.М. Мордюка; за кордоном ці проблеми вирішують – С.Б. Люкс; Дж. Нортроп, М. Ли, Л.С. Сигл та ін. Кількість наукових публікацій, що присвячені вивченню композиційних матеріалів, збільшується з кожним роком, але існує невелика кількість робіт, в яких механічна поведінка композитів розглядаються не тільки з позицій механіки, а й з урахуванням фізичних процесів. В роботах ряду як українських, так і закордонних вчених було показано важливість застосування методики АЕ для вивчення поведінки матеріалів в процесі навантаження. Однак проблеми дослідження механізмів деформації і руйнування та визначення механічних характеристик малопластичних та крихких композиційних

матеріалів потребують подальшого розвитку теоретичних основ їх поведінки та методики АЕ.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дослідження за темою дисертації відповідає основним напрямам робіт Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України в рамках бюджетних тем: «Розробка технології виробництва композиційної кераміки універсального призначення на основі карбіду та нітриду кремнію із заданим комплексом термомеханічних та електротехнічних властивостей» (№ держ. реєстр. 01.85.0-058298, 1985 р.), національних проектів: «Розробка нового покоління легкої броні на основі шаруватих композитів» (№ 437/445, 2016 – 2017 рр.); «Розробка легких ударостійких сплавів для захисту» (№453/473, 2018 – 2021 рр) та міжнародних проектів УНТЦ: №1997 «Пластичність та деформаційні криві, отримані методом індентування для кераміки та покриттів» (2002–2004 рр.); №4450 «Розробка та синтез наноструктурних 3D-форм та покриттів із використанням інтегральної нанотехнологічної схеми» (2010 – 2012 рр.).

**Мета і завдання дослідження.** Метою дисертаційної роботи є розвиток фізичних уявлень щодо оцінки характеристик міцності та пластичності матеріалів методами механічних випробувань та акустичної емісії АЕ.

Досягнення поставленої мети визначило вирішення наступних задач:

- Вивчення впливу розміру часток і співвідношення компонентів на структуру і характеристики міцності досліджуваних композиційних матеріалів
- Встановлення загальних закономірностей щодо досягнення оптимальних механічних властивостей досліджуваних матеріалів
- Вивчення впливу температури на механічну поведінку досліджуваних матеріалів. Розробка методу термомеханічної обробки для підвищення характеристик міцності керамічних матеріалів
- Розробка способу неруйнівного контролю міцності матеріалів (встановлення фізичних закономірностей, що визначають зв'язок параметрів АЕ і міцності матеріалу)

**Об'єкт досліджень:** фізико-механічна поведінка та механічні властивості матеріалів при механічних випробуваннях в широкому інтервалі температур з реєстрацією АЕ (при кімнатній температурі).

**Предмет досліджень:** тверді сплави WC-Co; самозв'язаний SiC (основні). Кремній; алюмінієвий сплав В95 (допоміжні).

**Методи досліджень:** механічні випробування; акустична емісія; оптична мікроскопія; растрова електронна мікроскопія; вимірювання твердості.

### **Наукова новизна отриманих результатів.**

1. Проведено дослідження механічних властивостей композиційних матеріалів з крихкою матрицею та крихкою та пластичною зв'язкою. Встановлено закономірності формування оптимальної структури та властивостей вказаних матеріалів.

2. Вперше зроблено системний аналіз механічної поведінки сплавів WC-Co в широкому температурному інтервалі (на отриманих в ідентичних умовах сплавах вивчено вплив розміру часток матриці, вмісту Co – зв'язки та температури на комплекс механічних властивостей). Також вперше вивчені механічні властивості сплавів з близькими до нанорозмірних частками WC.

3. Проведено дослідження і дано фізичне трактування температурної залежності міцності SiC з використанням узагальненої схеми температурної залежності механічних властивостей. Отримано експериментальне підтвердження (модельний експеримент на кремнії) зазначеного трактування. Встановлено факт заліковування тріщин в крихкому матеріалі при нагріванні та витримці при механічному напруженні в певному температурному інтервалі. Вперше запропоновано методику термомеханічної обробки керамічних матеріалів, яка дозволила суттєво підвищити їх міцність та тріщиностійкість.

4. Методом акустичної емісії вивчено механічну поведінку досліджених матеріалів при механічному навантаженні. Визначено параметр АЕ, найбільш інформативний при визначенні межі міцності матеріалу – сумарна амплітуда  $\Sigma U$ . Вперше розроблено теоретичні основи та алгоритм практичного застосування методики неруйнівного контролю межі міцності  $\sigma_p$  композиційних матеріалів

методом АЕ. Показано принципову відмінність характеру АЕ в суто крихких матеріалах та тих, що містять пластичну фазу.

**Практичне значення одержаних результатів.** Системний підхід, продемонстрований при вивченні високоміцних композиційних матеріалів на основі тугоплавких сполук, дозволив виявити закономірності отримання оптимального комплексу механічних властивостей. Зокрема, визначити оптимальний розмір і співвідношення часток крихкої матриці та вмісту зв'язки.

Вперше розроблено та відпрацьовано алгоритм термомеханічної обробки керамічних матеріалів, який дозволив досягнути підвищення міцності на 50%, а тріщиностійкості – до 150 %.

Розроблені теоретичні основи контролю міцності суто крихких матеріалів методом АЕ і подальше експериментальне підтвердження дозволили встановити, що АЕ в цих матеріалах спричинена виникненням та рухом тріщин. В матеріалах же, що містять пластичну фазу, суттєвий внесок в АЕ вносить рух дислокацій.

Показано, що метод АЕ може бути застосований для неруйнівного контролю з високою точністю (похибка не перевищує 3,5%) межі міцності  $\sigma_p$  зразків кераміки, використовуючи рівняння  $\sigma_p = A - B \cdot \ln \Sigma U$ , де А і В - константи.

**Особистий внесок здобувача.** Дисертація є узагальненням результатів досліджень, які були виконані автором в Інституті проблем матеріалознавства НАН України під керівництвом чл.-кор. НАН України, професора, д.ф.-м.н. Ю.В. Мільмана. Автором проаналізовано літературні джерела з означеної тематики, виконано експериментальні дослідження механічних властивостей в широкому інтервалі температур (-196...1000 °С) на згин та визначено характеристики міцності і пластичності великої групи композиційних матеріалів з різною структурою та різним типом зв'язки. Обробка і аналіз отриманих результатів, написання ряду наукових статей, підготовка доповідей на конференціях здійснювалися дисертантом.

Визначення мети, задач та методик досліджень здійснювалось разом з Ю.В. Мільманом. Механічні випробування на згин в усьому інтервалі температур, аналіз кривих навантаження, вимірювання твердості та дослідження матеріалів методом АЕ здійснювалось дисертантом самостійно. Розробка теоретичних основ

методу контролю міцності – разом с Ю.В. Мільманом. Растрова електронна мікроскопія (SEM) здійснена разом з М.І. Даниленком; оптична мікроскопія – спільно з Н.П. Захаровою. Матеріали для дослідження (самозв'язаний SiC, алюмінієвий сплав В95 та кремній) були отримані в ІПМ НАНУ під керівництвом проф. Ю.В. Мільмана та проф. Г.Г. Гнесіна. Тверді сплави WC-Co з різним розміром та вмістом часток WC були отримані в Південноафриканській республіці (ПАР) на підприємстві, яке виробляє високоякісні сплави. Склад і структура сплавів для досліджень були попередньо узгоджені.

**Апробація отриманих результатів.** Матеріали дисертаційної роботи доповідались та обговорювалися на 7 міжнародних наукових конференціях:

Межотраслевая научная конференция “Конструкции и технология получения изделий из неметаллических материалов” (Россия, Москва, 1990), VII Всесоюзный семинар “Получение, свойства и применение нитридов и карбидов” (Рига, Латвия, апрель 1991); 1998 Powder Metallurgy World Congress and Exhibition (Granada, Spain, 1998); IV Международный семинар “Современные проблемы прочности” (Старая Русса, Россия, 2000); 15<sup>th</sup> International Plansee Seminar, P/M Hard Materials; eds. G. Kneringer, P. Rödhammer and H. Wildner (Plansee Holding AG, Reutte, Austria, 2001); XXVII Международного семинара “Актуальные проблемы прочности” (Киев, Украина, 2001); «Современное материаловедение: достижения и проблемы»: MMS-2005, (Киев, Украина, 2005).

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 18 друкованих праць (з них 9 статей у фахових журналах та 7 тез наукових конференцій).

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку літератури. Повний обсяг дисертації становить 153 сторінок, з них 132 сторінок основного тексту, який включає в себе 47 рисунків, 11 таблиць та бібліографію (168 найменування).



## РОЗДІЛ 1

### Огляд літератури

#### 1.1. Фізичні основи міцності та пластичності матеріалів.

Выполненные в 60-80-х гг. минувшего столетия фактографические исследования позволили классифицировать микромеханизмы разрушения, реализуемые в различных материалах. В основе классификации лежат две основные характеристики: структурный признак и вязкость разрушения. По структурному признаку различают внутрикристаллитное (транскристаллитное) разрушение, идущее по телу зерен и субзерен, и межкристаллитное (интеркристаллитное) разрушение, идущее по границам зерен и субзерен. По вязкости разрушения различают хрупкое, квазихрупкое и вязкое разрушение. Следует отметить, что возможно любое сочетание указанных характеристик и, таким образом, в материалах могут иметь место 6 основных типов разрушения, типичные фрактограммы которых представлены на рис. 1.1. Коснемся этого более подробно.

Условие хрупкого разрушения (критерий Гриффитса) приводит к зависимостям:

$$\sigma_p = \sqrt{2E\gamma_0 / \pi a} \quad (1.1)$$

(плоское напряженное состояние) и

$$\sigma_p = \sqrt{\frac{2E\gamma_0}{\pi(1-\nu^2)a}} \quad (1.1a)$$

(плоская деформация).

Здесь  $\sigma_p$  — напряжение разрушения;  $a$  — половина длины трещины;  $E$  — модуль Юнга;  $\nu$  — коэффициент Пуассона. Орован вместо поверхностной энергии  $2\gamma_0$  ввел в эти выражения величину  $2\gamma_0 + \gamma_{II}$  (где  $\gamma_{II}$  — энергия, затраченная на

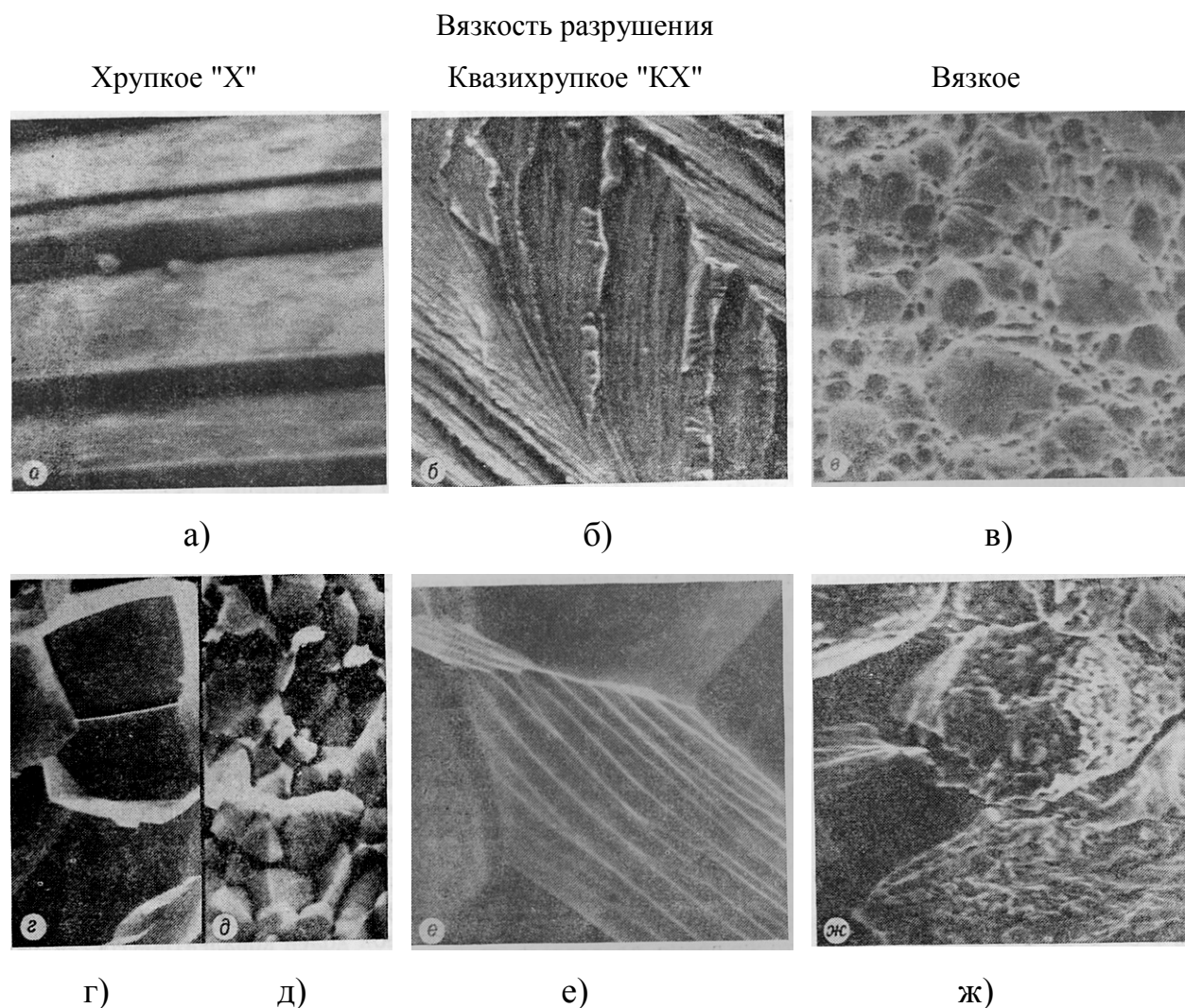


Рис. 1.1. Основные типы разрушения: а) X/T; б) КХ/T; в) В/T;  
г) X/Г<sub>з</sub>; д) X/Г<sub>с</sub>; е) КХ/Г; ж) В/Г [1].

пластическую деформацию, необходимую для нестабильного роста трещины). Тем самым выражения (1.1) и (1.1a) распространены на квазихрупкое разрушение. Для квазихрупкого разрушения наибольшее распространение получил подход Ирвина, когда определяется критическая величина освобождающейся энергии  $G_{IC}$ , при которой происходит нестабильное развитие трещины. При этом на практике чаще определяют критический коэффициент интенсивности напряжений  $K_{IC}$ . В случае хрупкого разрушения для плоского напряженного состояния:

$$K_{IC}^2 = G_{IC} E \quad (1.2)$$

для плоской деформации:

$$K_{IC}^2 = G_{IC} E (1 - \nu^2) \quad (1.2a)$$

Для квазихрупкого разрушения при плоском напряженном состоянии перед кончиком трещины имеется зона пластической деформации протяженностью  $2r_y = K^2/\pi\sigma_s^2$ , что соответствует эффективной полудлине трещины  $a + r_y$ , поэтому выражение (1.1) с учетом изложенного можно представить в виде [1]:

$$\sigma_p = \sqrt{\frac{EG_{IC}}{\pi a(1 + \sigma_p^2/2\sigma_s^2)}} \quad (1.3)$$

Если  $\sigma_p \ll \sigma_s$ , то выражение (1.3) по сути совпадает с (1.1), но в реальных случаях квазихрупкого разрушения следует учитывать наличие зоны пластической деформации. В данном случае:

$$K_{IC} = \sigma_p \sqrt{\pi a(1 + \sigma_p^2/2\sigma_s^2)} \quad (1.4)$$

Пренебрежение величиной  $\sigma_p^2/2\sigma_s^2$  под корнем квадратным занижает  $K_{IC}$  на 4% при  $\sigma_p^2/\sigma_s^2 = 0,4$  и на 15% при  $\sigma_p^2/\sigma_s^2 = 0,8$ . При больших отношениях  $\sigma_p^2/\sigma_s^2$  концепция эквивалентной упругой трещины становится сомнительной и к получаемым значениям  $K_{IC}$  следует подходить осторожно.

Величину  $G_{IC}$  для определенного участка трещины можно представить в виде [2]:

$$G_{IC} = 2\Psi\gamma_{эф} = \Psi(2\gamma_0 + 2\gamma_n + 2\gamma_c - \gamma_r) \quad (1.5)$$

где  $\gamma_{эф}$  - эффективная поверхностная энергия;  $\Psi$  - показатель неровности поверхности разрушения, равный отношению действительной поверхности разрушения к ее проекции на плоскость разрушения (по оценке Гилмана,  $\Psi = 2$ , по Эвансу,  $\Psi = 1,84 - 4,0$ );  $\gamma_0$  - поверхностная энергия;  $\gamma_n$  — затраты энергии на пластическую деформацию прилегающей к трещине зоны;  $\gamma_c$  - энергия образования ступенек скола при пересечении трещиной винтовой дислокации и границ кручения;  $\gamma_r$  - энергия границы или субграницы, освобождающаяся при развитии по ней трещины.

Хрупкое разрушение по телу зерен и субзерен ( $X/T$ ) обычно ассоциируется с разрушением сколом, когда развитие трещин не сопровождается пластической деформацией. Поэтому при  $X/T$  разрушении в выражении (1.5)  $\gamma_n = 0$  и  $\gamma_c$  - также мало, поскольку такой вид разрушения наблюдается в ковалентных кристаллах с

малой плотностью дислокаций. Как и при всяком внутризеренном разрушении  $\gamma_T = 0$ . Следовательно, величина  $G_c$  определяется в основном поверхностной энергией  $\gamma_0$ . Полностью хрупкое разрушение зафиксировано в алмазе, где методами рентгеновской топографии и оптической микроскопии показано отсутствие следов пластической деформации на поверхности разрушения, а также в монокристалле  $\alpha$ -SiC, в котором величина  $G_{1C} = 2,3 \text{ Дж/м}^2$  и не меняется при нагреве до температуры  $1000^\circ \text{C}$ . В принципе  $X/T$  разрушение возможно и в других кристаллах с большой долей ковалентной составляющей в межатомной связи, где дислокации практически «заморожены». Типичная для такого случая структура поверхности излома приведена на рис.1.1а, где показан скол монокристалла NbC по плоскости спайности (100). Следует отметить, что одна только фрактография не может дать оснований для утверждения о  $X/T$  характере разрушения. Для этого необходимы дополнительные структурные исследования поверхности разрушения.

Чисто упругое развитие трещины в металлах, в том числе в молибдене, представляется вообще невозможным, если учесть, что для разрыва атомных связей в вершине трещины требуются чрезвычайно высокие нормальные напряжения  $\sigma_p \approx E/5$  ( $E$  — модуль Юнга), а подвижность некоторых типов дислокаций в наиболее хладноломких переходных металлах с решеткой ОЦК, например в молибдене, сохраняется высокой вплоть до гелиевых температур [3]. Даже при бездислокационном механизме деформации теоретическая прочность на сдвиг для металлов  $\tau_c < E/30$ , т. е.  $\tau_c \ll \sigma_p$  [4]. В то же время распределение напряжений в вершине трещины, вычисленное на основании теории упругости, приводит к соотношению  $\sigma_{\max}/\tau_{\max} = 2 \div 4$ . Поэтому разрыв межатомных связей в металлах всегда должен сопровождаться сдвиговой деформацией.

Квазихрупкое разрушение по телу зерна и субзерна (КХ/Т) — это разрушение сколом, сопровождающееся пластической деформацией прилегающей к трещине области. Данный тип разрушения весьма характерен для большинства ОЦК металлов при нормальных температурах.

При квазихрупком разрушении можно различать рельефы, соответствующие докритическому медленному подрастанию трещины (когда имеются существенные

признаки пластической деформации в виде «бороздок», параллельных следам пересечения поверхности трещины с плоскостями скольжения), и катастрофическому закритическому развитию трещины с менее четко выраженными следами пластической релаксации в виде ручейстого узора, по которому можно определить направление развития трещины.

Теоретическое представление о квазихрупком развитии трещины сколом разработано Стро [5], который рассчитал скорость образования трещины в случае, когда разрушение сопровождается пластической деформацией. Увеличение энергии  $u_p$ , идущей на пластическую деформацию окружающей трещину зоны, несущественно снижает скорость трещины, однако при некотором критическом значении  $u_p$ , разрушение сколом становится невозможным.

При КХ/Т разрушении величина  $\gamma_g$  может на несколько порядков превышать  $\gamma_0$ . На поверхности излома обычно четко виден так называемый ручейстый узор, по которому можно определить направление развития трещины (рис. 1.1б). Рентгенографическое и электронографическое исследования поверхности разрушения свидетельствуют о наличии остаточных микроискажений кристаллической решетки. Разрушение, как и в предыдущем случае, распространяется по плоскости легчайшего скола. Однако эта плоскость должна уже определяться не по минимуму поверхностной энергии  $\gamma_0$ , а из условий минимальной затраты энергии на пластическую деформацию прилегающей к трещине области, поскольку  $\gamma_g \gg \gamma_0$ .

К этому же типу разрушения следует отнести и так называемый квазискол, при котором развитие магистральной трещины сопровождается образованием большого количества микротрещин, пронизывающих материал впереди макротрещины. Квазискол наблюдается в мелкозернистых материалах, где направление разрушения уже не связано с ориентацией отдельных кристаллов. Такой тип разрушения характерен для закаленных и отпущенных сталей.

Вязкое разрушение — это пластическая деформация, геометрия которой в конце концов приводит к разделению материала на две части. Вязкое разрушение по телу зерен и субзерен (В/Т) в основном ассоциируется с так называемым ямочным

характером излома (рис. 1.1в), когда разрушение обусловлено зарождением пор и их объединением. При вязком разрушении вершина медленно развивающейся трещины успевает округлиться за счет пластической деформации. В поле напряжений вокруг вершины трещины возникает большое количество пустот, в образовании которых большую роль играют включения второй фазы. Рост пустот перед трещиной обусловлен пластической деформацией и может быть представлен как сваливание в них дислокации, т. е. превращение решеточных дислокаций в раскалывающие. Трещина передвигается скачками от одной пустоты к другой по мере того, как перетяжки между ними разрываются, в результате чего и образуется «ямочный» рельеф поверхности разрушения. При этом сопоставление двух симметричных поверхностей трещины приводит к заключению о соответствии выступ — выступ и впадина—впадина, но не выступ — впадина.

К вязкому транскристаллитному типу разрушения следует отнести также разрушение сдвигом, типичное для монокристаллов, а также разрушение с образованием «шейки» на образце с поперечным сужением  $\Psi = 100\%$ . Такой процесс иногда называют разрывом (*rupture*) в отличие от разрушения (*fracture*) при поперечном сужении  $\Psi < 100\%$ . Все эти виды разрушения подобны тем, что в них разьединение образца на две части происходит за счет пластической деформации, а развития трещины сколом не наблюдается.

При вязком разрушении величина  $G_{1C}$  имеет наибольшее значение. Так, для малоуглеродистой стали  $G_{1C} \approx 10^5 \text{ Дж/см}^2$ . Однако, использование выражения (1.5) в этом случае затруднено, поскольку работу пластической деформации  $\gamma_n$  нельзя отнести к поверхности трещины.

Хрупкое разрушение по границам зерен или субзерен (X/Г) можно подразделить на два основных процесса: хрупкое разрушение по границам зерен (X/Г<sub>з</sub>) (рис. 1.1г) и по границам субзерен (X/Г<sub>с</sub>) (рис. 1.1д). Для крупнокристаллического молибдена при низких температурах типично X/Г<sub>з</sub> разрушение, тогда как X/Г<sub>с</sub> разрушение наиболее четко проявляется в сильно деформированном молибдене, содержащем ячеистую дислокационную структуру, в виде расслоения. Следует отметить, что трещина расслоя может распространяться как по границам зерен, так и по

границам субзерен. Это свидетельствует о целесообразности объединения двух видов разрушения в один тип.

При межкристаллитном хрупком разрушении величины  $\gamma_{эф}$  и  $G_{1c}$  оказываются существенно сниженными либо за счет снижения  $\gamma_0$  (например, при сегрегации элементов внедрения на границах зерен молибдена), либо за счет роста энергии субграниц  $\gamma_G$  при низкотемпературной прокатке (см. выражение (1.5)).

Таким образом, межкристаллитное хрупкое разрушение развивается при низком уровне напряжений, которое можно оценить по выражению (1.3) при условии  $\sigma_p \ll \sigma_s$ . Наличие микротрещин в тройных стыках зерен и дислокационных ячеек в поликристаллических металлах способствует межкристаллитному хрупкому разрушению. При исследовании развития межкристаллитной трещины в тонкой фольге молибдена методом трансмиссионной электронной микроскопии не удается обнаружить образования дислокаций вблизи трещины [6]. Межкристаллитное хрупкое разрушение является следствием резкого ослабления сцепления по границам кристаллов.

В случае вязкого зернограничного разрушения (В/Г), так же как и при В/Т разрушении, распространение магистральной трещины происходит путем последовательного разрыва перемычек между пустотами. Но пластическая деформация и трещина локализованы в приграничных областях. Локализация деформации в приграничных областях обычно обуславливается наличием мягкой

зернограничной прослойки. Излом характеризуется наличием ямочного рельефа в разрушенных приграничных областях (рис. 1.1ж). При сравнении влияния температуры на физические свойства разных металлов широкое распространение получило представление о гомологической температуре  $t = T/T_{пл}$ , где  $T_{пл}$  — температура плавления, К;  $T$  — температура испытания, К. Использование гомологической температуры позволяет сравнивать физические свой -

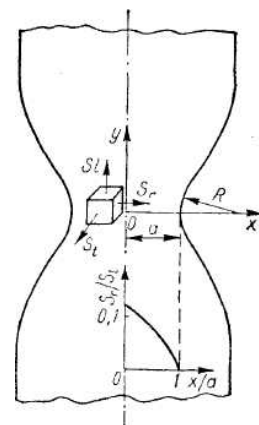


Рис. 1,2 Схема напряжений в шейке образца

ства различных материалов в соответственных условиях, когда их гомологические температуры равны. Однако изучение влияния температуры на механические свойства кристаллов показало, что применение гомологической температуры не дает возможности сравнивать между собой поведение кристаллов с различным типом межатомной связи и различной кристаллической структурой.

Такое положение объясняется тем, что механические свойства являются структурно-чувствительными характеристиками и определяются, главным образом, сопротивлением движению дислокаций в кристалле и скоростью протекания релаксационных процессов, а эти свойства существенно зависят от типа межатомной связи и кристаллического строения. Однако даже в однотипных материалах, например в малолегированных сплавах на

основе молибдена или вольфрама, температурные условия деформации для получения определенного типа структурной и кристаллографической текстуры и связанного с ними комплекса механических свойств могут существенно изменяться от сплава к сплаву.

Естественным представляется стремление установить некоторые общие закономерности влияния температуры на структурное состояние и механические свойства кристаллов и сплавов. В значительной степени эта задача решается при использовании представлений о характеристической температуре деформации кристаллов [6, 7-9] и гомологической рекристаллизационной температуре [10,11]. Проведенные в данном направлении исследования позволили установить эти закономерности и предложить обобщенную схему деформации кристаллов.

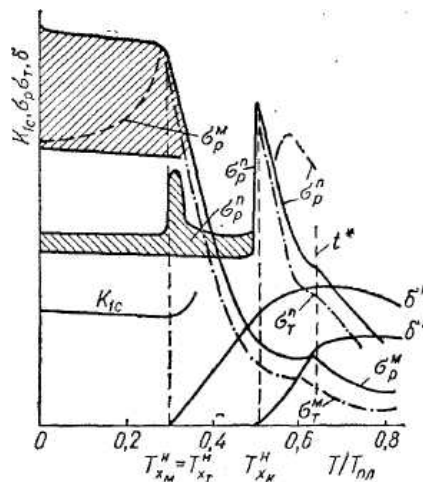


Рис. 1.3. Обобщенная схема температурной зависимости механических свойств ковалентных кристаллов.



## 1.2. Конструкційна кераміка на основі карбіду кремнію. Механізми підвищення міцності і тріщиностійкості.

Двухфазные и многофазные материалы на основе хрупких тугоплавких соединений, с ковалентным или частично ковалентным характером межатомной связи, находят в последние годы чрезвычайно широкое применение в виде „новой“ керамики (advanced ceramics) [12]. Характерной особенностью этих соединений является высокая твердость и широкий температурный интервал хрупкого разрушения. При изготовлении новой керамики особое внимание поэтому уделяется созданию материалов с повышенной трещиностойкостью  $K_{IC}$  в области хрупкого разрушения. С этой целью тугоплавкие соединения, входящие в керамику, получают в виде дисперсных порошков (1 мкм и меньше). В технологический цикл включают реакционное спекание, изостатическое прессование и др. современные методы компактирования, позволяющие получать практически беспористый материал.

В хрупких керамических материалах обычно различают две главные причины, повышающие трещиностойкость и прочность — это „экранирование“ вершины трещины сжимающими напряжениями в материале и взаимодействие фронта трещины с элементами структуры (дисперсные частицы второй фазы, вязкие прослойки и др.) Для керамических материалов, армированных волокнами, наиболее важным является энергоемкое взаимодействие трещины с арматурой, приводящее к „вытягиванию“ волокон из матрицы. Для того, чтобы вершина трещины была экранирована, необходимы необратимые микроструктурные изменения происходящие со скоростью, не меньшей, чем скорость распространяющейся трещины. При этом реализация экранирования может быть осуществлена двумя основными механизмами: за счет фазовых превращений с увеличением объема и за счет формирования микротрещиноватой структуры материала. Первый механизм, как показывают расчеты и экспериментальные результаты с использованием фазового превращения в  $ZrO_2$  и  $HfO_2$ , является более эффективным. Существенно, что рассматриваемый механизм повышения трещиностойкости за счет фазового превращения увеличивает как вязкость разрушения, так и прочность материала, тогда как формирование в

вершине трещины микротрещиноватой структуры приводит только к росту эффективной энергии разрушения и трещиностойкости, при этом прочность может даже снижаться.

Следует отметить, что в современных керамических материалах, как правило, используется несколько механизмов повышения трещиностойкости одновременно. Главными из них являются снижение эффективного размера структурного элемента (зерна), механизм упрочнения фазовым превращением, дисперсное упрочнение, армирование матрицы волокнами, инициирование процесса ветвления трещины и создание микротрещиноватой структуры.

Влияние структурных факторов на механические свойства двухфазной системы на основе двух хрупких фаз мы проанализируем на конкретном примере самосвязанного карбида кремния.

Карбидокремниевые материалы отличаются жаропрочностью, жаростойкостью и термостойкостью. Это обуславливает большой практический интерес к этим материалам, несмотря на хрупкий характер их разрушения практически во всем интервале рабочих температур. Подробный обзор технологии получения, структуры, физических свойств и областей применения карбидокремниевых материалов дан в [267]. Наиболее высокие прочностные характеристики при комнатной температуре наблюдали у материалов, в которых имеется непрерывный каркас из зерен SiC. Такая структура формируется в горячепрессованных, пиролитических и реакционноспеченных (самосвязанных) материалах. Последние получили наиболее широкое распространение как огнеупорные и жаропрочные материалы.

Самосвязанный карбид кремния представляет собой двух- или трехфазный материал, структура которого во многом определяется особенностями технологии его реакционного спекания (подробнее это будет описано в разделе 4.1). Получающийся в результате материал можно рассматривать как двухфазный (при оптимальной технологии частицы не прореагировавшего углерода могут быть полностью устранены), состоящий из SiC (каркас) и Si (включения). Механические свойства этих двух фазовых составляющих уже изучены [14-18], что позволило авторам [19] сопоставить их со свойствами самосвязанного карбида кремния в широком

интервале температур. В [19] проводили испытания на изгиб в вакууме, с записью диаграммы нагрузка — стрела прогиба. Размер зерен первичного карбида кремния  $\text{SiC}^1$  составлял 12—14 мкм, количество свободного кремния, расположенного в виде включений в каркасе  $\text{SiC}$ , составляло 10 - 12%. Температурная зависимость напряжения разрушения самосвязанного карбида кремния приведена на рис. 1.4, На рис. 1.5 показана поверхность разрушения после испытания при различных температурах.

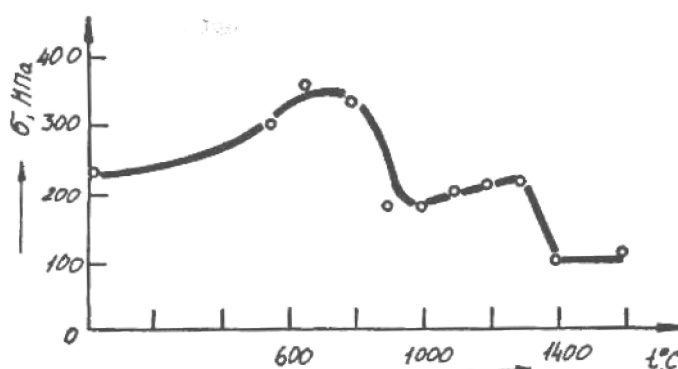


Рис. 1.4. Температурная зависимость предела прочности самосвязанного карбида кремния при испытании на изгиб [271]

Как видно из рис. 1.4, температурная зависимость напряжения разрушения имеет специфический, довольно сложный характер с двумя максимумами прочности.

При температурах 20 - 600°С, как видно из рис. 1.5, наблюдается транскристаллитный характер разрушения со всеми характерными деталями (ручейстый узор, ступеньки скола). Сопоставляя предел прочности самосвязанного карбида кремния  $\sigma_p = 200 - 300$  МПа, с величиной предела текучести, который можно оценить по значению макроскопической (агрегатной) твердости как  $\text{HV}/3$  ( $\text{HV} \approx 18$  ГПа и  $\text{HV}/3 \approx 6$  ГПа при 20°С) делают вывод [19], что в этом интервале температур материал разрушается при напряжении намного меньшем, чем предел текучести, и, следовательно, предел прочности его определяется напряжением хрупкого разрушения. В интервале температур 600—800°С наблюдается повышение прочности образцов, что связывают с уменьшением микрохрупкости и

появлением пластических свойств в кремниевой фазе. Максимум прочности при этой температуре имеет ту же природу, что и наблюдавшийся в [20] на спеченном карбиде циркония. Этот максимум наблюдается при транскристаллитном разрушении поликристаллического материала и обусловлен увеличением вязкости разрушения.

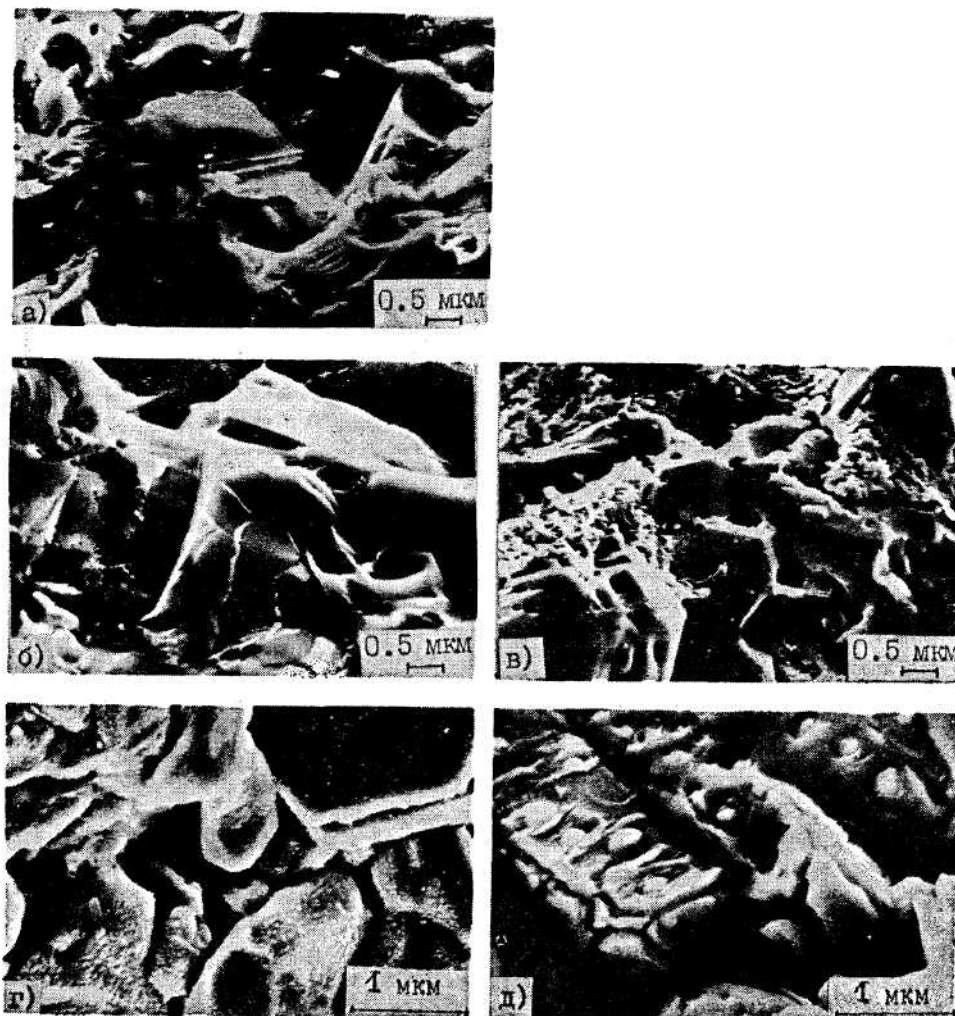


Рис.1.5. Поверхность разрушения образцов самосвязанного карбида кремния, испытанных на изгиб при температуре: а) 20 °С; б) 800 °С; в) 1200 °С; г) 1400°С; д) 1600 °С [19]

Действительно, при температуре 600 - 800°С, соответствующей максимуму на кривой прочности (рис.1.4), разрушение самосвязанного карбида кремния носило смешанный характер: наряду с типичным хрупким изломом, проходящим через зерна SiC, наблюдали участки более вязкого излома, с признаками чашечного разрушения, которые соответствовали включениям

кремния (рис. 1.5б). При дальнейшем повышении температуры разрушение кремниевой фазы носило полностью вязкий характер (рис. 1.5в). Это соответствовало данным о температурной зависимости прочности и пластичности фазовых составляющих. Так, в монокристаллическом кремнии первые признаки микропластичности появляются при нагреве до 600°C. При этой температуре резко возрастает подвижность дислокаций и уменьшается микрохрупкость [14]. В то же время характер разрушения монокристаллов SiC остается хрупким до 2000 °C.

Таким образом, сопоставление структурных и прочностных характеристик дало основание считать [19], что повышение предела прочности вблизи 700°C обусловлено увеличением вязкости разрушения одной из фазовых составляющих — кремния.

Уменьшение прочности при дальнейшем повышении температуры начинающееся при 800°C и особенно заметное при температуре 900 – 1000 °C, может иметь две причины. Во-первых, в работе [18] обнаружено аномальное явление: микрохрупкость монокристаллического карбида кремния, измеряемая числом микротрещин вокруг отпечатка твердости, а также их длиной, резко возрастает при увеличении температуры до 800°C.

Во-вторых, при температуре 800°C напряжение течения и микротвердость кремния резко снижены, а при температуре выше вязко-хрупкого перехода предел прочности рассматриваемых материалов определяется, главным образом, величиной напряжения течения.

Если, пользуясь оценить предел текучести как  $HV/3$ , то мы действительно получим значения, совпадающие по порядку с пределом прочности самосвязанного SiC. Однако, дальнейшее повышение прочности самосвязанного SiC в интервале температур 1000 - 1300°C не согласуется с представлением о недостаточной прочности кремния при температуре 900 – 1000 °C. Поэтому первая причина снижения прочности - аномальное охрупчивание SiC - представляется авторам [19] более существенной. Провал

прочности при температуре 900 - 1000°C очень хорошо коррелирует с ростом микрохрупкости при этих же температурах.

Дальнейшее резкое падение предела прочности самосвязанного карбида кремния при температуре 1400 °С и выше наблюдалось и в [21] и связывалось с достижением температуры плавления кремниевой фазы. В работе [19] получено экспериментальное подтверждение такого объяснения. На поверхностях изломов образцов, испытанных выше 1400 °С, четко видны капли жидкой фазы при температуре испытания (рис. 2.97 д) Само разрушение носит, начиная с 1400 °С, интеркристаллитный характер, что связано с образованием прослоек жидкого кремния на поверхности кристаллитов SiC (рис. 2.97 д), благодаря их хорошей смачиваемости расплавом.

Таким образом, в [19] показано, что прочность и характер разрушения самосвязанного карбида кремния определяются свойствами и особенностями структурного состояния отдельных фазовых составляющих и находятся в хорошем соответствии со схемой температурной зависимости механических свойств однофазных хрупких материалов, рассмотренной в разделе 1.1.

В работе [22] была определена трещиностойкость  $K_c$  самосвязанного карбида кремния. Определение  $K_c$  самосвязанного карбида кремния проводили по стандартной методике при испытании на изгиб образцов с надрезом. Было получено значение  $K_c$  — 2,8 МН/м<sup>3/2</sup>. Кроме того, было определено значение  $K_c$  фазовых составляющих сплава SiC и Si. Значение  $K_c$  фазовых составляющих определяли на шлифах при локальном нагружении индентором Виккерса по методике [23] по величине отношения  $c/a$  ( $c$  — длина трещины у отпечатка твердости,  $a$  — половина длины диагонали отпечатка твердости). При этом получили для SiC и Si соответственно 2,8 и 1,6 МН/аи<sup>3/2</sup>. Полученные значения  $K_c$  для каждой фазовой составляющей совпадали примерно со значениями, измеренными на монокристаллических SiC и Si в отдельности.

Таким образом, величина трещиностойкости реакционнопеченного материала практически такая же, как у монокристалла SiC. Это возможно при условии, что трещина легко преодолевает кремниевую фазу, но ее развитие задерживается, когда

она проходит через карбидокремниевый каркас. Условия развития трещины через каркас из SiC и определяют трещиностойкость двухфазного материала.

Критическую величину зародышевой трещины  $c$  можно оценить из соотношения  $c = K_c^2 / (\pi \sigma_p^2)$ . Принимая  $\sigma_p = 190$  МПа, получаем  $c \sim 100$  мкм. Действительно, при наличии в шихте хотя бы небольшого количества зерен SiC размером 100 мкм и более величина  $K_c$  оказывается одинаковой, не зависящей от размера и количества зерен более мелких фракций. Вероятно, зародышевая трещина может полностью располагаться в одном зерне крупнозернистой фракции и наличие хотя бы небольшого количества крупных зерен практически сводит на нет возможность торможения трещин на границах зерен в период ее докритического подрастания. Вместе с тем в [24] при изготовлении самосвязанного карбида кремния с использованием мелкозернистых фракций порошка SiC (10 мкм и менее) четко зафиксировано увеличение трещиностойкости  $K_c$  до значений 3,4 - 3,6 МН/м<sup>3/2</sup>.

Влияние размера зерна SiC на прочность самоовязанного карбида кремния изучали в [24]. Прочность материала непрерывно росла при переходе от крупной фракции к средней и мелкой при монофракционном составе. При уменьшении размеров исходных зерен от 100 мкм до 3 мкм и менее, прочность выросла от 160 МПа до 368 МПа. В процессе изготовления материала обычно наблюдается увеличение среднего размера зерна SiC за счет процессов коалесценции и образования вторичного SiC. Рост зерна особенно существенен для мелких фракций. Если прочность самосвязанного карбида кремния сопоставить с реальным размером зерна SiC в материале, то получим зависимость Мотта--Стро для разрушающего напряжения (рис. 1.6).

Таким образом, и в двухфазном материале с непрерывным каркасом из зерен одной фазы — карбида кремния — наблюдается рост прочности при уменьшении размера зерна по зависимости, характерной для однофазных хрупких материалов.

Следует отметить, что прочность хрупких материалов обусловлена наличием дефектов. Если размер наиболее опасного дефекта определяет прочность образца, то характер распределения дефектов, их плотность и ориентировка обуславливают существенный разброс экспериментальных значений прочности. а также приводят к

увеличению хрупкой прочности при уменьшении объема образца, т. е. начинает действовать масштабный фактор. Все это обуславливает необходимость статистического подхода к прочности при хрупком разрушении и определении вероятности разрушения.

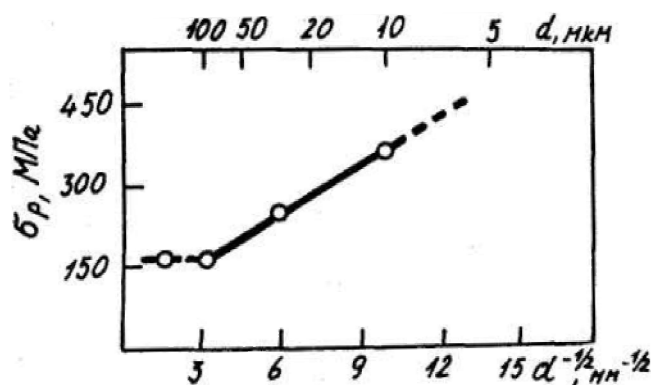


Рис.1.6. Влияние размера зерна SiC в самосвязанном карбиде кремния на прочность при испытании на изгиб [275]

Наиболее распространена и наилучшим образом разработана статистическая теория хрупкого разрушения Вейбулла [25], базирующаяся на модели наислабейшего звена.

Функцию распределения вероятности разрушения предложил Вейбулл из чисто эвристических соображений. Однако позднее, ту же функцию распределения получили в рамках асимптотической теории экспериментальных значений при больших выборках из некоторой статистической совокупности [26, 27], что дало теоретическое основание представлениям Вейбулла. В теории Вейбулла вероятность разрушения при напряжении  $\sigma$  для случая испытания на растяжение записывается в виде

$$S = 1 - \exp(-(\sigma / \sigma_0)^m (l / l_0)) \quad (1.6)$$

где  $m$  — основной безразмерный параметр Вейбулла, характеризующий однородность материала,  $\sigma_0$  — параметр материала, характеризующий среднюю прочность образца длиной  $l_0$ .



Чем больше значение  $m$ , тем более однородным будет материал, в нем наблюдается меньший разброс значений напряжения разрушения  $\sigma_p$  и более слабая зависимость  $\sigma_p$  от размеров образца.

Приведенные здесь и другие имеющиеся в литературе данные [27] свидетельствуют о том, что разрушение многофазных материалов в хрупкой области в рамках статистического подхода удачно описывается моделью наислабейшего звена и теорией Вейбулла. Значение параметра  $m$  для лучших сортов керамики достигает  $m \sim 20-25$ .

### **1.3. Тверді сплави WC-Co. Механізм деформації і руйнування в широкому інтервалі температур**

Среди двухфазных металлических сплавов с низкой взаимной растворимостью особый интерес представляют сплавы, в которых одной фазой является относительно хрупкий при низких температурах, но достаточно жаропрочный  $\alpha$  - твердый раствор на основе металла с ОЦК решеткой, а второй фазой - пластичный металл [28]. Наличие жаропрочной  $\alpha$  - фазы и второй фазы, пластичной при низких температурах, обеспечивает удовлетворительное сочетание таких свойств, как прочность и низкотемпературной пластичность. Создание таких двухфазных сплавов является, в определенной степени, компромиссным решением, так как в них прочность и жаропрочность ниже, чем в  $\alpha$  - фазе. При условии, что сформирована дисперсная смесь двух фаз, локальная концентрация напряжений на границе зерна  $\alpha$ -фазы может быть сравнительно легко релаксирована за счет соседнего зерна пластичной фазы. Распространение трещины в двухфазном сплаве также должно быть затруднено. Микротрещина, образовавшаяся в  $\alpha$ -фазе, может быть заторможена за счет пластической деформации вокруг ее вершины при подходе к зерну пластичного металла.

При условии, что сформирована дисперсная смесь двух фаз, локальная концентрация напряжений на границе зерна  $\alpha$ -фазы может быть сравнительно легко

релаксирована за счет соседнего зерна пластичной фазы. Распространение трещины в двухфазном сплаве также должно быть затруднено. Микротрещина, образовавшаяся в  $\alpha$ -фазе, может быть заторможена за счет пластической деформации вокруг ее вершины при подходе к зерну пластичного металла.

В случае развития трещины наблюдается повышение вязкости разрушения — критическая скорость освобождения упругой энергии  $G_0$  растет на величину  $G_0$ , что может быть описано в рамках модели образования перешейков вязкой фазы в зоне позади вершины трещины [29,30] (см. рис. 1.7).

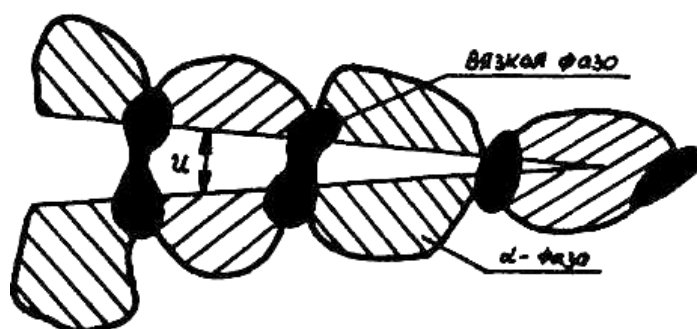


Рис. 1.7. Схема образования перемычек вязкой фазы позади фронта трещины в двухфазной структуре, состоящей из зерен хрупкой  $\alpha$ -фазы и пластичного металла.

К указанной категории, безусловно, относятся и твердые сплавы. Они представляют собой композиционные материалы, обладающие высокими значениями твердости, прочности и износостойкости. Эти материалы состоят из зерен тугоплавкого соединения (карбида, нитрида, карбонитрида) и относительно легкоплавкого связующего металла на основе кобальта и/или никеля, легированного, в некоторых марках твердых сплавов, танталом, титаном, молибденом, ванадием, и другими элементами [31,32].

Структура вольфрамовых твёрдых сплавов состоит из зёрен карбида вольфрама (WC), сцементированных кобальтом. В вольфрамовых твёрдых сплавах, выпускаемых промышленностью, содержится от 3 до 30 % кобальта.

Основные свойства промышленных твердых сплавов, приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1. Основные свойства промышленных твердых сплавов

| Марка сплавов | Содержание основных компонентов, % |    | Физико-механические свойства |                              |      |
|---------------|------------------------------------|----|------------------------------|------------------------------|------|
|               | WC                                 | Co | $\sigma_{изг}$ , МПа         | плотность, г/см <sup>3</sup> | HRA  |
| ВК6           | 94                                 | 6  | 1500                         | 14,6-15,0                    | 85,9 |
| ВК6-В         | 94                                 | 6  | 1550                         | 14,6-15,0                    | 87,5 |
| ВК4-В         | 96                                 | 4  | 1400                         | 14,9-15,2                    | 88,0 |
| ВК8           | 92                                 | 8  | 1600                         | 14,4-14,8                    | 87,5 |
| ВК8-ВК        | 92                                 | 8  | 1750                         | 14,5-14,8                    | 87,5 |
| ВК9-В         | 91                                 | 9  | 1750                         | 14,4-14,7                    | 86,5 |
| ВК11-В        | 89                                 | 11 | 1800                         | 14,1-14,4                    | 87,0 |
| ВК15          | 85                                 | 15 | 1800                         | 13,9-14,1                    | 86,0 |

С увеличением содержания кобальта в твёрдом сплаве увеличивается его прочность, но падает твердость, а значит и износостойкость. Области применения твердых сплавов определяются их свойствами: твердостью, вязкостью разрушения (трещиностойкостью), усталостной прочностью, пластичностью, прочностью на сжатие и изгиб, которые в свою очередь определяются содержанием Co и средним размером зерна WC.

Помимо содержания Co и среднего размера зерна WC, некоторые другие характеристики твердых сплавов, которые будут описаны ниже, также играют важную роль с точки зрения достижения наилучшей комбинации физико-механических и эксплуатационных свойств твердых сплавов.

Большинство промышленных марок твердых сплавов WC-Co для горнодобывающей промышленности с различным сочетанием свойств изготавливаются путем варьирования содержания Co и среднего размера зерна WC. Влияние содержания Co и среднего размера зерен WC на механические и эксплуатационные свойства твердых сплавов WC-Co было рассмотрено в многочисленных публикациях. Эти результаты были обобщены в [33,34].

Известно, что ударная вязкость (трещиностойкость) и твердость, которые являются основными параметрами, определяющими характеристики твердых

сплавов, монотонно изменяются при изменении содержания Co и среднего размера зерна WC (рис. 1.8).

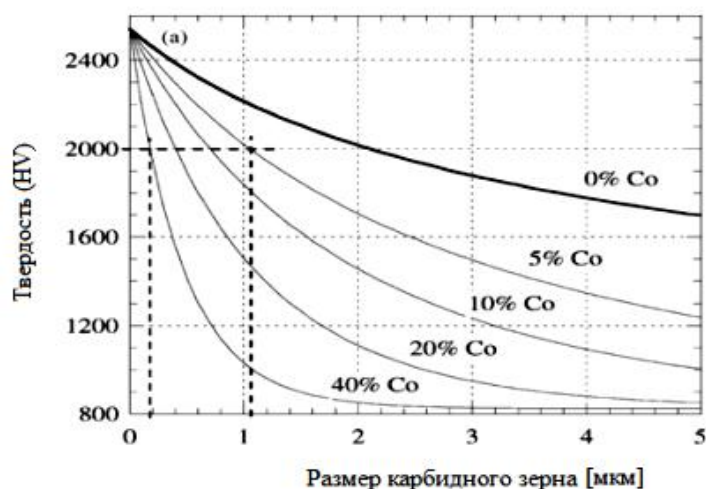


Рис. 1.8. Зависимость твердости от размера карбида вольфрама [33,34]

Ударная вязкость увеличивается, а твердость уменьшается с увеличением как содержания Co, так и среднего размера зерен WC. За исключением некоторых особых случаев ударная вязкость (трещиностойкость) может быть повышена только за счет снижения твердости и, следовательно, износостойкости.

Согласно результатам работы [33] зависимость прочности на сжатие от содержания Co в твердых сплавах WC-Co с размером зерна WC от 1,4 до 5,3 мкм характеризуется максимумом при 6 мас. % Co. Несмотря на тот факт, что максимальная прочность на сжатие достигается при среднем размере зерен WC от 1,4 до 1,7 мкм, прочность на сжатие практически не снижается при дальнейшем уменьшении среднего размера зерна WC. Крупнозернистые твердые сплавы для перфораторного бурения должны иметь оптимальное сочетание предела прочности на сжатие, трещиностойкости и твердости, достижимое при содержании Co равного 6 мас. % и среднем размере зерна WC 1,4 – 1,9 мкм.

Типичная структура твердых сплавов представлена на рис. 1.9.

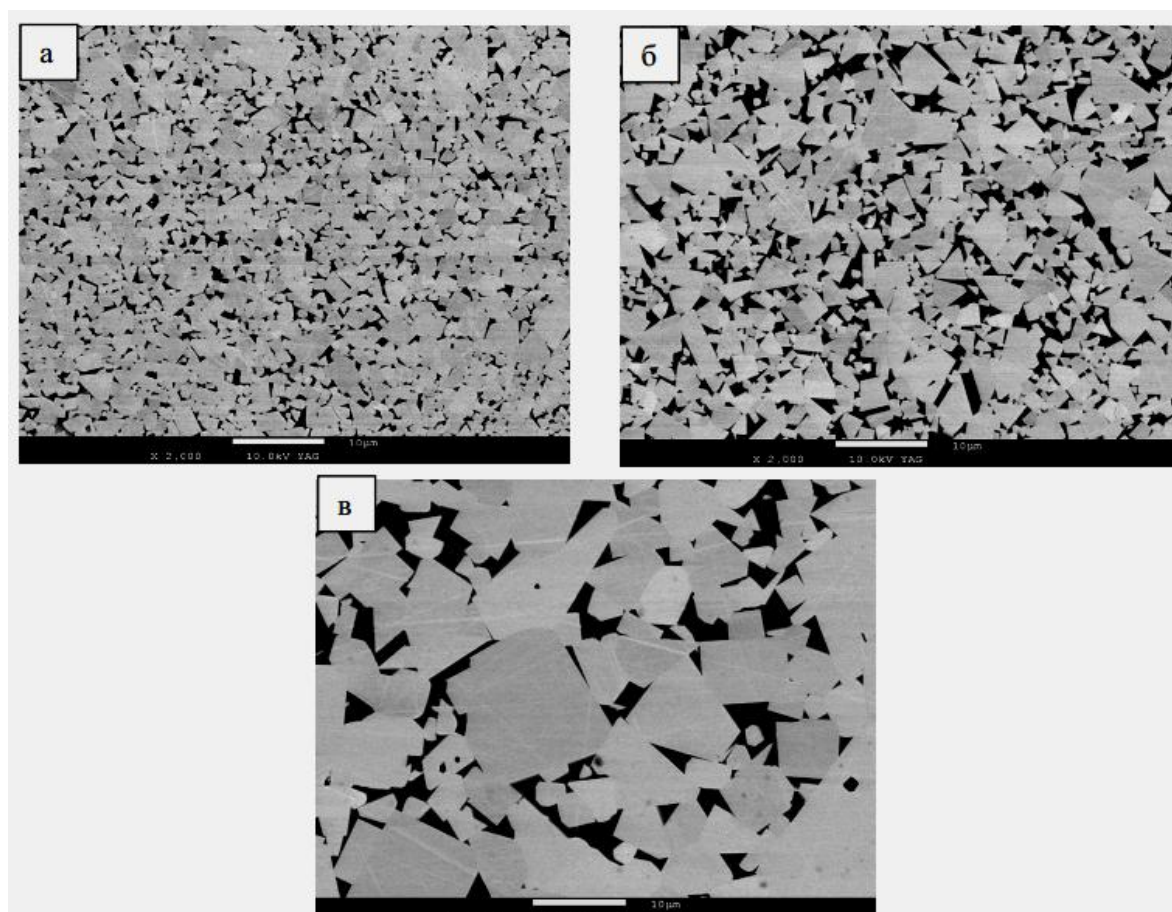


Рис. 1.9 Структура твердых сплавов, содержащих а) 6, б) 10 и в) 15 % Со (по массе).

Метка – 1 мкм.

В литературе нет общей точки зрения на оптимальную микроструктуру крупнозернистых твердых сплавов. Большинство марок таких сплавов характеризуются определенной степенью бимодальности микроструктуры (рис, 1.10), так что в микроструктуре есть как мелкозернистая, так и крупнозернистая фракция. Во многих случаях такая микроструктура позволяет достичь оптимальной комбинации твердости и трещиностойкости.

Общепринятая точка зрения на характеристики микроструктуры твердых сплавов заключается в том, что в микроструктуре должны отсутствовать anomalно крупные зерна WC, размер которых превышает средний размер зерен WC в три и более раза. Такие anomalно крупные зерна WC, которые показаны на рисунке 5 [35], могут инициировать возникновение и распространение трещины во время работы твердосплавных вставок, например, в горных и дорожных резцах.

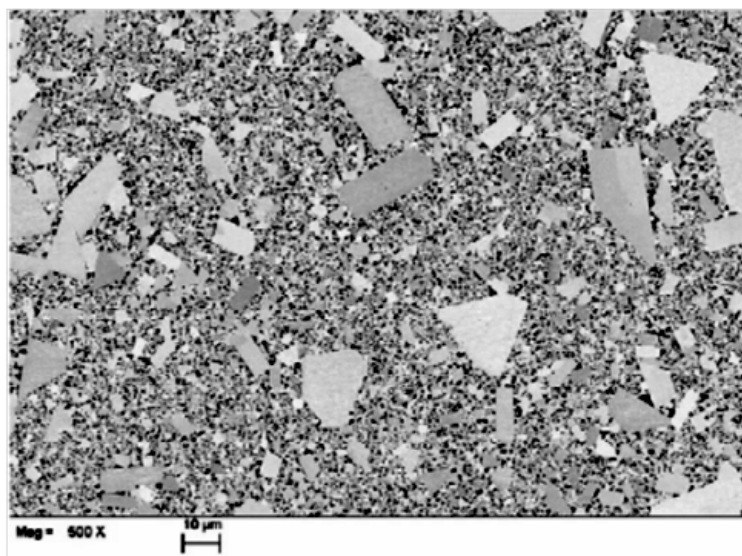


Рис. 1.10. Крупные зерна WC в микроструктуре твердого сплава. Метка – 10 мкм

Как уже было сказано выше, широкое варьирование свойств твердых сплавов достигается за счет изменения размеров карбидных зерен. Разработка наноструктурированных композитов является одним из самых перспективных подходов, позволяющих значительно увеличить физико-механические и эксплуатационные свойства различных материалов. Например, этот подход дал значительные результаты в области производства твердых и сверхтвердых материалов в виде покрытий [36]. Предполагается, что проблема низкого ресурса твердосплавного инструмента может быть решена за счет формирования наноструктурных твердых сплавов. За последние 10 лет опубликовано значительное количество работ, посвященных разработке технологии получения наноструктурных твердых сплавов WC-Co из нанопорошков. [37-41].

Описание основных методов получения компактных наноматериалов можно найти в литературе [42-44]. Наиболее распространенными являются традиционные методы порошковой технологии, т.е. различные виды прессования и спекания, модифицированные применительно к нанопорошкам. Модификации методов сводятся к выбору оптимальных параметров компактирования и спекания нанопорошков. Такими параметрами являются давление прессования и способы его приложения, температурный режим спекания, среда и скорость проведения процесса. В работах [45,46] полученный из

нанопорошков твердый сплав имеет низкую плотность и высокую пористость образцов. Информация по получению и свойствам иерархических твердых сплавов, структурированных на микро- и наноуровне, в технической и патентной литературе очень ограничена. Это связано прежде всего с тем, что добавки наночастиц из оксидов, карбидов, силицидов и других тугоплавких соединений к смесям карбида вольфрама с кобальтом, как правило, реагируют с жидкой кобальтовой фазой во время спекания, что приводит либо к их полному растворению, либо к образованию дополнительных фаз в микроструктуре твердых сплавов, что снижает их физико-механические свойства. Как будет показано ниже, единственным типом промышленных иерархических твердых сплавов, структурированных на микро- и наноуровне, являются сплавы, не содержащие дополнительных химических элементов помимо вольфрама, кобальта и углерода, в которых связка на основе Co содержит наночастицы системы W-Co-C.

В [47] предложена технология получения порошковой смеси, содержащей карбиды или карбонитриды переходных металлов и связку на основе металлов группы железа. Связка твердых сплавов, полученных из таких порошков, представляет собой твердый раствор переходных металлов в металлах группы железа и содержит наночастицы размером не более 50 нм.

В [48] предложены твердые сплавы на основе карбидов тугоплавких металлов со связкой на основе металлов группы железа, упрочнённой за счёт введения углеродных нанотрубок. Твердые сплавы, упрочнённые нанотрубками, могут быть использованы для производства горного инструмента, в частности буровых коронок и шарошечных долот. К сожалению, к работе отсутствует информация о том, каким путем было предотвращено растворение углеродных нанотрубок в жидком кобальте во время спекания твердых сплавов. Известно, что небольшие количества, дополнительно введенного в твердый сплав углерода, полностью растворяются в жидкой связке во время спекания, а затем избыточный углерод кристаллизуется во время охлаждения, приводя к формированию типичных мелкозернистых включений графита.

В [49-60] описаны иерархические твёрдые сплавы, состоящие из крупнозернистых зерен карбида вольфрама и наноструктурированной связки на основе Co, упрочненной твердыми наночастицами системы W-Co-C. Наночастицы состоят из метастабильной фазы с примитивной кубической решеткой типа  $\text{Cu}_3\text{Au}$  и имеют средний размер около 3 нм. Кристаллическая решетка наночастиц когерентна с кристаллической решеткой Co - матрицы.

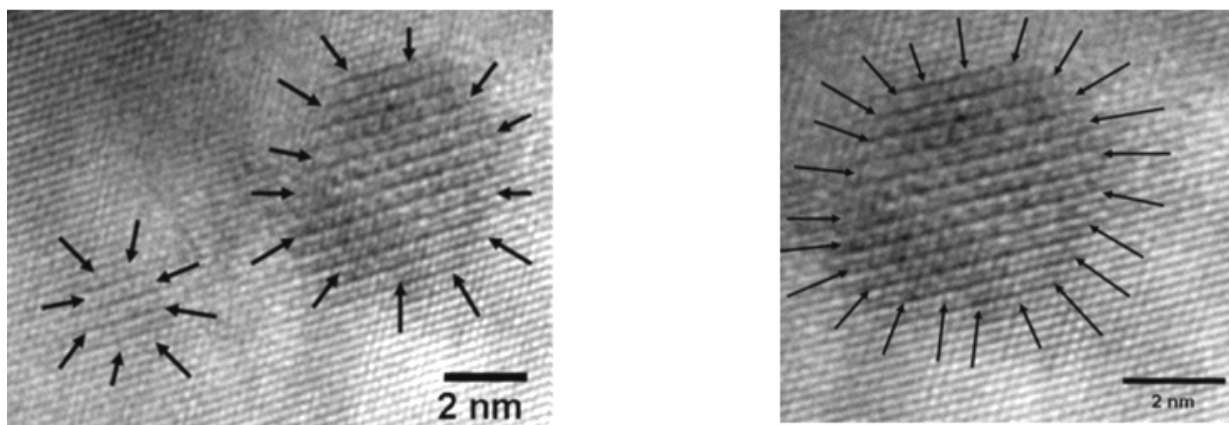


Рис. 1.11. Структура наночастиц в связке иерархических твердых сплавов с атомным разрешением (просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения) по данным [60]

Несмотря на значительный эффект, достигаемый за счет упрочнения связки иерархических твёрдых сплавов типа «Master Grades» наночастицами системы W-Co-C, их основным недостатком является сравнительно низкая теплостойкость связки. Как указано в работе [61] наночастицы имеют сравнительно низкую стабильность при повышенных температурах, что приводит к их полному или частичному растворению в связке на основе Co. Дорожные резцы, оснащенные такими сплавами, работают только в условиях интенсивного водяного охлаждения для поддержания сравнительно низких температур резания и предотвращения растворения наночастиц в связующей фазе. Таким образом, иерархические твёрдые сплавы, содержащие связку, упрочненную наночастицами системы W-Co-C, не могут эксплуатироваться в условиях повышенных температур, где использование водяного охлаждения горных резцов невозможно.



Проведенный анализ литературы по методам получения и свойствам иерархических твёрдых сплавов показал, что в настоящее время количество патентов и литературных источников, посвященных упрочнению металлической связки в твердосплавных композитах с помощью наночастиц, весьма незначительно. Вместе с тем, опубликованные статьи и патенты показывают, что получение иерархических твёрдых сплавов, структурированных на микро- и наноуровне, приводит к заметному повышению механических и эксплуатационных свойств твёрдых сплавов.

#### 1.4. Явище акустичної емісії при навантаженні твердих тіл

Акустическая эмиссия (АЭ) – это излучение упругих волн, возникающее в результате локальной динамической перестройки в структуре материала при его нагружении. Таким образом, любое движение и развитие дефектов в процессе какого-либо нагружения материала может быть зарегистрировано [62.63].

Эта особенность активно используется учеными и практиками при диагностике и неразрушающем контроле в процессе эксплуатации изделий и конструкций в условиях реальных нагрузок. Преимущество данного метода над всеми другими заключается в возможности охвата объекта контроля в целом в процессе диагностики и отсутствии необходимости его вывода из эксплуатации, то есть мониторинг технического состояния.

Источниками акустической эмиссии (АЭ) могут быть различные процессы, происходящие в материале при его механическом нагружении:

- **скольжение** – один из механизмов необратимого формоизменения металлов и сплавов и сопровождается движением дислокаций [64];
- **двойникование** – поворот узлов решетки одной части кристалла в положение, симметричное другой его части (происходит с околосвуковой скоростью) [65.66];
- **фазовые превращения** – сдвиговые коллективные перемещения атомов, которые сопровождаются формоизменением. [67-70];

- **образование и развитие трещин** – обусловлено движением дислокаций и, потому, растущая трещина должна порождать АЭ [71-77];

- **процессы трения** – при сухом трении происходит пластическая деформация вершин неоднородности поверхности, что порождает АЭ [78].

Типичный сигнал АЭ (единичный импульс) представлен на рис. 1.12

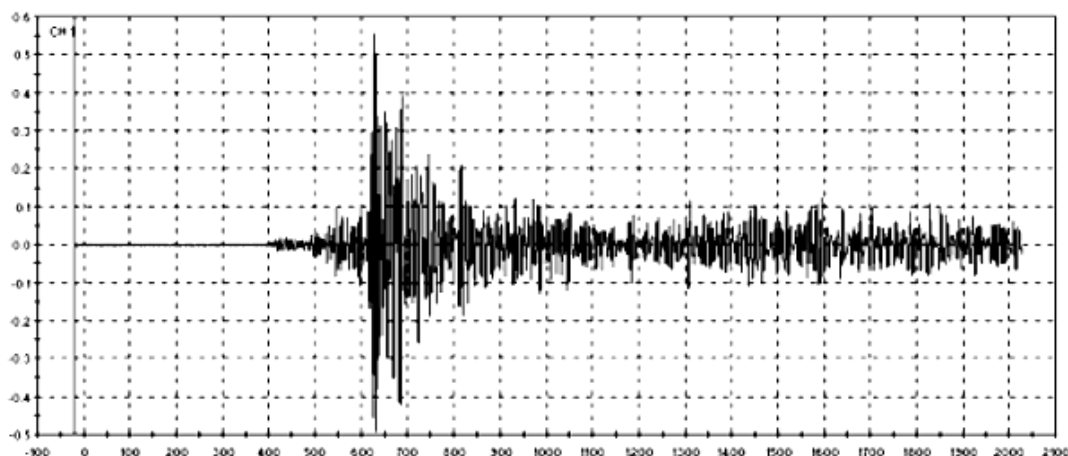


Рис. 1.12. Типичный импульсный сигнал АЭ [79]

Коротко рассмотрим основные термины [80].

**Сигнал акустической эмиссии** - изменяющаяся стохастическая физическая величина, отражающая сообщение об акустической эмиссии

**Акт акустической эмиссии** - единичное действие (срабатывание) источника акустической эмиссии

**Импульс акустической эмиссии** - сигнал акустической эмиссии, значение которого отлично от нуля в интервале времени, в течение которого его значение превышает заданный относительный уровень от максимального

**Дискретная акустическая эмиссия** - акустическая эмиссия, механические сигналы которой состоят из отдельных различимых импульсов акустической эмиссии

**Непрерывная акустическая эмиссия** - Акустическая эмиссия, механические сигналы которой представляют непрерывное волновое поле или регистрируются как непрерывный сигнал.

**Эффект Кайзера** - Отсутствие акустической эмиссии в материале до тех пор, пока не превышен уровень предыдущего воздействия

Далее приведены основные параметры (характеристики) АЭ.

Таблица 1.2. Основные характеристики АЭ.

| Термины и определения в области акустической эмиссии  |   |
|---|---|
| Термин  | Определение   |
| <p><b>I. Общие положения</b></p> <p><b>Акустическая эмиссия АЭ</b><br/>Нрк: эмиссия волн напряжений, звуковая эмиссия, ультразвуковая эмиссия, акустическое излучение, ультразвуковое излучение, сейсмоакустическое излучение</p> | <p>Процесс излучения материалом механических волн, вызванный динамической локальной перестройкой внутренней структуры</p>   |
| <p><b>Источник АЭ</b></p>   | <p>Локальный объем материала, в котором происходит динамическая перестройка структуры</p>   |
| <p><b>Сигнал АЭ *</b></p> <p>а) механический</p>  | <p>Механические колебания (перемещение, скорость, ускорение) точки поверхности тела или ее малой окрестности в месте измерения, вызванные акустической эмиссией</p>   |
| <p>б) электрический</p>   | <p>Электрический сигнал на выходе приемного преобразователя акустической эмиссии</p>  |
| <p><b>Импульс АЭ *</b></p>  | <p>Сигнал акустической эмиссии, значение которого существенно отлнчно от нуля в течение ограниченного интервала времени, соизмеримого с временем установления переходных процессов в испытываемом объекте или системе измерений</p> |
| <p><b>Дискретная АЭ</b><br/>Нрк: взрывная эмиссия, всплесковая эмиссия, импульсная эмиссия, спонтанная эмиссия</p>  | <p>Случайная последовательность импульсов акустической эмиссии, для которой интервал времени между импульсами больше или равен времени их затухания</p>   |
| <p><b>Непрерывная АЭ</b><br/>Нрк: сплошная эмиссия</p>  | <p>Последовательность импульсов акустической эмиссии, для которой интервал времени между импульсами меньше времени их затухания</p>   |
| <p><b>Единичный акт АЭ</b></p>  | <p>Действие источника, порождающее один импульс акустической эмиссии</p>  |
| <p><b>Эффект Кайзера</b></p>  | <p>Явление невоспроизводимости акустической эмиссии при повторном нагружении вплоть до максимальной нагрузки предшествующего нагружения</p>   |
| <p><b>Координаты дефекта</b></p>  | <p>Координаты точки в материале испытываемого объекта, в малой окрестности которой в данный момент времени происходит развитие дефекта</p>  |
| <p><b>Локация дефектов</b></p>  | <p>Определение местоположения (координат) дефектов</p>  |

| Термин  | Определение  |
|---|--|
| <i>Локационная серия</i> (импульсов АЭ)   | Совокупность импульсов от единичного акта акустической эмиссии в разных каналах аппаратуры, используемая для локации дефектов                          |
| <i>Истинная (локационная) серия</i>   | Локационная серия, все импульсы которой вызваны одним источником   |
| <i>Ложная (локационная) серия</i>   | Локационная серия, в которой хотя бы два импульса вызваны разными источниками  |
| <i>Шум</i> (механический, объекта испытаний)  | Механические колебания точки (или ее малой окрестности) поверхности объекта испытаний, вызванные посторонними (кроме акустической эмиссии) источниками |
| <b>II. Параметры АЭ</b>   |  |
| <i>Общее число импульсов</i> *<br>Нрк: счет АЭ  | Число зарегистрированных импульсов дискретной акустической эмиссии за исследуемый интервал времени   |
| <i>Суммарная АЭ</i> *<br>Нрк: кумулятивная АЭ, интегральная АЭ  | Число зарегистрированных превышений сигналом акустической эмиссии установленного уровня ограничения (дискриминации) за исследуемый интервал времени    |
| <i>Активность АЭ</i> *<br>Нрк: частота АЭ   | Общее число импульсов, отнесенное к единице времени  |
| <i>Интенсивность АЭ</i> *<br>Нрк: скорость счета, плотность импульсов, частота АЭ                     | Суммарная акустическая эмиссия, отнесенная к единице времени   |
| <i>Уровень (сигналов) АЭ</i> *  | Среднее квадратическое значение сигнала в рассматриваемый интервал времени   |
| <i>Амплитуда АЭ</i> *<br>Нрк: пиковая амплитуда   | Максимальное значение сигнала акустической эмиссии в течение выбранного интервала времени  |
| <i>Амплитудное распределение</i> *  | Распределение амплитуд акустической эмиссии за исследуемый интервал времени  |
| <i>Энергия (сигнала) АЭ</i> *   | Энергия, выделяемая в месте измерений в исследуемой полосе частот за выбранный интервал времени  |
| <i>Спектральная плотность (сигналов) АЭ</i> *<br>Нрк: спектр, частотный спектр, энергетический спектр | Распределение сигналов акустической эмиссии по частотам энергии  |

В настоящей работе из перечисленных механизмов АЭ нас будет интересовать в основном зарождение и развитие трещин, поскольку именно эти процессы преимущественно имеют место в исследуемых нами хрупких материалах.

При появлении источников зарождающейся микротрещины среда в их окрестности диссипирует (рассеивает) запасенную в ней упругую энергию в виде звукового, теплового или электромагнитного излучения. Каждая из этих форм диссипации энергии при образовании микротрещин может быть, в принципе, использована для прогнозирования процесса разрушения и его последующего исследования. В настоящее время широкое применение как метод неразрушающего контроля нашла акустическая эмиссия (АЭ), основанная на регистрации параметров сигналов упругой механической волны ультразвукового диапазона, возникающей в результате локальной динамической перестройки структуры металла диагностируемого изделия. Однако для успешного использования АЭ как уникального физического метода для исследования упругопластической деформации металлов необходимы детальное изучение этого явления и идентификация источников АЭ.

Известно, что одной из главных проблем метода АЭ остается выработка критериев оценки вероятности наступления предразрушающего состояния диагностируемого изделия по полученным в процессе исследования параметрам АЭ. При этом наиболее объективные данные о протекающих в изделиях процессах содержит в себе такой информативный параметр, как суммарный счет акустической эмиссии  $N$  в функции от параметров нагружения [81-92]. Это положение также было подтверждено результатами, полученными при испытании образцов. В частности, было установлено, что при одинаковых условиях проведения экспериментов, соответствующей настройке каналов и чувствительности аппаратуры основным информативным параметром при оценке прочности сварных бездефектных и дефектных образцов является суммарный счет акустической эмиссии  $N_y$  всех испытанных образцов. При этом целесообразно анализировать начало появления первых сигналов АЭ (более раннее у образцов с высокой степенью концентрации напряжений и низкой прочностью и более позднее - у образцов с низкой степенью

концентрации напряжений, рис. 5 и 6, и высокой прочностью), их активность, форму кривой суммарного счета акустической эмиссии  $N$ . Дополнительную информацию о физической природе и особенностях источников акустического излучения может дать исследование амплитудного распределения сигналов АЭ, потому что амплитуда сигналов АЭ непосредственно связана с их энергией. Под амплитудой сигнала АЭ понимается его максимальное значение в течение выбранного интервала времени. Установлено, что распределение максимальных значений импульсов АЭ (плотность распределения амплитуд сигналов АЭ) содержит полезную информацию о структуре металла, дает возможность оценить квантование энергии по отдельным актам акустического излучения [91]. Появление некоторого максимума в амплитудном распределении сигналов АЭ при разрушении образца, очевидно, вызвано преобладающим размером подрастания скачков макротрещины в момент разрушения. Каждому скачку трещины предшествует пластическая деформация в ее вершине (рост пластической зоны), ответственная за низкоэнергетическую АЭ непрерывного типа в отличие от дискретной АЭ высокой энергии при скачке трещины [92]. Импульсы АЭ дискретного типа возникают в результате коллективного отрыва дислокаций от точек закрепления. Это проявляется в основном до предела текучести, и амплитуда сигналов зависит от прочности закрепления. Амплитудное распределение и рост отдельных импульсов связаны с особенностью продвижения трещин [93]. Скачок трещины обуславливает появление сигнала большой амплитуды, превышающий сигналы с малой амплитудой на порядок и выше. Экспериментально можно установить их значения для данного материала, однако в рамках настоящей работы установить количественную связь приращения длины трещины с величиной амплитуды не представилось возможным из-за сложности проведения эксперимента.

## РОЗДІЛ 2

### Матеріал і методика досліджень

#### 2.1. Матеріали для досліджень

Тверді сплави WC-Co; самозв'язаний SiC (основні).

Кремній; нітрид кремнію, алюмінієвий сплав В95 (допоміжні).

Характеристики міцності та пластичності досліджуваних зразків (межа плинності, межа міцності та пластичність до руйнування) визначались в процесі випробування на 3-точковий згин. Зразки мали форму прямокутного паралелепіпеду довжиною 35 мм, шириною 4 мм та товщиною 1,5 мм. Відстань між опорами становила 18 мм. Швидкість деформації (для крайніх волокон) складала  $10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

Механічне напруження  $\sigma$  у досліджуваному зразку (знов таки для крайніх волокон) обчислювалося по відомій формулі:

$$\sigma = \frac{1,5P \cdot L}{b \cdot h^2} \quad (2.1)$$

де: P - навантаження, прикладене до зразку; L - відстань між опорами; b і h - відповідно ширина і товщина (розмір в напрямку прикладеного навантаження) досліджуваного зразку.

Відзначимо, що формула (1) легко може бути виведена, якщо розглянути балку прямокутного перерізу на 2-х опорах при зосередженому навантаженні в центрі (елементарний курс опору матеріалів).

Відносна деформація  $\varepsilon$  крайніх волокон зразку при згині визначається за формулою:

$$\varepsilon = \frac{6 \cdot h \cdot f}{L^2} \quad (2)$$

де  $f$  - стріла прогину зразку.

Безпосередньо механічні випробування було виконано на вакуумній високотемпературній установці P1246. Установку було модернізовано авторами звіту. Суть модернізації полягає в реалізації можливості повного комп'ютерного керування ходом процесу випробування (автоматичного підтримування швидкості навантаження, температури випробування і т. ін.). Випробування при підвищених температурах відбувалося у вакуумній камері установки. Нагрів досліджуваних зразків здійснювався шляхом теплового випромінювання від нагрівачів, розташованих у камері. Вакуум становив  $10^{-5}$  мм рт. ст. Температура підтримувалася з точністю  $\pm 3^{\circ}\text{C}$ .

Методика дослідження за допомогою АЕ детально описана у відповідному розділі 5.



## РОЗДІЛ 3

### Тверді сплави WC – Co

#### 3.1. Технологія отримання сплавів WC – Co

Твердые сплавы представляют собой композиционные материалы, обладающие высокими значениями твердости, прочностью и износостойкости. Эти материалы состоят из зерен тугоплавкого соединения (карбида, нитрида, карбонитрида) и легкоплавкого связующего металла на основе кобальта и/или никеля, легированного в некоторых марках твердых сплавов танталом, титаном, молибденом, ванадием, и другими элементами. Получают твердые сплавы методом порошковой металлургии путем приготовления твердосплавных порошковых смесей, прессования изделий и их спекания в присутствии жидкой фазы [1-2].

Процесс получения твёрдых сплавов предусматривает следующие стадии:

1. Получение порошков карбидов и кобальта методом восстановления из оксидов.
2. Измельчение порошков карбидов и кобальта (производится на шаровых мельницах в течение 2-3 суток) до 1-2 мкм.
3. Просеивание и повторное измельчение при необходимости.
4. Приготовление смеси (порошки смешивают в количествах, соответствующих химическому составу изготавливаемого сплава).
5. Холодное прессование (в смесь добавляют органический клей для временного сохранения формы, например ПВС, парафины или глицерин).

6. Спекание под нагрузкой (горячее прессование) при 1400 °С (при 800—850 °С клей сгорает без остатка). При 1400 °С кобальт плавится и смачивает порошки карбидов, при последующем охлаждении кобальт кристаллизуется, соединяя между собой частицы карбидов.

Твердые сплавы широко применяют в производстве быстрорежущих инструментов для обработки чугунов, бронз, латуней и керамики, буровых режущих инструментов и армирующих элементов буровых коронок для горнодобывающей промышленности, изготовления деталей аппаратуры в производстве синтетических алмазов и т.д. [3]. Свойства твердых сплавов существенно зависят от состава (содержание кобальта и легирующих добавок), а также от размера зерна карбидной фазы. Поэтому принято классифицировать твердые сплавы на наноразмерные, ультрадисперсные, особомелкозернистые, мелкозернистые, среднезернистые, крупнозернистые и особокрупнозернистые [4]. В настоящее время в ряде стран (США, Германия, Япония, Россия) проводятся серьезные исследования, связанные с возможностью повышения эксплуатационных свойств твердых сплавов и расширением сферы применения. В первую очередь эти исследования касаются химического и гранулометрического состава RTP (ready-to-press) смесей. Опытным путём установлено, что с уменьшением размера зёрен карбидной фазы в твёрдом сплаве качественно повышаются твёрдость и прочность. Технологии плазменного восстановления и регулирования гранулометрического состава в данный момент позволяют производить твёрдые сплавы размеры зёрен (WC) в которых могут быть менее 1 мкм. [5-11].

Твёрдые сплавы, по составу карбидных фаз, делятся на три группы: вольфрамовые (ВК), титановольфрамовые (ТК) и титанотанталовольфрамовые (ТТК) [12]. Сплавы из твердых сплавов группы ВК применяются главным образом для обработки резанием чугуна, неметаллических материалов, некоторых видов сталей и жаропрочных сплавов, для оснащения волоочильного инструмента, некоторых горных инструментов для бурения пород, зубков врубных машин, коронок вращательного бурения. Сплавы группы ТК

применяют в условиях умеренной ударной нагрузки, главным образом при черновом точении чугунов высокой твердости и жаропрочных сплавов. Сплавы группы ТТК как наиболее прочные и «пластичные», но недостаточно твердые (много кобальта) применяют для оснащения штампового инструмента, работающего в условиях ударной нагрузки. Структура вольфрамовых твёрдых сплавов состоит из зёрен карбида вольфрама (WC), цементированных кобальтом. В вольфрамовых твёрдых сплавах, выпускаемых промышленностью, содержится от 3 до 30 % кобальта. С увеличением содержания кобальта в твёрдом сплаве увеличивается его прочность, но падает твердость, а значит и износостойкость. Области применения твердых сплавов определяются их свойствами: твердостью, вязкостью разрушения (трещиностойкостью), усталостной прочностью, пластичностью, прочностью на сжатие и изгиб. Варьируя содержание кобальта в сплаве или размер зерен карбида вольфрама, можно в широких пределах регулировать величины твердости, износостойкости, прочности и трещиностойкости, однако невозможно добиться одновременного роста всех этих параметров. Так, увеличения твердости можно достичь, как правило, ценой понижения ударной вязкости и предела прочности. Сплавы с относительно низким содержанием кобальта (менее прочные, но более износостойкие) применяют в условиях безударных нагрузок. При работе инструмента в условиях ударных нагрузок пользуются более прочными твердыми сплавами с повышенным содержанием кобальта и большим размером карбидного зерна, которые вместе с тем обладают меньшей износостойкостью.

### 3.2. Структура і механічні властивості сплавів WC – Co

#### *Введение*

Исследование механических свойств твердых сплавов WC-Co при повышенных температурах представляет большой научный и практический интерес, однако изучены они недостаточно [13-15].

Несколько более подробно изучена “горячая” твердость этих материалов [16-18]. Целью настоящей работы является изучение влияния температуры (вплоть до 1000 °C), размера зерна WC и содержания кобальтовой связки на механические свойства (пределы прочности и текучести, пластичность до разрушения, температура вязко-хрупкого перехода и параметры деформационного упрочнения) и механизм деформации WC-Co твердых сплавов.

#### *Методика и результаты эксперимента*

В табл. 1 приведены состав, размер зерна, обозначение, некоторые структурные характеристики и механические свойства изученных сплавов.

Структурные исследования проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа при увеличении до 40000. Типичная структура сплавов с микронным и субмикронным размером зерна представлена на рис. 1. Структурные параметры: средний размер зерна  $d$ , средняя ширина кобальтовой прослойки  $\lambda$  и связность  $S$  определены по методике [19].

Для испытаний на изгиб использовали образцы 35x4,5x1,2 мм, вырезанные алмазным кругом с последующей шлифовкой алмазными порошками. Испытания проводили по трех- точечной схеме (база  $L = 18$  мм) с записью кривой “нагрузка  $P$  - стрела прогиба  $f$ ” на установке Р-1246 в вакууме  $10^{-3}$  Па в интервале температур 20–1000 °C. Скорость деформации (для крайних волокон) составляла  $v = 7 \cdot 10^{-5}$  с<sup>-1</sup>.

Значения напряжения  $\sigma$  и деформации  $\varepsilon$  для крайних волокон определялись из  $P$ - $f$  кривых по формулам:

$$\sigma = 1,5 \frac{PL}{bh^2}, \quad (3.1)$$

$$\varepsilon = \frac{6hf}{L^2}, \quad (3.2)$$

где  $b$  – ширина,  $h$  – высота образца.

Т а б л и ц я 3 . 1 . Размер зерна  $d$ , содержание  $Co$ , связность  $C$ , средняя ширина  $\lambda$  кобальтовой прослойки, твердость  $HV$ , температуры вязкохрупкого перехода  $T_{dp}$  и  $T_{dc}$ , предел текучести  $\sigma_s$  (рассчитанный по уравнению Марша [24]), предел прочности  $\sigma_f$ , отношение  $\sigma_f/\sigma_s$  и характеристика пластичности  $\delta_H$

| Характеристики сплавов      | S6    | S10  | S15  | NY<br>6 | NY10  | NY1<br>5 | NY6<br>A | NY10A | NY15A |
|-----------------------------|-------|------|------|---------|-------|----------|----------|-------|-------|
| $d$ , мкм                   | 1,30  | 1,32 | 1,30 | 0,32    | 0,397 | 0,35     | 0,292    | 0,293 | 0,304 |
|                             |       |      |      | 8       |       | 0        |          |       |       |
| % $Co$ (мас.)               | 6     | 10   | 15   | 6       | 10    | 15       | 6        | 10    | 15    |
| $C$                         | 0,60  | 0,70 | 0,58 | 0,57    | 0,52  | 0,45     | 0,55     | 0,60  | 0,63  |
| $\lambda$ , мкм             | 0,36  | 0,84 | 0,98 | 0,08    | 0,16  | 0,20     | 0,07     | 0,14  | 0,26  |
| $HV$ , ГПа ( $P = 50$<br>Н) | 16,8  | 15,2 | 13,6 | 22,5    | 19,3  | 16,3     | 24,3     | 19,0  | 16,6  |
| $T_{dp}$ , °C               | 300   | 250  | 200  | 550     | ~300  | ~300     | 700      | 400   | 400   |
| $T_{dc}$ , °C               | 700   | 600  | 450  | 650     | 580   | 570      | 820      | 615   | 605   |
| $\sigma_f$ , ГПа            | 2,61  | 2,74 | 2,83 | 2,39    | 3,56  | 2,79     | 0,91     | 1,66  | 0,65  |
| $\sigma_s$ , ГПа            | 5,23  | 4,50 | 3,63 | 6,68    | 6,33  | 6,04     | 7,40     | 6,18  | 5,35  |
| $\sigma_f/\sigma_s$         | 0,499 | 0,60 | 0,78 | 0,35    | 0,562 | 0,46     | 0,123    | 0,268 | 0,178 |
|                             |       | 0    | 0    | 8       |       | 1        |          |       |       |
| $\delta_H$                  | 0,739 | 0,73 | 0,75 | 0,67    | 0,701 | 0,71     | 0,630    | 0,703 | 0,712 |
|                             |       | 7    | 2    | 8       |       | 9        |          |       |       |

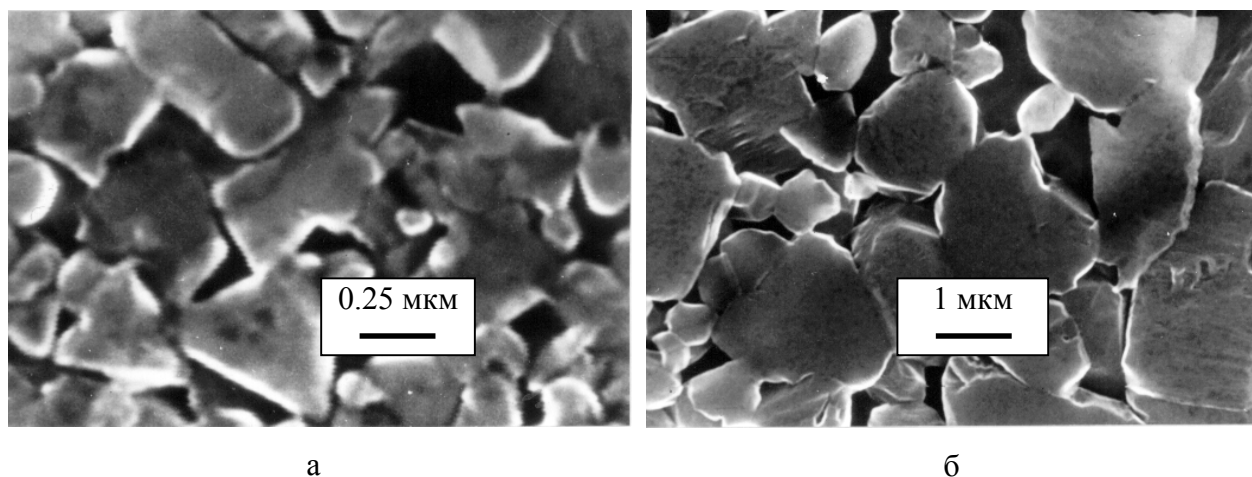


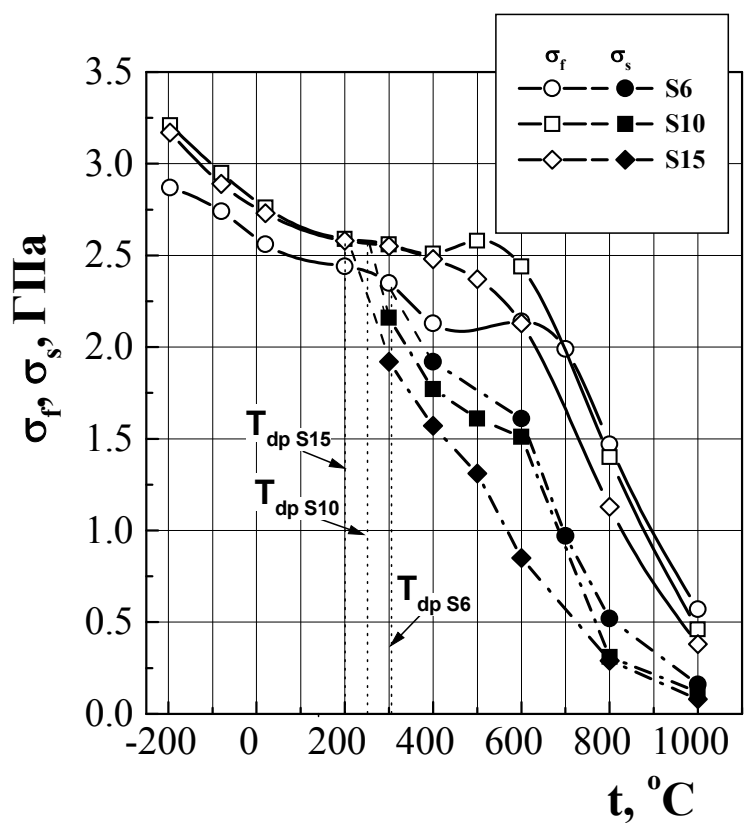
Рис. 3.1. Микроструктура сплава WC-Co: а – NY6; б – S10.

Величины пределов прочности  $\sigma_f$  и текучести  $\sigma_s$  (определяемого как предел пропорциональности  $\sigma_s = \sigma_{0,01}$ ) и пластичность до разрушения  $\delta$  рассчитывали путем подстановки в формулы (1) и (2) соответствующих значений  $P$  и  $f$ . При каждой температуре испытывали 4-5 образцов и рассчитывали средние значения характеристик. Физическую температуру вязко-хрупкого перехода  $T_{дп}$  определяли как максимальную температуру, при которой  $\delta = 0$ , а условную температуру вязко-хрупкого перехода  $T_{дс}$  – как температуру, при которой  $\delta = 0,1 \%$  (см. табл. 1).

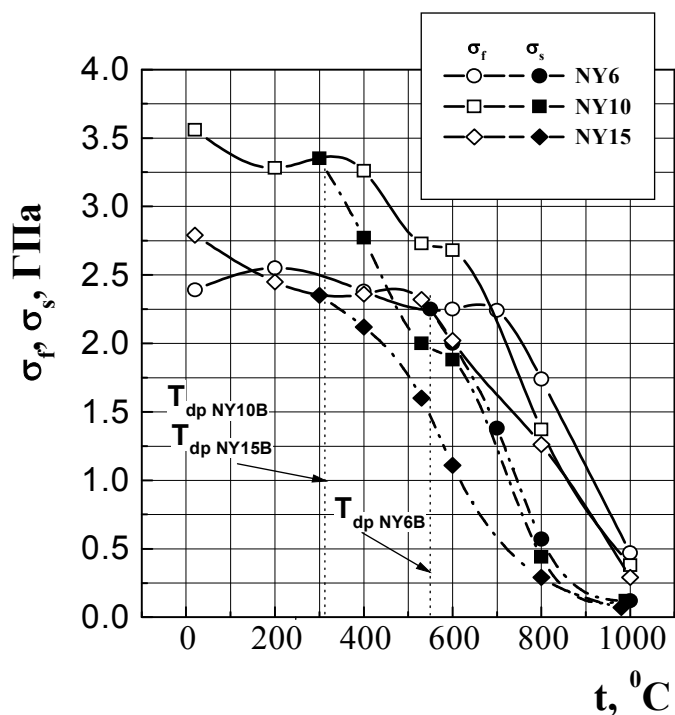
Температурные зависимости  $\sigma_f$  и  $\sigma_s$  представлены на рис. 2, где также указаны значения  $T_{дп}$ . Отношение  $HV/\sigma_s$  ( $HV$  – “горячая” твердость) рассчитаны на основании значений  $HV$ , определенных в [17,18] (рис. 3, табл. 2).

Т а б л и ц а 3 . 2 . Коэффициент  $N$  и показатель  $n$  деформационного упрочнения в уравнении (6), “горячая” твердость по Виккерсу  $HV$ , предел текучести  $\sigma_s$ , отношение  $HV/\sigma_s$ , предел текучести  $\sigma_{7.6\%}$ , характеристика пластичности  $\delta_H$  и отношение  $HV/\sigma_{7.6\%}$

| $t, ^\circ\text{C}$ | Сплав | $N$ ,<br>ГПа | $n$  | $HV$ ,<br>ГПа | $\sigma_s$ ,<br>ГПа | $\frac{HV}{\sigma_s}$ | $\delta_H$ | $\sigma_{7.6\%}$ ,<br>ГПа | $\frac{HV}{\sigma_{7.6\%}}$ |
|---------------------|-------|--------------|------|---------------|---------------------|-----------------------|------------|---------------------------|-----------------------------|
| 800                 | S6    | 13,1         | 0,49 | 8,47          | 0,52                | 16,3                  | 0,845      | 3,93                      | 2,154                       |
|                     | S10   | 10,6         | 0,48 | 6,84          | 0,31                | 22,1                  | 0,847      | 3,15                      | 2,171                       |
|                     | S15   | 7,7          | 0,45 | 6,00          | 0,29                | 20,7                  | 0,844      | 2,53                      | 2,374                       |
|                     | NY6   | 15,7         | 0,45 | 14,20         | 0,57                | 24,9                  | 0,753      | 4,90                      | 2,897                       |
|                     | NY10  | 9,9          | 0,49 | 10,24         | 0,44                | 23,3                  | 0,798      | 2,95                      | 3,472                       |
|                     | NY15  | 7,2          | 0,47 | 7,18          | 0,29                | 24,8                  | 0,829      | 2,25                      | 3,186                       |
|                     | NY6A  | –            | –    | –             | 0,55                | –                     | –          | –                         | –                           |
|                     | NY10A | 8,1          | 0,43 | –             | 0,33                | –                     | –          | –                         | –                           |
| NY15A               | 5,1   | 0,42         | –    | 0,18          | –                   | –                     | –          | –                         |                             |
| 1000                | S6    | 4,4          | 0,48 | 5,21          | 0,16                | 32,5                  | 0,897      | 1,37                      | 3,791                       |
|                     | S10   | 3,2          | 0,50 | 3,80          | 0,12                | 31,7                  | 0,902      | 0,96                      | 3,966                       |
|                     | S15   | 1,85         | 0,52 | 2,82          | 0,08                | 35,0                  | 0,911      | 0,54                      | 5,171                       |
|                     | NY6   | 1,9          | 0,41 | 6,81          | 0,15                | 45,3                  | 0,870      | 0,77                      | 8,787                       |
|                     | NY10  | 1,17         | 0,38 | 4,70          | 0,12                | 39,2                  | 0,891      | 0,54                      | 8,696                       |
|                     | NY15  | 1,01         | 0,37 | 3,02          | 0,07                | 42,9                  | 0,912      | 0,45                      | 6,724                       |
|                     | NY6A  | 0,92         | 0,37 | –             | 0,15                | –                     | –          | –                         | –                           |
|                     | NY10A | 0,74         | 0,34 | –             | 0,07                | –                     | –          | –                         | –                           |
| NY15A               | 0,52  | 0,32         | –    | 0,05          | –                   | –                     | –          | –                         |                             |



a)



б)

Рис. 3.2. Температурная зависимость пределов прочности  $\sigma_f$  и текучести  $\sigma_s$ .

$T_{dp}$  – температура вязко-хрупкого перехода, при которой  $\sigma_f = \sigma_s$  и  $\delta = 0$ :

а) S-фракция; б) NY-фракция



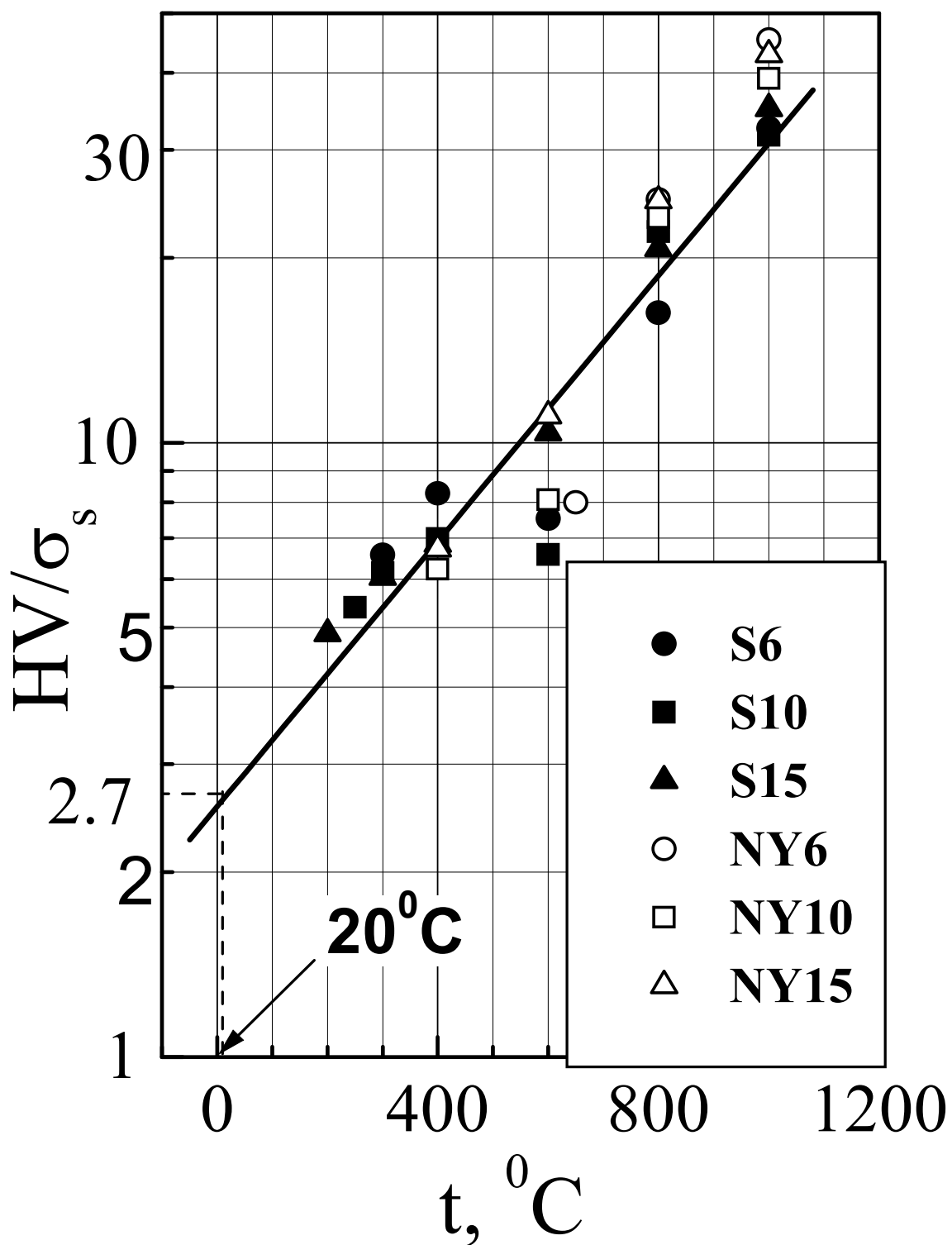


Рис. 3.3. Зависимость отношения  $HV/\sigma_s$  от температуры.

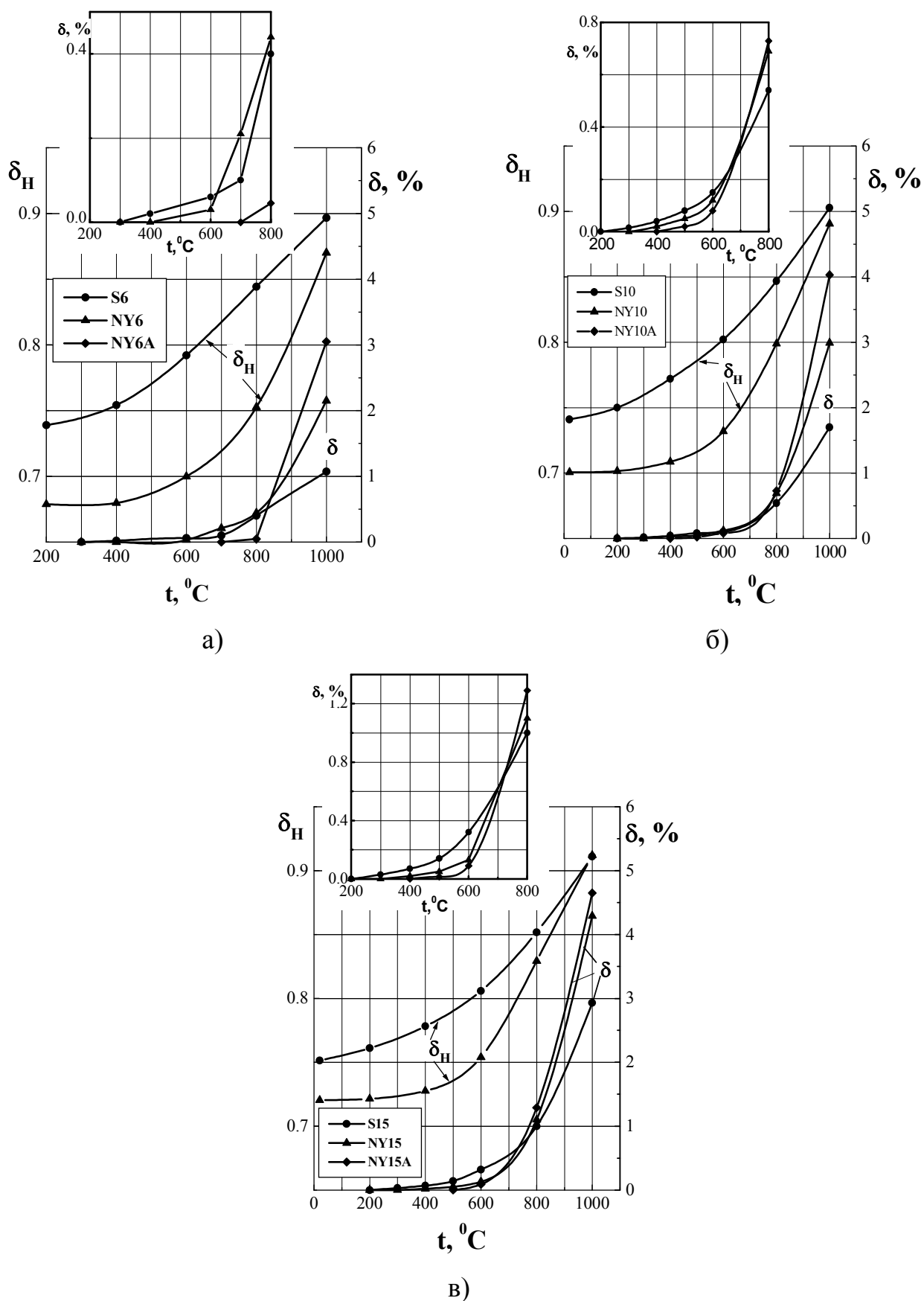


Рис. 3.4. Температурная зависимость пластичности до разрушения  $\delta$  и характеристики пластичности  $\delta_H$ . Содержание  $\text{Co}$ , % (мас.): а) 6; б) 10; в) 15

На рис. 3.4 приведена температурная зависимость пластичности до разрушения  $\delta$  и характеристики пластичности  $\delta_H$ , определяемой при измерении твердости.  $\delta_H$  представляет собой отношение пластической деформации при индентировании к общей деформации [20] и рассчитывается по уравнению

$$\delta_H = 1 - 14,3(1 - \nu - 2\nu^2) \frac{HV}{E}. \quad (3.3)$$

Значения “горячей” твердости взяты из [17,18], значения упругих характеристик – из [15].

Рассмотрим влияние температуры, размера зерна и содержания кобальта последовательно на различные механические характеристики.

### 3.2.1. Межа плинності

Предел текучести  $\sigma_s$  может быть определен лишь для температур  $T > T_{др}$ . Из рис. 2 видно, что температурная зависимость предела текучести для WC-Co сплавов ( $\sigma_s$ ) значительно более резкая, чем для ковалентных кристаллов и тугоплавких соединений [21]. Предел текучести ( $\sigma_s$ ) уменьшается с ростом содержания кобальта как для микронной S, так и для субмикронной фракции NY (рис. 2). В то же время уменьшение размера зерна  $d$  во всем изученном интервале концентраций кобальта приводит к увеличению предела текучести ( $\sigma_s$ ) при температурах ниже 1000 °C (рис. 5). Однако при 1000 °C  $\sigma_s$  не зависит от размера зерна при содержании кобальта  $V_m = 6$  % (мас.). При минимальном размере зерна (сплавы NY-A)  $\sigma_s$  уменьшается с уменьшением размера зерна при  $V_m = 10$  и 15 % при 800 и 1000 °C.

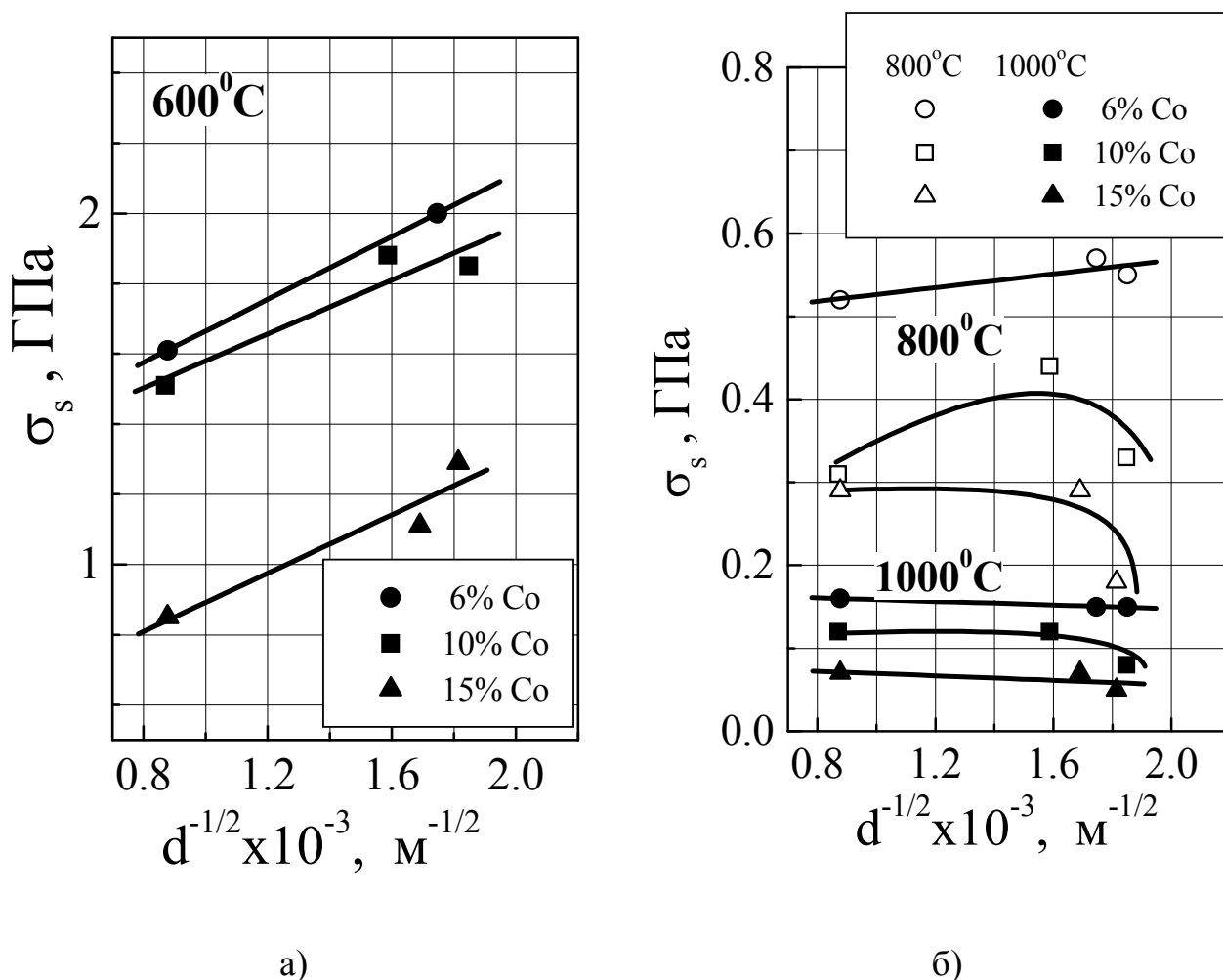


Рис. 3.5. Зависимость предела текучести  $\sigma_s$  от размера  $d$  зерен WC в координатах  $\sigma_s - d^{-1/2}$ : а – 600 °С; б – 800 и 1000 °С.

“Нормальная” зависимость  $\sigma_s$  от  $d^{1/2}$  при 600 °С и частично при 800 °С может быть описана уравнением Холла-Петча

$$\sigma_s = \sigma_0 + K_y d^{-1/2} \quad (3.4)$$

Значения параметров  $\sigma_0$  и  $K_y$ , которые могут быть определены из рис. 5, а, типичны для тугоплавких материалов [21]. “Обратную” зависимость  $\sigma_s$  ( $d^{1/2}$ ) для субмикронной фракции при 1000 °С и частично при 800 °С можно объяснить зернограничным проскальзыванием при этих температурах, что будет рассмотрено далее.

Сопротивление сплавов WC-Co упругой и пластической деформации можно оценить при измерении твердости. В [17,18] изучены температурные зависимости твердости по Виккерсу для сплавов, исследуемых в настоящей работе.

Согласно Тэйбору,  $HV/\sigma_s \approx 3$  [22]. Из рис. 3, однако, видно, что  $HV/\sigma_s \gg 3$  при высоких температурах и это отношение уменьшается при снижении температуры. Экстраполяция зависимости  $HV/\sigma_s - T$  до комнатной температуры даёт значение 2,7, что очень близко к константе Тэйбора. (При аппроксимации результаты для сплавов NY при 1000 °C не учитывали в связи с тем, что в этом случае имеет место зернограничное проскальзывание).

Известно, что твердость материала связана с его пределом текучести, соответствующим той же пластической деформации, которая имеет место при индентировании [20,22]. При измерении твердости по Виккерсу среднее значение общей деформации  $\varepsilon_t = 7,6 \%$  [20], а среднее значение пластической деформации  $\varepsilon_p = \varepsilon_t \delta_H$ , где  $\delta_H$  – характеристика пластичности материала, рассчитанная по уравнению (3). Из табл. 2 следует, что для WC-Co сплавов  $\delta_H \approx 0,8 \div 0,9$  и, следовательно,  $\varepsilon_p \approx 6 \div 6,5\%$ . При этом соотношение  $HV/\sigma_s$ , определенное для  $\varepsilon_t = 7,6 \%$ , действительно близко к 3. Полученные результаты свидетельствуют о том, что высокое значение  $HV/\sigma_s$  для твердых сплавов WC-Co является следствием очень сильного деформационного упрочнения при повышенных температурах. Деформационное упрочнение при комнатной температуре упомянутых сплавов можно оценить по кривым “напряжение-деформация”, полученным методом индентирования [23] с использованием пирамидальных инденторов с различным углом заточки. Величина деформационного упрочнения, оцененная по этим кривым, действительно невелика и твердость при  $\varepsilon_t = 8 \%$  близка к минимальной твердости, соответствующей нижнему пределу текучести.

Причина сильного деформационного упрочнения при повышенных температурах будет рассмотрена далее, однако, уже на основании изложенного очевидно, что твердость не определяет однозначно предел текучести ( $\sigma_s$ ) сплавов WC-Co в широком температурном интервале. Действительно, в общем случае  $HV \approx$

$3(\sigma_s + \Delta\sigma)$ , где  $\Delta\sigma$  – деформационное упрочнение, соответствующее деформации  $\varepsilon_t = 7,6\%$ . Однако для сплавов WC-Co  $\Delta\sigma$  иногда может быть больше  $\sigma_s$ .

Ли и Гурландом в [19] предложена концепция пластического поведения WC-Co сплавов. В рамках этой модели доля непрерывного объема карбида  $V_v$  принята равной объемной доле карбидной фазы  $V_{wc}$ , помноженной на связность  $C$ , т. е.  $V_v = V_{wc}C$ . Эта модель использована в [7] и многих других работах, в том числе и в наших [17,18], для расчета влияния непрерывной карбидной фазы на твердость WC-Co сплавов. Принимая во внимание сильное деформационное упрочнение WC-Co сплавов, считаем, что данную модель лучше использовать для описания предела текучести ( $\sigma_s$ ), который является более простой характеристикой материала, чем HV. В этом случае

$$\sigma_s = \sigma_{sWC} V_{WC} C + \sigma_{sm} (1 - V_{WC} C). \quad (3.5)$$

Здесь  $\sigma_{sWC}$  и  $\sigma_{sm}$  – пределы текучести WC и кобальтовой связки соответственно. Хотя расчет  $\sigma_s$  по уравнению (5) невозможен, поскольку не известны значения  $\sigma_{sWC}$  и  $\sigma_{sm}$  при повышенных температурах, уравнение может быть использовано для анализа деформационного упрочнения сплавов WC-Co.

### 3.2.2. Межа міцності

При анализе температурной зависимости предела прочности (см. рис. 3.2) установлено, что его значение с ростом температуры падает медленно, как и значение модуля Юнга, вплоть до  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  и более быстро – выше  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  (подобно тому, как это имеет место в случае  $\sigma_s$ ).

Влияние содержания кобальта на предел прочности WC-Co сплавов различно при высоких ( $T > T_{dp}$ ) и низких ( $T < T_{dp}$ ) температурах. Из рис. 2 видно, что в области высоких температур  $\sigma_f$  возрастает с уменьшением содержания кобальта. Максимальные значения  $\sigma_f$  наблюдаются в сплавах S6 (микронная фракция) и NY6

(субмикронная фракция). Иными словами, влияние содержания кобальта на  $\sigma_f$  такое же, как и на  $\sigma_s$ . В области низких температур влияние содержания Co на предел прочности  $\sigma_f$  немонотонно. Сплавы S10 и NY10 имеют максимальный предел прочности. В сплавах S6 и NY6 значение ( $\sigma_f$ ) ниже в связи с более высокой хрупкостью. При температурах  $T < T_{dp}$  отношение  $\sigma_f/\sigma_s \leq 1$ . При комнатной температуре, когда деформационное упрочнение невелико, значения  $\sigma_s$  можно вычислить по уравнению Марша в [24], используя значения твердости HV (см. табл. 1) и E [15]. Рис. 3.6 иллюстрирует, что отношение  $\sigma_f/\sigma_s$  коррелирует с параметром  $\delta_H$ : чем выше  $\delta_H$  – тем больше  $\sigma_f/\sigma_s$ .

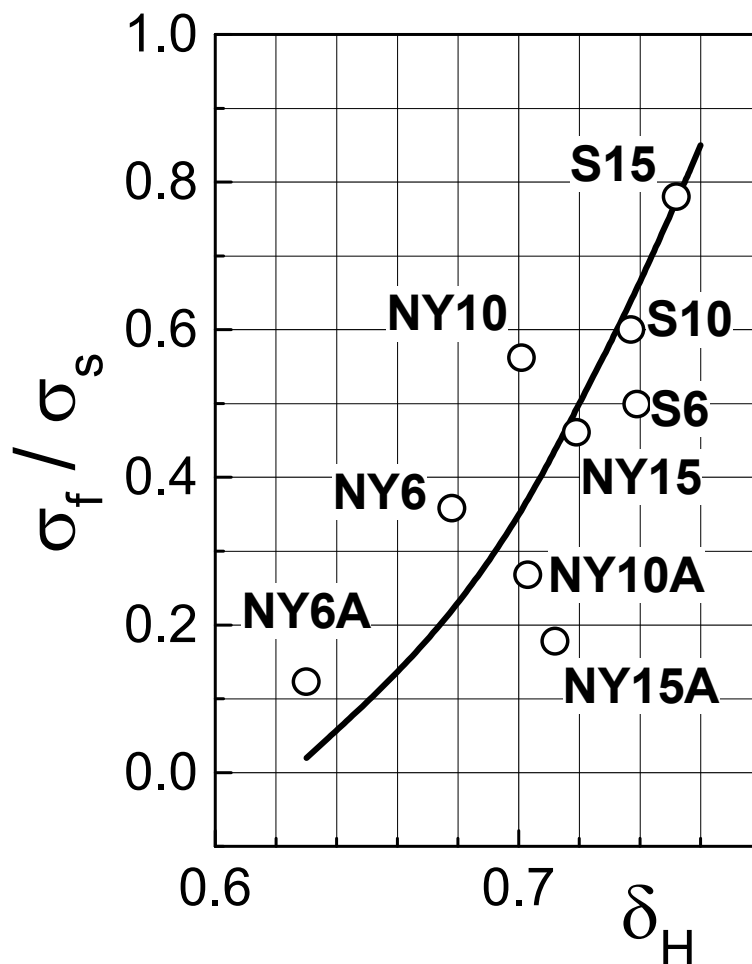


Рис. 3.6. Взаємозв'язок співвідношення  $\sigma_f/\sigma_s$  з характеристикою  $\delta_H$  при кімнатній температурі

Влияние размера зерна на  $\sigma_f$  является более сложным. В области высоких температур пределы прочности сплавов микронной и субмикронной фракции близки по значениям. При низких температурах сплав NY10 обладает значительно более высоким значением  $\sigma_f$ , чем остальные сплавы.

### 3.2.3. В'язко – крихкий перехід

При комнатной температуре в процессе стандартных механических испытаний, таких как растяжение, сжатие или изгиб, сплавы WC-Co являются хрупкими. С ростом температуры эти материалы обнаруживают некоторую пластичность до разрушения (рис. 3.4). Для описания вязкохрупкого перехода в сплавах WC-Co можно использовать теорию хладноломкости Иоффе [25]. Согласно этой теории – предел текучести ( $\sigma_s$ ) с уменьшением температуры растет быстрее предела прочности ( $\sigma_f$ ). Точка пересечения двух кривых  $\sigma_s(T)$  и  $\sigma_f(T)$  соответствует температуре вязко-хрупкого перехода  $T_d$ . Впервые эта концепция была использована для описания хладноломкости в сталях, а впоследствии – в других ОЦК - металлах [21] и керамиках [21,26]. Для пористых керамик установлено, что пористость снижает  $\sigma_f$  быстрее, чем  $\sigma_s$  и по этой причине рост пористости приводит к увеличению  $T_d$  [27]. Работы, посвященные детальному исследованию вязко-хрупкого перехода в WC-Co сплавах, авторам не известны.

В настоящей работе определены две температуры вязко-хрупкого перехода: физическая  $T_{dp}$  и условная  $T_{dc}$ .  $T_{dp}$  соответствует условию  $\sigma_f = \sigma_s$  и является максимальной температурой, при которой пластичность до разрушения  $\delta = 0$ .  $T_{dc}$  в настоящей работе соответствует условию  $\delta = 0,1$  %. Значения  $T_{dp}$  для различных сплавов указаны на рис. 2, а значения обеих температур вязко-хрупкого перехода даны в табл. 1, из которой следует, что уменьшение размера зерна  $d$  частиц WC приводит к существенному росту  $T_{dp}$  и  $T_{dc}$ . При увеличении содержания кобальта эти температуры снижаются. Минимальное значение  $T_{dp} = 200$  °C наблюдается для сплава S15, а максимальное  $T_{dp} = 700$  °C – для сплава NY6A. Для большинства



исследованных сплавов  $T_{dc} = 600 \div 700$  °С, что свидетельствует о существенной пластичности сплавов при изгибе лишь при температурах выше  $600 \div 700$  °С.

### 3.2.4 Пластичність до руйнування

Пластичность исследованных сплавов при изгибе обнаруживается при  $T > T_{др}$ . Температурная зависимость  $\delta$  совместно с  $\delta_H$  (характеристика пластичности, рассчитанная по уравнению (3)) представлена на рис. 3.4. Увеличение содержания кобальта в сплаве приводит к повышению значений  $\delta$  и  $\delta_H$  во всем изученном интервале температур. Влияние размера зерна на величину пластичности более сложное. При низких температурах фракция S обладает более высокой пластичностью по сравнению с субмикронными фракциями NY и NYA. Однако пластичность субмикронных фракций с повышением температуры растет быстрее и при 800 и 1000 °С их пластичность становится выше, чем у фракции S. Кроме того, фракция NYA (где размер зерна ниже, чем у фракции NY) при этих температурах обладает более высокой пластичностью, чем фракция NY. В [26, 28] получено уравнение, описывающее зависимость пластичности до разрушения  $\delta$  от пористости  $\theta$  для спеченных материалов:

$$\delta = \delta_k \exp\left(-\frac{3}{2} B\theta\right). \quad (3.6)$$

Здесь  $\delta_k$  - пластичность беспористого материала. Значение константы  $B = 4,3$  рассчитано по данным Шеллака и др. [29] для пористого железа. Позднее [27] было показано, что такое же значение  $B$  в уравнении (6) имеет место и в случае пористой керамики SiC. Уравнение (6) получено на основании концепции Копе, где в качестве модели выбран композит металл-керамика в предположении, что деформируются только прослойки вязкой матрицы между твердыми частицами (или порами) [30].

При описании прочностных свойств материала влияние пор и частиц второй фазы на эти свойства существенно отличается. Однако при описании пластичности

до разрушения модели пористого тела и тела с твердыми частицами второй фазы практически идентичны. Согласно обеим моделям, разрушению предшествует пластическая деформация только пограничной (между частицами или пораами) части объема материала. По этой причине становится возможным применение уравнения (6) для описания зависимости пластичности  $\delta$  от содержания кобальта в твердых сплавах WC-Co, полагая  $\theta = V_{WC}$ , где  $V_{WC}$  – объемная доля частиц WC. Нами получены достаточно надежные экспериментальные данные для температур 800 и 1000 °C. Как видно из рис. 3.7, уравнение (6) применимо для описания зависимости  $\delta(V_{WC})$ . Действительно, в соответствии с (6)  $\ln(\delta)$  линейно зависит от  $V_{WC}$  и при 800 °C  $B = 4,3$ . Однако при 1000 °C зависимость  $\delta(V_{WC})$  для сплавов NY более слабая. Это обстоятельство, как и высокая пластичность сплавов NY при данной температуре, может быть связано с тем, что в этом случае механизмом деформации является проскальзывание по границам зерен.

### 3.2.5 . Деформаційне зміцнення

При анализе кривых “напряжение  $\sigma$  – деформация  $\varepsilon$ ” сплавов WC-Co установлено, что для них характерно параболическое деформационное упрочнение с момента начала пластического течения. В силу этого обстоятельства кривые “ $\sigma$ – $\varepsilon$ ” можно аппроксимировать согласно уравнению Людвига [31]:

$$\sigma = \sigma_s + N\varepsilon_p^n \quad (3.7)$$

Здесь  $\sigma_s$  – нижний предел пропорциональности,  $\varepsilon_p$  – пластическая деформация,  $N$  – коэффициент деформационного упрочнения,  $n$  – показатель деформационного упрочнения.

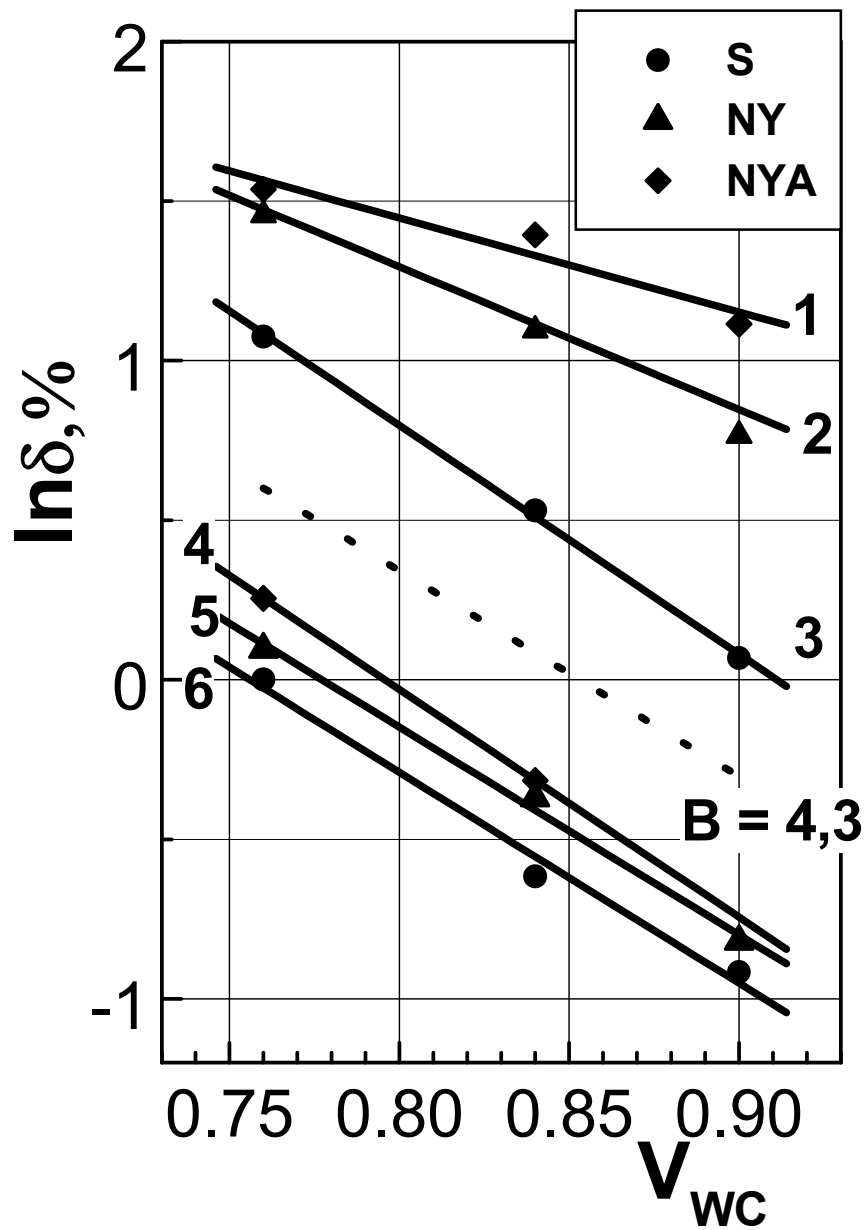


Рис. 3.7. Залежність пластичності до руйнування від об'ємної долі WC ( $V_{WC}$ ):

1 – NYA, 1000 °C ( $B=2,0$ ); 2 – NY, 1000 °C ( $B=3,0$ ); 3 – S, 1000 °C ( $B=4,8$ );

4 – NYA, 800 °C ( $B=4,8$ ); 5 – NY, 800 °C ( $B=4,8$ ); 6 – S, 800 °C ( $B=4,4$ );

$B$  – const з рівняння (3.6)

При дислокаційном механізмі деформації [9]:

$$N = \alpha G b^{1/2} \ell^{-1/2}, \quad (3.8)$$

где  $\alpha$  – константа порядка 1;  $G$  – модуль сдвига;  $b$  – вектор Бюргерса;  $\ell$  – средняя длина плоскости скольжения и  $n = 0,5$ . Значение  $N$  уменьшается с ростом температуры вследствие уменьшения  $\alpha$  и  $G$ . На рис. 8 представлены типичные кривые “напряжение-деформация” WC-Co сплавов в логарифмических координатах  $\lg(\sigma - \sigma_s) - \lg \varepsilon_p$  при 800 и 1000 °С, где величина пластичности достаточна для надежного определения значений  $N$  и  $n$ . Из рис.8 видно, что экспериментальные точки действительно хорошо укладываются на прямую, что дает возможность применять уравнение (7) для определения  $N$  и  $n$ . В табл. 2 представлены рассчитанные значения  $N$  и  $n$  для фракций S, NY и NYA. Хорошо видно, что при 800 °С значение  $n$  близко к 0,5 для всех исследуемых сплавов.

Значение  $N$  аномально велико. Так, например, даже при комнатной температуре  $N = 0,65$  ГПа для Мо и  $\leq 0,55$  ГПа для сталей [21]. В нашем же случае  $N$  близко к 10 ГПа при 800 °С. При 1000 °С  $n \approx 0,5$  лишь для фракции S, в то время как для сплавов NY и NYA  $n < 0,5$ . Для сплавов NYA, где размер зерна ниже, чем в сплавах NY, значение  $n$  минимально. Величина  $N$  при 1000 °С также снижается и для сплавов NYA она меньше, чем для сплавов NY.

Как видно из рис.9, коэффициент деформационного упрочнения  $N$  уменьшается с ростом концентрации кобальта в сплаве. При 800 °С значения  $N$  для фракций S и NY отличаются мало, в то время как при 1000 °С это отличие весьма существенно. Эта особенность деформационного упрочнения сплавов NY и NYA может быть обусловлена зернограничным проскальзыванием в процессе деформации.

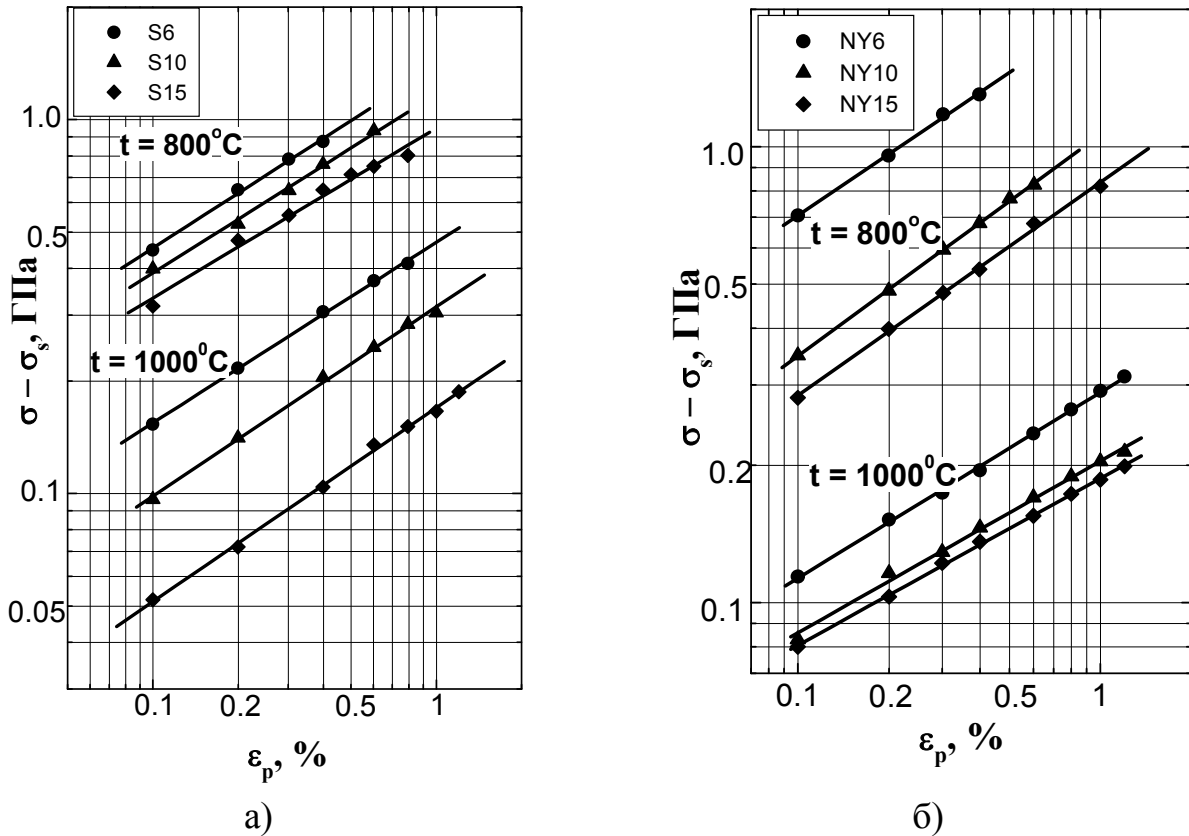


Рис. 3.8. Кривые “напряжение–деформация” для сплавов WC-Co в координатах  $\lg(\sigma - \sigma_s) - \lg \varepsilon_p$ : а) фракция S; б) фракция NY.

Используя концепцию Ли и Гурланда [19] применительно к деформационному упрочнению WC-Co сплавов и принимая во внимание уравнения (5) и (7), коэффициент деформационного упрочнения можно записать в виде:

$$N = \alpha F, \quad (3.9)$$

где

$$F = \left[ G b_m^{1/2} \lambda^{1/2} (1 - V_{WC} C) + G_{WC} b_{WC}^{1/2} \left( \frac{d}{4} \right)^{-1/2} V_{WC} C \right]. \quad (3.9')$$

Здесь  $G_m$  и  $b_m$  – модуль сдвига и вектор Бюргера кобальтовой матрицы;  $G_{WC}$  и  $b_{WC}$  – то же для частиц WC. В этом уравнении длина плоскости скольжения была принята равной  $\lambda$  (средней ширине прослойки) для кобальтовой матрицы и  $d/4$  - для частиц WC. С целью проверки применимости уравнения (9) были рассчитаны значения  $F$  и параметра  $\alpha = N/F$ . При расчете  $F$  использовались следующие значения параметров:

$b_m = 0,25$  нм;  $b_{WC} = 0,29$  нм;  $G_m = 64,1$  ГПа при  $800$  °С и  $57,5$  ГПа при  $1000$  °С;  $G_{WC} = 271$  ГПа при  $800$  °С и  $265$  ГПа при  $1000$  °С. Значения  $\lambda$ ,  $d$ ,  $C$  и  $V_{WC}$  даны в табл. 1;  $N$  – в табл. 2. Полученные значения  $\alpha$  сведены в табл. 3.

Из табл. 3 следует, что при “нормальном” дислокационном механизме деформации (при  $800$  °С-для всех сплавов и при  $1000$  °С-для сплавов фракции S)  $\alpha$  по порядку величины близко к 1. Однако для сплавов NY и особенно NYA при  $1000$  °С, где предположительно имеет место зернограничное скольжение, значение  $\alpha$  существенно ниже.

Таблица 3.3. Значения параметра  $\alpha$  исследуемых сплавов в уравнении (3.9)

| t, °С | s6   | S10  | S15  | NY<br>6 | NY1<br>0 | NY1<br>5 | NY6<br>A | NY10A | NY15A |
|-------|------|------|------|---------|----------|----------|----------|-------|-------|
| 800   | 2.5  | 2.1  | 1.9  | 1.6     | 1.3      | 1.1      | -        | 0.82  | 0.56  |
| 1000  | 0.89 | 0.64 | 0.46 | 0.20    | 0.16     | 0.15     | 0.09     | 0.07  | 0.06  |

Данные расчетов коэффициента деформационного упрочнения по уравнению (3.9) свидетельствуют о том, что очень сильное деформационное упрочнение сплавов WC-Co обусловлено следующими причинами: высоким значением модуля сдвига  $G$  для частиц WC, малой шириной прослойки кобальтовой связки  $\lambda$  и малым размером зерна частиц WC.

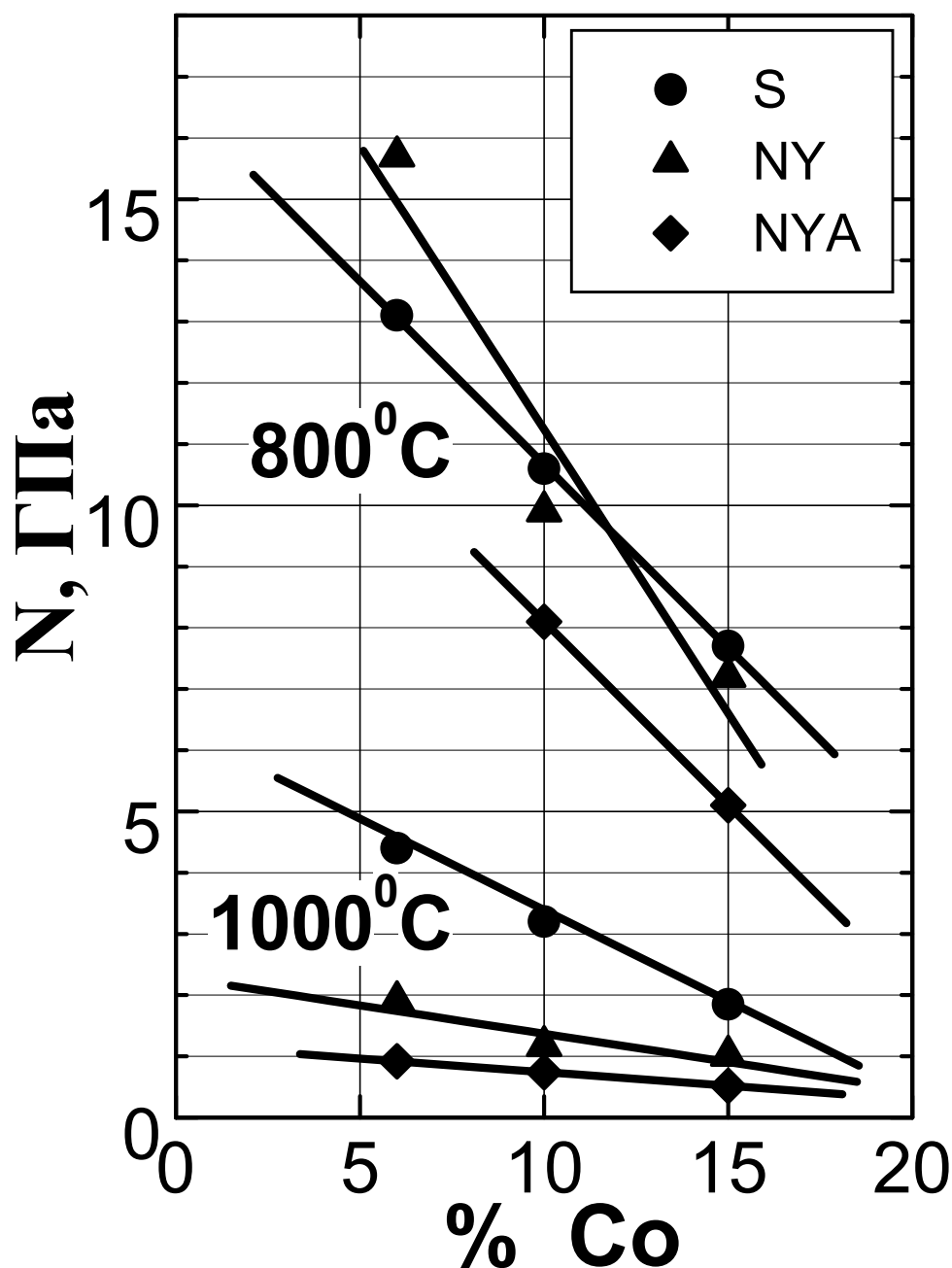


Рис. 3.9. Залежність коефіцієнту деформаційного зміцнення  $N$  від вмісту  $Co$  при 800 °C і 1000 °C

Результаты, полученные в настоящей работе, дают возможность выделить три температурных интервала с различным механизмом деформации сплавов WC-Co. При низких температурах ( $t < 600 \div 800$  °C) пластическая деформация имеет место лишь в кобальтовой связке, а в WC-каркасе – отсутствует, что обуславливает очень низкую пластичность до разрушения  $\delta$  при стандартных механических испытаниях.

При более высокой температуре становится возможной некоторая пластическая деформация WC-каркаса, что вызывает рост пластичности до разрушения и обуславливает высокое деформационное упрочнение. При наибольшей исследуемой температуре – 1000 °С возможно зернограничное проскальзывание (что характерно для сверхпластичности). Этот деформационный механизм более четко выражен для субмикронной фракции NYA.

### 3.3. Висновки до розділу 3

1. Поведение твердых сплавов WC-Co при нагреве характеризуется наличием вязко-хрупкого перехода. Физическая температура вязкохрупкого перехода равна 200-300 °С для микронной и 600-700 °С - для субмикронных фракций. Однако для всех сплавов существенная пластичность до разрушения наблюдается лишь при температурах выше 600-700 °С.

2. Величина предела прочности  $\sigma_f$  уменьшается с ростом температуры медленно, как и величина модуля Юнга, вплоть до 600 °С, а затем - более резко. При  $T > 600$  °С  $\sigma_f$  зависит от содержания кобальта так же, как и предел текучести  $\sigma_s$ . При низких температурах, где  $\sigma_f < \sigma_s$ , отношение  $\sigma_f/\sigma_s$  уменьшается при снижении пластичности, которую можно оценить с помощью характеристики пластичности  $\delta_H$ , получаемой при измерении твердости.

3. Предел текучести  $\sigma_s$  (определенный для очень малой степени деформации 0,01 %) быстро увеличивается с уменьшением температуры и при пересечении кривых  $\sigma_s(T)$  и  $\sigma_f(T)$  имеет место вязкохрупкий переход. Отношение  $HV/\sigma_s$ , резко растет с повышением температуры от значения  $\approx 3$  при комнатной температуре до  $\approx 30-40$  при 1000 °С. Но отношение  $HV/\sigma_{7.6\%} \approx 3$  в широком температурном интервале.

4. Увеличение содержания кобальта в сплаве WC-Co приводит к росту пластичности до разрушения  $\delta$  и характеристики пластичности  $\delta_H$  во всем изученном температурном интервале. Предложено уравнение, описывающее зависимость  $\delta$  от концентрации Co. При температурах ниже 800 °С микронная



фракция обладает более высокой пластичностью, чем субмикронная. Однако пластичность субмикронной фракции с ростом температуры повышается быстрее и при 800 и 1000 °С в сплавах с меньшим размером зерна WC (NY и NYA) наблюдается большая пластичность.

5. Сплавы WC-Co характеризуются высоким деформационным упрочнением даже при 800 и 1000 °С, что можно объяснить высоким значением модуля сдвига G фазы WC и низким значением средней величины свободного пробега дислокаций в плоскости скольжения для кобальтовой связки и частиц WC.

6. Полученные результаты дают основание рассматривать для WC-Co сплавов 3 температурных интервала с различным механизмом пластической деформации:

- ♦ низкотемпературный интервал ( $t < 600\text{--}800$  °С). Пластическая деформация в процессе механических испытаний имеет место лишь в Co - связке, что обуславливает очень низкую пластичность до разрушения.
- ♦ среднетемпературный интервал (от 600–800 до 1000 °С). Пластическая деформация имеет место не только в связке, но и в WC-каркасе, что приводит к очень сильному деформационному упрочнению.
- ♦ высокотемпературный интервал 1000 °С (и частично 800 °С – только для субмикронной фракции). Зернограничное проскальзывание (которое характерно для сверхпластической деформации) является преимущественным механизмом деформации. Наличие этого механизма подтверждается низким значением предела текучести и снижением его с уменьшением размера зерна WC, высоким значением пластичности до разрушения, низкими значениями коэффициента и показателя деформационного упрочнения. Не исключено, что проявление зернограничного проскальзывания стало возможным благодаря низкой скорости деформации при механических испытаниях ( $7 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ).

## РОЗДІЛ 4

### Самозв'язаний карбід кремнію

#### 4.1. Технологія отримання самозв'язаного SiC

Подробный обзор технологии получения, структуры, физических свойств и областей применения карбидокремниевых материалов дан в [267]. Наиболее высокие прочностные характеристики при комнатной температуре наблюдали у материалов, в которых имеется непрерывный каркас из зерен SiC. Такая структура формируется в горячепрессованных, пиролитических и реакционноспеченных (самосвязанных) материалах. Последние получили наиболее широкое распространение как огнеупорные и жаропрочные материалы.

Самосвязанный карбид кремния представляет собой двух- или трехфазный материал, структура которого во многом определяется особенностями технологии его реакционного спекания. Технология получения самосвязанного карбида кремния описана в [267, 268]. Суть процесса заключается в том, что готовится пористая заготовка из частиц первичного карбида кремния SiC и частиц углерода. Эта заготовка пропитывается расплавленным кремнием. В процессе пропитки кремнием идет реакционное спекание. Реакционное спекание в различных технологических вариантах проводится при температурах 1600 - 2100°C. Кремний в процессе реакционного спекания реагирует с углеродом, в результате чего образуется вторичный карбид кремния SiC", окружающий первичные зёрна SiC в виде оболочки или мелких зерен. В процессе реакционного спекания происходит также частичное растворение SiC в кремнии и его перекристаллизация в SiC". В результате формируется карбидный каркас с включениями избыточного свободного кремния. Частицы не прореагировавшего углерода, при оптимальной технологии получения материала могут быть практически полностью устранены, и тогда материал можно рассматривать как двухфазный, состоящий из SiC (каркас) и Si (включения).

## 4.2. Фізико – механічні властивості карбідокремнієвої кераміки

### 4.2.1. Вплив фракційного складу зерен SiC на міцність та тріщино-стійкість самозв'язаної кераміки.

Керамические материалы уже на протяжении трех десятилетий чрезвычайно широко используются в виде „новой“ керамики (advanced ceramics). Характерной особенностью этих соединений является высокая твердость и широкий температурный интервал хрупкого разрушения. Их применение позволяет существенно улучшить физические, эксплуатационные и другие характеристики изделий, снизить их массу и габаритные размеры, упростить конструкцию. Одним из таких материалов является самосвязанный карбид кремния (СКК), получаемый реакционным спеканием [1]. СКК представляет собой практически беспористый двухфазный поликристаллический материал, состоящий на 80—95 % из карбида кремния SiC и на 5 - 20 % из свободного кремния Si<sub>св</sub>.

Настоящая работа является продолжением начатых ранее [2] исследований прочностных свойств СКК в зависимости от величины и соотношения исходных фракций порошков карбида кремния (SiC) формовочных смесей. Было показано, что варьирование фракционного состава оказывает сильное влияние на структуру и свойства материала [3, 4].

Цель настоящей работы — изучить зависимость прочности от структуры материала и составляющих его фаз и провести сравнительный анализ тройных смесевых систем. Наименование систем и размеры исходных фракций SiC, отобранных для их построения, приведены в табл. 4.1.

Соотношение фракций SiC в опытных точках и свойства материала указаны в табл. 2. Графически, в виде тройных смесевых диаграмм, все рассматриваемые системы представлены на рис. 1.

С целью установления зависимости механических характеристик материала от исходных факторов (размера зерна и соотношения фракций SiC) было проведено исследование методом планирования эксперимента. С этой целью для каждой

системы были получены материалы 10 составов. Точки плана эксперимента даны в таблице 2 и представлены на рис. 1. Измерены свойства материалов в указанных точках. Затем на основании полученных результатов для каждой системы для  $\sigma_p$  и  $K_{1C}$  составлены уравнения регрессии вида:

$$\sigma_p, K_{1C} = a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{23}X_2X_3 + a_{13}X_1X_3 + b_{12}X_1X_2(X_1 - X_2) + b_{23}X_2X_3(X_2 - X_3) + b_{13}X_1X_3(X_1 - X_3) + a_{123}X_1X_2X_3 \quad (4.1)$$

и определены коэффициенты уравнений.

Таблица 4.1. Размеры фракций исходного SiC, мкм

| Система         | $X_1$ | $X_2$ | $X_3$ |
|-----------------|-------|-------|-------|
| Грубозернистая  | 400   | 100   | 28    |
| Среднезернистая | 100   | 28    | 3     |
| Мелкозернистая  | 50    | 10    | 3     |

Таблица 4.2. План эксперимента, значения прочностных характеристик и содержание  $Si_{св}$  СКК различных систем.

| № сост. | Соотношение фракций SiC (доли ед.) |       |       | Грубозернистая система |          | Среднезернистая система |          |                   | Мелкозернистая система |          |                   |                 |
|---------|------------------------------------|-------|-------|------------------------|----------|-------------------------|----------|-------------------|------------------------|----------|-------------------|-----------------|
|         | $X_1$                              | $X_2$ | $X_3$ | $\sigma_p$             | $K_{1C}$ | $\sigma_p$              | $K_{1C}$ | %Si <sub>св</sub> | $\sigma_p$             | $K_{1C}$ | %Si <sub>св</sub> | $\sigma_p^{от}$ |
| 1       | 1                                  | 0     | 0     | 117                    | 1,79     | 160                     | 2,70     | 9,7               | 244                    | 3,27     | 10,1              | 132             |
| 2       | 0                                  | 1     | 0     | 187                    | 1,96     | 255                     | 2,60     | 17,0              | 325                    | 3,26     | 18,5              | 97              |
| 3       | 0                                  | 0     | 1     | 287                    | 1,98     | 368                     | 2,90     | 14,2              | 332                    | 3,35     | 17,0              | 123             |
| 4       | 0,66                               | 0,34  | 0     | 120                    | 1,90     | 218                     | 2,86     | 5,6               | 280                    | 3,58     | 9,4               | 125             |
| 5       | 0,34                               | 0,66  | 0     | 160                    | 2,04     | 225                     | 2,80     | 12,5              | 303                    | 3,57     | 9,7               | 123             |
| 6       | 0                                  | 0,66  | 0,34  | 196                    | 2,34     | 270                     | 3,00     | 12,1              | 358                    | 3,43     | 15,0              | 159             |
| 7       | 0                                  | 0,34  | 0,66  | 195                    | 2,35     | 305                     | 3,00     | 7,8               | 383                    | 3,62     | 12,3              | 173             |
| 8       | 0,34                               | 0     | 0,66  | 170                    | 2,38     | 247                     | 3,05     | 8,8               | 280                    | 3,27     | 11,6              | 107             |

|    |       |      |      |     |      |     |      |     |     |      |     |     |
|----|-------|------|------|-----|------|-----|------|-----|-----|------|-----|-----|
| 9  | 0,66  | 0    | 0,34 | 120 | 1,97 | 221 | 2,90 | 6,4 | 271 | 3,42 | 3,0 | 206 |
| 10 | 0,033 | 0,33 | 0,34 | 186 | 1,85 | 277 | 2,76 | 9,1 | 323 | 3,20 | 7,7 | 186 |

Примечания.  $\sigma_p$  - прочность СКК при изгибе, МПа;  $K_{IC}$  — критический коэффициент интенсивности напряжений (трещиностойкость), МН/м<sup>3/2</sup>;  $Si_{св}$ —содержание свободного кремния, % (мас.);  $\sigma_p^{от}$  — прочность материала с отогнанным кремнием при изгибе, МПа.

Общеизвестно, что прочность кремниевой фазы примерно в два раза меньше, чем у основного материалообразующего компонента — карбида кремния (см. раздел 1.2). Естественно было предположить, что прочность СКК в какой-то мере должна зависеть от общего содержания в материале  $Si_{св}$ . Для проверки этого предположения в образцах средне- и мелкозернистой систем содержание свободного кремния определяли путем отгонки в вакууме при 1800 °С, после чего подсчитывали коэффициенты корреляции между  $\sigma_p$  и  $Si_{св}$ . По величине они оказались меньше критического значения 0,63 при числе степеней свободы  $f = 8$  и уровне значимости  $\alpha = 0,05$ . То есть взятое без учета структуры количество  $Si_{св}$ , по крайней мере в пределах его содержания от 3 до 19 % (табл. 2), не коррелирует с прочностью.

Источниками разрушения могут быть не только трещины или поры, но и грубые локальные отклонения от типичной для данного состава (материала) структуры [5]. В многофазных материалах, к каким относится и СКК, в качестве дефектов могут рассматриваться различного рода неоднородности — как геометрические (размеры, форма, их распределение), так и связанные с существенным различием физических свойств элементов структуры.

По-видимому, роль  $Si_{св}$  как слабого звена в исследуемом интервале концентраций проявляется не в общем его количестве, а в структуре (величине и распределении по размерам кремниевых включений).

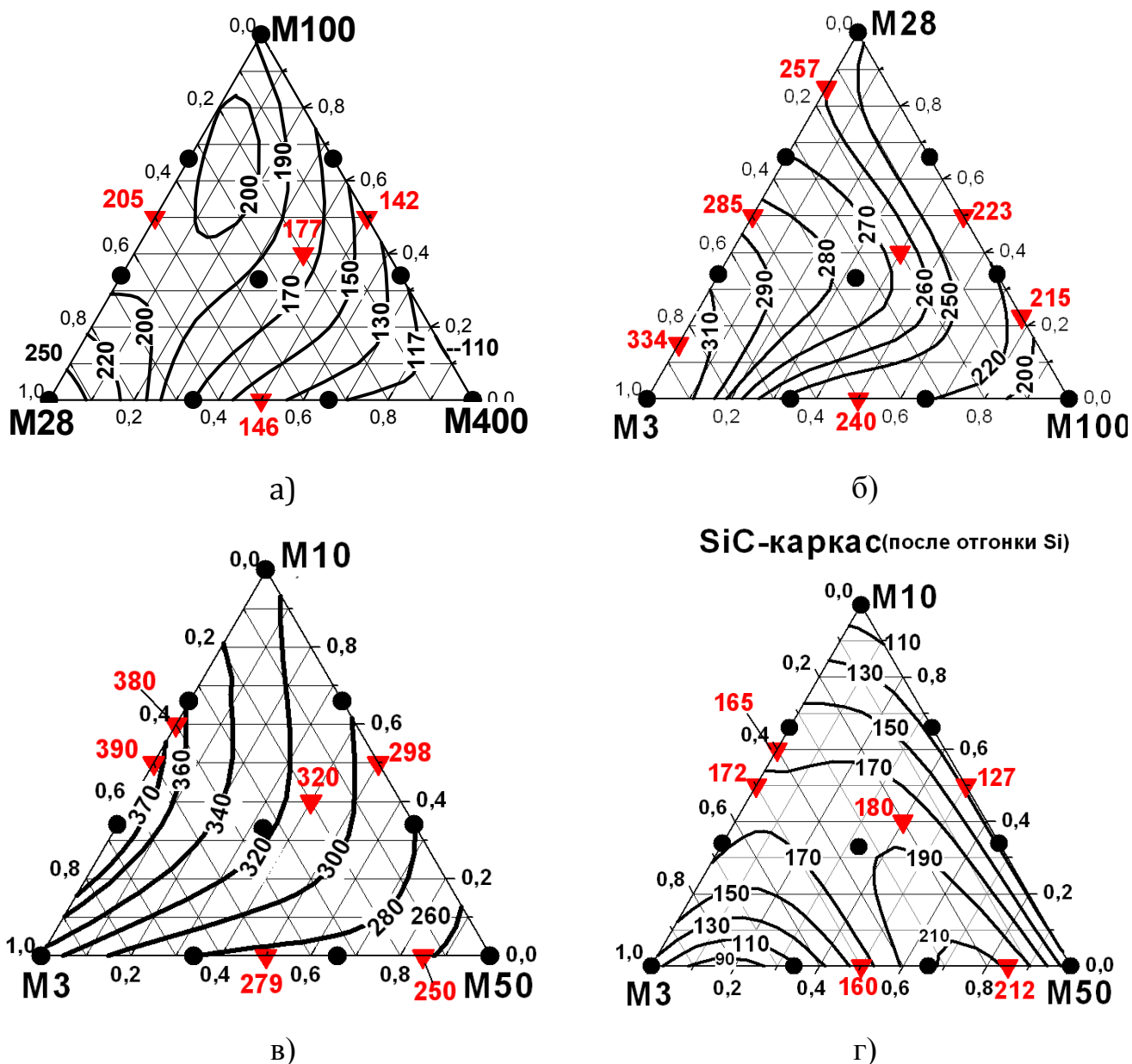


Рис. 4.1. Тройные диаграммы прочности различных смесевых систем: грубо- (а), средне- (б), мелкозернистая (в) и мелкозернистая после отгонки Si (г).

Цифры на линиях - знач.  $\sigma_p$  [МПа], черные точки - план эксперимента:

красные точки - эксп. данные для проверки

В работе (5) показано, что в реакционноспеченном SiC изломы зарождаются преимущественно в наиболее крупных включениях кремниевой фазы. С привлечением вейбулловского распределения на большой серии образцов установлено, что прочность идентична распределению по размерам наиболее крупных включений  $Si_{CB}$ . Поскольку прочность СКК зависит от величины

кремниевых включений, наряду с общим содержанием  $Si_{св}$  необходимо учитывать и структуру кремниевой фазы.

Известно, что размеры пустот в сырой заготовке прямо связаны с величиной и соотношением частиц формуемого порошка. В СКК, где исходные поры заполнены кремнием, эта связь четко просматривается на модельных структурах смесевых систем. В них величина и число крупных включений  $Si_{св}$  возрастают пропорционально долевого содержанию наиболее грубой фракции SiC, а прочность, согласно [5], — снижается (рис. 4.1).

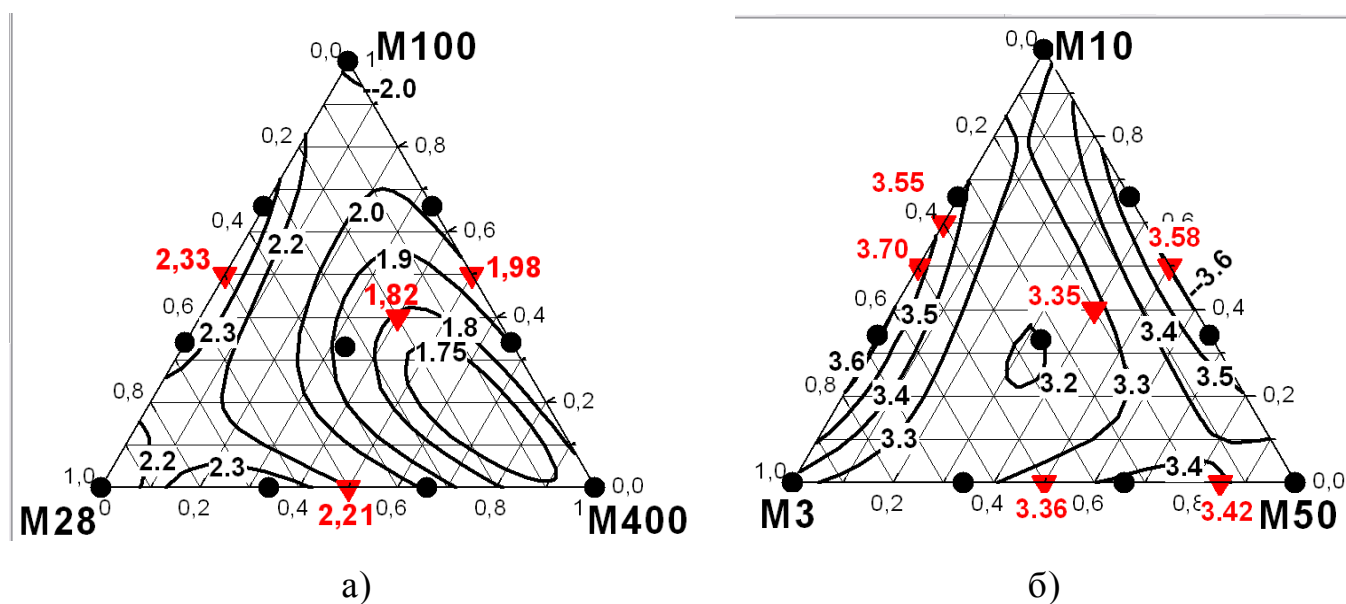
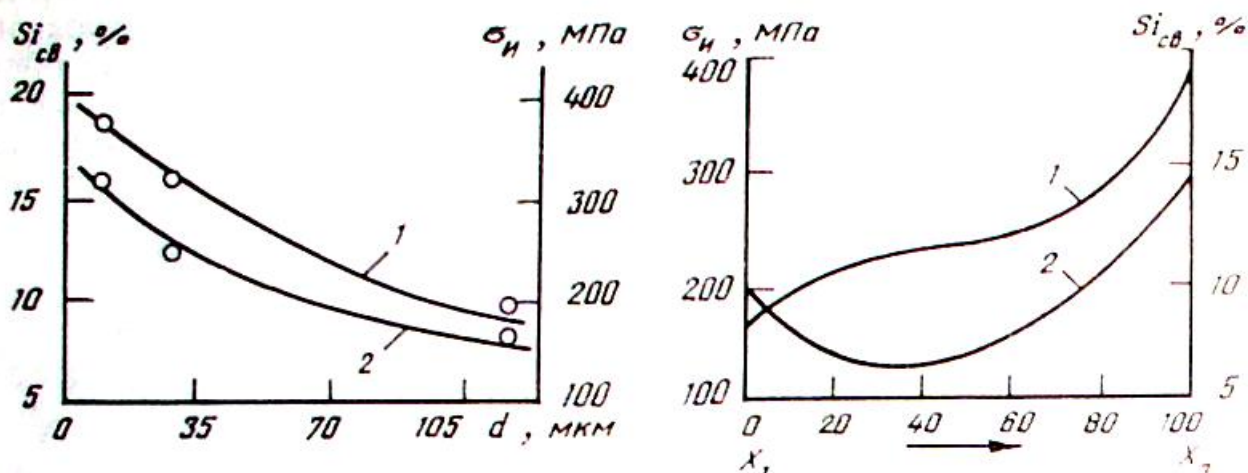


Рис. 4.2. Тройные диаграммы трещиностойкости различных смесевых систем: грубо- (а) и мелкозернистая (б). Цифры на линиях - знач.  $K_{1c}$  [МН/м<sup>3/2</sup>] черные точки - план эксперимента: красные точки - эксп. данные для проверки

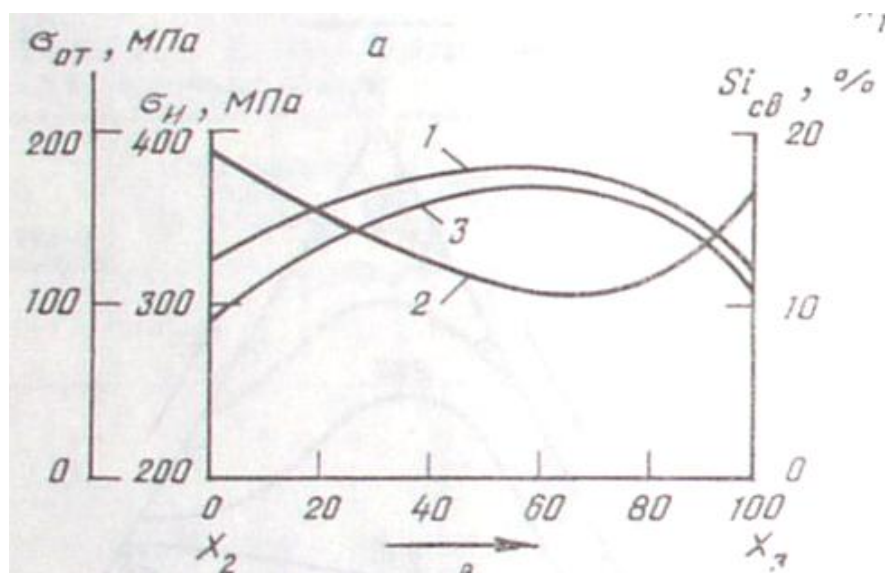
На рис. 2, а приведены кривые зависимости прочности и содержания  $Si_{св}$  от величины зерен SiC-И для структурно наиболее простых (монофракционных) составов. Как видим, обе величины возрастают с уменьшением поперечника зерна. Совершенно очевидно, что почти двукратный рост прочности не может быть результатом увеличения содержания в материале свободного кремния и объясняется, надо полагать, измельчением элементов структуры, то есть уменьшением размеров кремниевых включений, возрастанием степени взаимного распределения (площади контакта) SiC-И и Si-фаз. Ход кривых на рис. 2, а хорошо

согласуется с данными об идентичности вейбулловских распределений  $\sigma_H$  и крупных включений  $Si_{св}$ .



а)

б)



в)

Рис. 4.3. Зависимость прочности (1), содержания  $Si_{св}$  (2) от размера исходной фракции  $SiC$  (а) и соотношения фракций  $SiC$  в средне- (б) и мелкозернистой системе (в). 3 – прочность материала с отогнанным кремнием.

Более сложный вариант зависимости прочности от обусловленных гранулометрией  $SiC$  структурных превращений  $Si$ -фазы представляют двойные системы, в частности  $X_1 - X_3$  (рис. 4.3б; рис. 4.4). С увеличением доли мелких фракций  $X_3$ , кривая прочности монотонно растет. Содержание же  $Si_{св}$  вначале снижается, затем, начиная примерно с 50 % количества фракции  $X_3$ , резко



возрастает. По микроструктурным данным, перегибы на кривых вблизи 50 % фракции  $X_3$  обусловлены переходом одного типа структуры в другой; при этом корреляция структура—прочность в них осуществляется по-разному.

В интервале  $X_1$  - перегиб (рис. 4.4а,б) преобладает грубая фракция. Согласно [5], увеличение прочности здесь можно объяснить уменьшением размеров кремниевых включений вследствие заполнения промежутков между крупными зернами мелкой фракцией, а не снижением общего содержания  $Si_{св}$ .

В интервале перегиб –  $X_3$  (рис. 4.4 в,г) структура состоит из матрицы и рассредоточенных в ней крупных разобщенных зерен  $SiC$  фракции  $X_1$ .

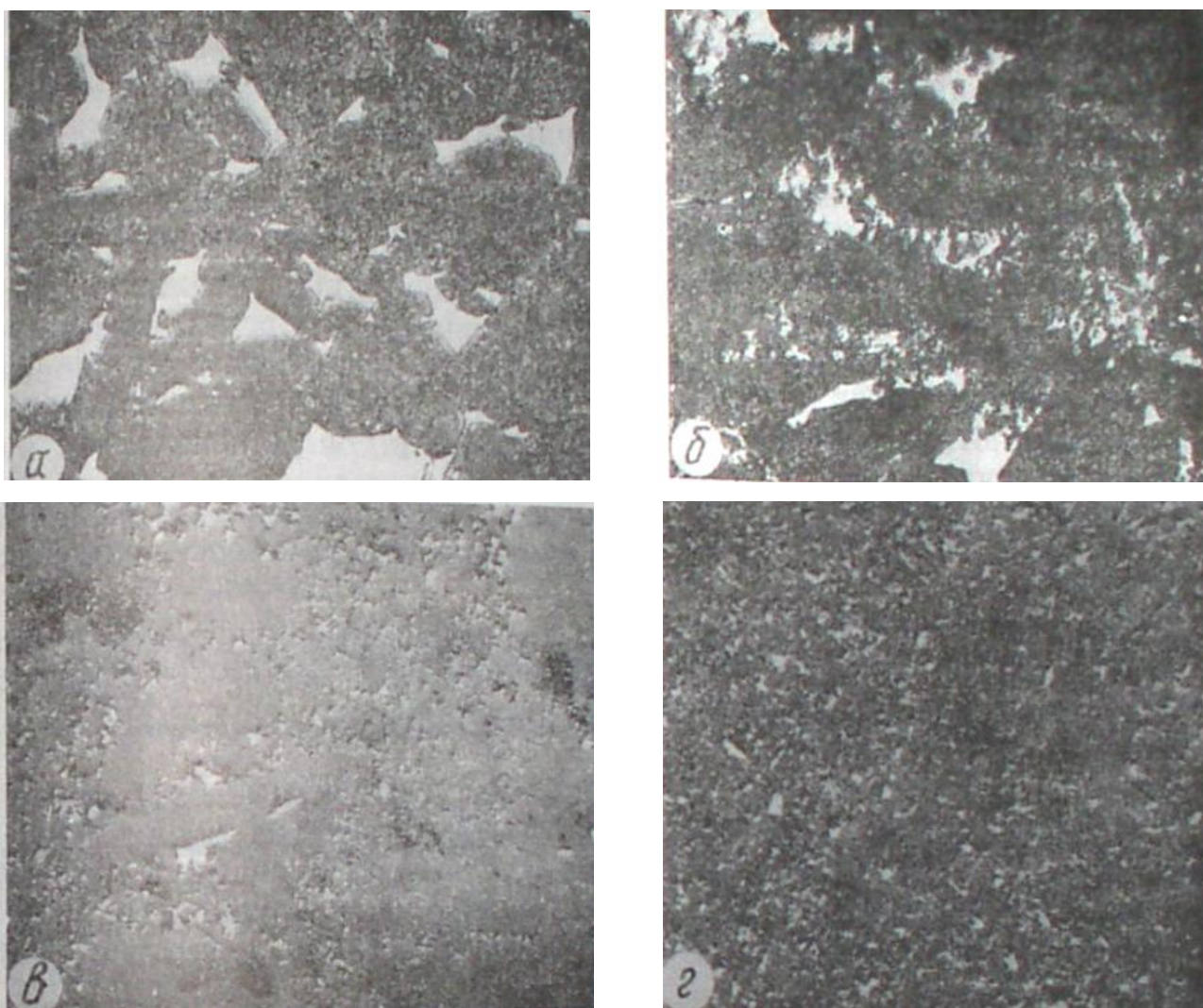


Рис. 4.4. Структура СКК при содержании мелкой фракции  $X_3$  в средnezерннстой системе  $X_1 - X_3$ . Содержание  $X_3$ : 0(а), 33 (б), 67 (в) и 100 % (г). X100.

Собственно матрица включает в себя зерна мелкой фракции  $X_3$  и соизмеримые

с ними включения  $Si_{св}$ . Ее структура идентична монофракционному составу в вершине  $X_3$  и сохраняется в рассматриваемом интервале неизменной. Присутствие в матрице крупных кристаллов придает структуре сильно выраженную гетерогенность, прежде всего вследствие существенного различия физических свойств матрицы и  $SiC$  - зерен. Последние, подобно пустотам, играют роль концентраторов напряжений.

С уменьшением доли грубых фракций распределение напряжений в теле становится более равномерным. Это приводит к росту прочности, несмотря на то, что количество  $Si_{св}$  при этом увеличивается. Таким образом, прочность в большей степени зависит от равномерности структуры, чем от общего содержания  $Si_{св}$ .

Из приведенной на рис. 4.2*в* двойной мелкозернистой системы  $X_2 - X_3$  следует, что между  $\sigma_{и}$  и  $Si_{св}$  должна быть обратная зависимость, однако, по аналогии с рассмотренными выше системами, есть основание полагать, что и в данном случае прямая связь между этими величинами отсутствует.

Прочность материала в системе  $X_2 - X_3$  наиболее высокая, что обусловлено не только однородностью структуры и малыми размерами кремниевых включений, но, видимо, и прочностью самого карбидокремниевого каркаса. Последнюю определяли на образцах СКК после удаления из них  $Si_{св}$  отгонкой в вакууме. Способ позволяет сохранить структуру и непосредственные связи между зернами  $SiC$  в карбидокремниевом каркасе, полученном при спекании. Как видно из рис. 4.3*в*, кривые прочности до (1) и после отгонки  $Si_{св}$  (3) идентичны. Максимум прочности достигается при введении 50 - 70 % мелкой фракции. Составы в области максимума, по-видимому, являются оптимальными с точки зрения плотной укладки частиц  $SiC$  различного размера, образования большого числа контактов  $SiC - SiC$ , снижения до минимума объема свободного пространства между частицами. Все это способствует упрочнению контактов между зернами  $SiC$  и карбидокремниевого каркаса в целом.

Необходимо отметить также, что порошки  $SiC$  зернистостью 10 - 3 мкм и менее не являются инертными в полном смысле этого слова. Они обладают уже достаточно большой свободной (поверхностной) энергией и обнаруживают некоторую активность в процессе формирования  $SiC$  - каркаса при спекании. Это

может проявляться в растворении наиболее мелких частиц в кремнии с последующим переосаждением, образовании плотных поликристаллических сростков из спекшихся между собой тонких частиц SiC. Прямым подтверждением повышенной активности мелкозернистых формовочных масс является заметная (до 5 %) объемная усадка, которая у грубозернистых составов практически отсутствует.

Таким образом, в системе  $X_2 - X_3$  по мере замещения одной фракции другой внешне наблюдаемая обратная связь между прочностью и содержанием  $Si_{св}$  в действительности опосредована структурными превращениями в SiC - каркасе.

В грубо- и среднезернистой системах, если рассматривать их в целом, максимум прочности приходится на монофракционные составы в вершине  $X_3$ . В мелкозернистой системе самые прочные материалы формируются в двойной системе  $X_2 - X_3$  с примерным соотношением средней и мелкой фракций 1 : 1.

Зависимость трещиностойкости от фракционного состава SiC (рис. 4.2) весьма сходна с зависимостью для прочности.

Для более строгой оценки возможной связи между  $\sigma_{и}$  и  $K_{IC}$  в каждой из систем были подсчитаны коэффициенты корреляции  $r_c$  по результатам опытов в десяти точках плана (табл. 2). Полученные значения оказались больше критического (0,63). Таким образом, имеют место достаточные основания для подтверждения связи между  $\sigma$  и  $K_{IC}$ . Это хорошо согласуется с известной зависимостью Инглиса (между  $\sigma$  и  $K_{IC}$  должна существовать прямая связь)[6].

Резюмируя вышесказанное, можно констатировать, что для достижения максимальной прочности (для грубо- и среднезернистой системы) предпочтительны максимально гомогенные структуры с минимальным размером структурных составляющих (монофракционные составы с наименьшим размером зерен SiC и кремниевых включений), а для максимальной трещиностойкости — структуры двухфракционные, характеризующиеся возможно большей энергией разрушения. Для мелкозернистой же системы обе эти прочностные характеристики достигают максимума в области двухфракционных структур.

Несмотря на то, что представленные на рис. 1 модели построены с применением одного и того же плана, эксперименты проводили независимо, в

разное время, с использованием различного по величине частиц набора исходных фракций SiC. Результаты, полученные в каждой из систем, могут рассматриваться как независимые (случайные) величины. Представляется возможность сопоставить между собой модели систем отдельно по прочности, трещиностойкости, содержанию  $Si_{св}$  и, таким образом, ответить на вопрос, является ли характер зависимости в каждой из систем специфичным, обусловленным данным набором фракций SiC, или он подчиняется общей для всех систем закономерности.

Величины корреляции между средне- и мелкозернистой системами по  $Si_{св}$  составляет +0,8, что выше критического значения (0,63). Как видим, между моделями существует тесная корреляция по прочности, трещиностойкости (за исключением мелкозернистой системы) и содержанию  $Si_{св}$ . Полученные коэффициенты оказались больше критического (0,63), из чего следует, что между системами существует хорошая согласованность в характере изменения свойств независимо от величины зерна исходных фракций SiC, отобранных для построения моделей.

Общеизвестно, что СКК применяется не только при комнатных, но и высоких (до 1700 °С на воздухе) температурах. Было показано [7], что при температуре плавления кремния (около 1400 °С) прочность СКК резко снижается. Причиной такого снижения является не разрушение материала в обычном понимании, а потеря несущих функций одной из структурных составляющих СКК — свободного кремния, в результате чего всю нагрузку принимает на себя карбидокремниевый каркас.

Было бы логично оценить прочность не содержащего  $Si_{св}$  карбидокремниевого каркаса в зависимости от фракционного состава SiC. Для этого в мелкозернистой системе из каждого варианта состава были отобраны образцы для определения  $\sigma_{и}$ , из которых отогнали  $Si_{св}$ .

Данные о прочности бескремниевых и исходных (СКК) образцов приведены в табл. 4.2. Как видим, прочность SiC-каркаса в значительной степени зависит от фракционного состава SiC-И и колеблется в пределах от 97 до 206 МПа.

Корреляция между прочностью СКК до и после отгонки  $Si_{св}$  отсутствует ( $r =$

+0,17), следовательно, зависимость прочности от фракционного состава SiC у этих материалов выражена по-разному. Оба материала следует рассматривать как принадлежащие к двум принципиально различающимся разновидностям.

Усредненная по 10 опытам прочность исходного материала составляет  $310 \pm 20$  МПа. После удаления кремния она снижается до  $142 \pm 20$  МПа, то есть примерно в два раза. Таким образом, упрочняющая роль Si<sub>св</sub> по отношению к пористому бескремниевому материалу очевидна. Заполняя поры, кремний усиливает несущую способность конструкции (структуры) материала, выступая в роли армирующей фазы.

Таким образом, можно отметить, что упрочняющая роль Si<sub>св</sub> по отношению к бескремниевому материалу (SiC-каркасу) двояка. Во-первых, это заполнение пор веществом с прочностью, близкой к SiC. Межфазная граница SiC—Si по монолитности соответствует химической связи, поэтому какая-то часть напряжений переходит в Si-фазу, разгружая SiC-каркас. Во-вторых, на образование трещины в кремниевом включении необходимо затратить некоторую энергию.

В бескремниевом материале нет необходимости затрачивать дополнительную энергию на образование опасных дефектов, так как они уже присутствуют здесь в виде пор. Кроме того, поскольку пустоты не могут служить средой для распространения напряжений, последние концентрируются в карбидокремниевом каркасе. Очевидно, при одинаковых внешних усилиях концентрация напряжений вблизи дефекта (поры) в бескремниевом материале будет значительно выше, чем вблизи такого же по величине кремниевого включения.

Наиболее прочные бескремниевые материалы, полученные из составов 6, 7, 9, 10 (табл. 4.2), находятся на уровне прочности выпускаемого промышленностью реакционноспеченного карбида кремния: 150—250 МПа. СКК с высокопрочным SiC-каркасом может быть рекомендован для работы под нагрузкой при температурах выше 1400 °С. При этом, если судить по составам 9 и 10, прочность СКК не обязательно должна быть максимальной.

Таким образом, структурно-прочностные связи в реакционноспеченном карбиде кремния носят сложный разнонаправленный характер. Они пока не

поддаются полному, математически точному описанию. Поэтому для решения конкретных рецептурно-технологических задач в каждом случае целесообразно применять системно-эмпирический подход, основанный на построении и анализе формальных математико-статистических моделей «состав—структура—свойство».

Итак, можно сделать следующие выводы.

Прочность СКК характеризуется высокой структурной чувствительностью. При постоянном фазовом составе лишь вследствие варьирования размеров и соотношения элементов структуры (размеров зерен карбида кремния и включений кремния) она может измениться более чем в два раза. Прочность возрастает при общем уменьшении величины элементов структуры. Материалы с повышенной трещиностойкостью формируются в областях двухфракционных составов, прилегающих к вершинам с наиболее мелким зерном SiC-И.

Существование сильной корреляции между системами по прочности, трещиностойкости и содержанию  $Si_{св}$  свидетельствует о том, что найденные закономерности верны и носят общий характер независимо от размеров исходных фракций, отобранных для построения систем.

Начиная с температуры плавления кремния, роль несущего структурного элемента берет на себя карбидокремниевый каркас, прочность которого также находится в сильной зависимости от гранулометрической ситуации, складывающейся в системе. Эта зависимость носит иной характер, чем у СКК, что подтверждается отсутствием корреляции между прочностью СКК и материала с отогнанным свободным кремнием.

#### **4.2.2 Температурна залежність межи міцності і механізм підвищення механічних характеристик самозв'язаного SiC**

Предварительное механическое нагружение при температуре, близкой к температуре вязко-хрупкого перехода, может приводить к релаксации напряжений вблизи трещин в моно- и поликристаллическом кремнии за счет локальной пластической деформации вершин микротрещин. Эта предварительная нагрузка

вызывает притупление вершины трещины и повышение прочности при комнатной температуре. Предложена схема, позволяющая определять оптимальную температуру релаксации напряжений в различных ковалентных кристаллах.

Если твердое тело содержит такие дефекты, как трещины, то при механическом нагружении на вершинах трещин возникает резкая концентрация напряжений. В металлах и других пластичных материалах с относительно низким значением напряжения текучести локальная пластическая деформация и релаксация напряжений, которые уменьшают влияние микротрещин, наблюдаются вблизи концентраторов напряжений, если нагрузка достигает напряжения текучести. В кремнии и других ковалентных кристаллах со значительным значением напряжения Пайерлса-Набарро, где подвижность дислокаций очень мала при комнатной температуре, релаксации напряжений вблизи концентраторов не происходит, пока образец не будет доведен до разрушения. Это приводит к резкому снижению предельного напряжения.

Исследования, посвященные возможности релаксации напряжений в кремнии при отжиге, проводились ранее [1-4]. На примере карбида циркония релаксация напряжений в концентраторах исследовалась в [5]. Настоящая работа посвящена исследованию возможности релаксации напряжений вблизи трещин в ковалентном кристалле (кремнии) при высоких температурах нагружения. Предполагалось, что эта предварительная релаксация напряжений вокруг дефектов может служить термомеханической обработкой (ТМО) для повышения прочности не только кремния, но и в исследуемых нами керамических материалах.

ТМО, как правило, не применяется для керамики и ковалентных кристаллов. В качестве исключения ТМО применяли в процессе горячего прессования керамики под высоким гидростатическим давлением [6]. Трудности использования метода ТМО для ковалентных кристаллов и керамики связаны с недостаточной пластичностью этих материалов в широком интервале температур. Вязко-хрупкий переход исследовался ранее на моно- и поликристаллах кремния во многих работах [2-4, 7-11 и др.]. Значение температуры вязко-хрупкого перехода  $T_{bd}$  зависит от скорости деформации и типа надреза. Зависимость  $T_{db}$  от скорости деформации

подчиняется уравнению типа Аррениуса с энергией активации, близкой к энергии активации дислокационных лид в кристаллах кремния.

В [10] зависимость  $T_{bd}$  от скорости деформации объяснена затуплением вершины трещины локальной пластической деформацией. Эта проблема затупления анализировалась с точки зрения эмиссии дислокаций из вершины трещины в [2,8,9,11]. Представление о характеристической температуре деформации [12-14] и анализ большого количества экспериментальных данных по температурной зависимости механических свойств ковалентных кристаллов дали основание авторам предложить обобщенную схему температурной зависимости механических свойств [13-15]. Эта схема послужила основой для развития метода предварительного нагружения ковалентных кристаллов в данной работе. Часть схемы, интересная для данной статьи, показана на рис.1.

На температурной зависимости напряжения разрушения наблюдается максимум вблизи температуры вязко-хрупкого перехода  $T_{db}$ . Максимум разрушающего напряжения вблизи  $T_{db}$  был обнаружен также для кремния в очень точных экспериментах [4]. Предполагалось [16], что резкое повышение прочности при температурах, близких к  $T_{db}$ , при повышении температуры связано с уменьшением влияния концентраторов напряжений (т.е. микротрещин) из-за релаксации напряжений вблизи вершин трещин, как следствие трещин - затупление наконечника из-за локальной пластической деформации при нагружении. Дальнейшее повышение температуры приводит к резкому снижению напряжения течения (что характерно для кристаллов со значительным значением напряжения Пайерлса - Набарро).



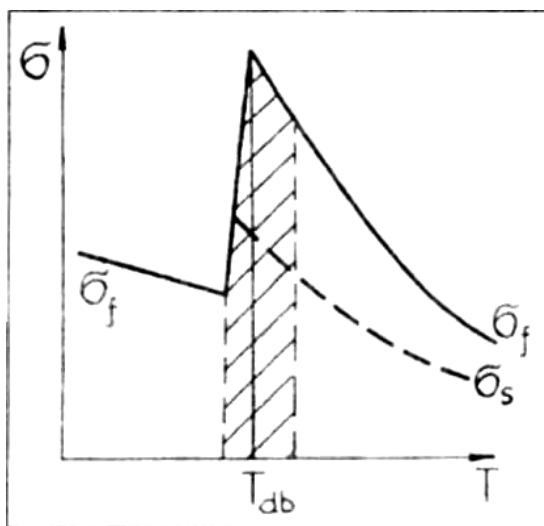


Рис. 4.5. Часть обобщенной схемы температурной зависимости напряжения течения  $\sigma_s$  и напряжения разрушения  $\sigma_f$  согласно [11]. ( $T_{db}$  - температура вязко-хрупкого перехода). Температурный диапазон для эффективного предварительного нагружения заштрихован.

Как следствие этого уменьшения, напряжение разрушения также уменьшается. Мы предположили, что предварительное нагружение кристалла при  $T_{db}$  также инициирует релаксацию напряжений вблизи вершины трещины, и наряду с этим - притупление вершины трещины. В этом случае напряжение разрушения кристалла с трещиной при температурах ниже  $T_{db}$  предполагается значительно увеличить. Видно, что предварительное нагружение кристалла можно проводить до напряжения ниже макроскопического напряжения течения (рис. 1). Таким образом, макроскопической деформации не наблюдается, и образец сохраняет свою форму. Но если где-то в кристалле присутствует высокая концентрация напряжений, локальные напряжения в материале превышают значение напряжения течения и вызывают локальную пластическую деформацию, которая вызывает притупление вершины трещины и уменьшение концентрации напряжений, и, как следствие, вызывает увеличение напряжения разрушения. Исследована возможность релаксации напряжений в вершине трещины для поликристаллического кремния и монокристаллов кремния различной ориентации путем высокотемпературного нагружения.

Поликристаллический кремний получали водородным восстановлением  $\text{SiHCl}_3$  на кремниевой подложке при температуре 1000–1100 °С. Были исследованы ориентации  $\{112\} \langle 110 \rangle$ ,  $\{111\} \langle 110 \rangle$ ,  $\{110\} \langle 112 \rangle$  в монокристалле кремния. Образцы были изготовлены из монокристалла кремния n-типа с исходной плотностью дислокаций  $10^4 \text{ см}^{-2}$ . Проведены механические испытания по 3-точечной схеме с определением напряжения разрушения  $\sigma_f$  и напряжения течения  $\sigma_s$ .

Образцы имели поперечное сечение 2,5x5,0 мм и длину 30 мм. Испытания на вязкость разрушения также проводились по схеме 3-точечного нагружения путем изгиба образца с надрезом [16]. Трещину шириной 0,1 мм вносили с помощью прецизионной канатной пилы с использованием проволоки и алмазного порошка в качестве режущих инструментов. Хорошо известно, что в Si и других хрупких материалах на поверхности надреза возникают очень острые микротрещины, если надрез делается режущим инструментом. Эти микротрещины являются результатом выкрашивания во время резки. Нагрузка прикладывалась к широкой стороне образца с целью определения  $\sigma_s$  и  $\sigma_f$  и к узкой стороне образца для определения вязкости разрушения  $K_{1C}$ .

Механические испытания проводились на испытательном оборудовании типа Instron с вакуумом в испытательной камере не хуже  $10^{-3}$  Па. Нагрев осуществлялся с помощью вольфрамовых нагревателей. Скорость движения изгибающего ножа (радиусом 2 мм) равнялась 0,5 мм/мин, а расстояние между опорами - 20 мм. Скорость деформации внешнего слоя материала составляла около  $10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Определение трещиностойкости проводилось по методике, приведенной в [16], а расчет производился по уравнению:

$$K_{1C} = y [3PL / 2bw^2] \cdot \sqrt{a}$$

где: P - нагрузка разрушения, L - расстояние между опорами (L = 20 мм), h и w - ширина и высота образца соответственно, a - длина начальной трещины, y - коэффициент формы образца, полученный согласно формуле [15]:

$$y = 1.93 - 3.07 a/w + 14.53 (a/w)^2 - 25.11 (a/w)^3 + 25.8 (a/w)^4$$

Исследования структуры проводились с помощью оптического микроскопа НЕОРНОТ-2 и растрового электронного микроскопа Т-20. Полученные результаты представлены на рисунках 2 и 3.



Рис. 4.6. Структура поликристаллического кремния

Дислокационная структура и границы зерен в кремнии были выявлены с помощью травителя следующего состава: 1 часть HF + 1 часть раствора (50 г CrO<sub>3</sub>/100 мл H<sub>2</sub>O).

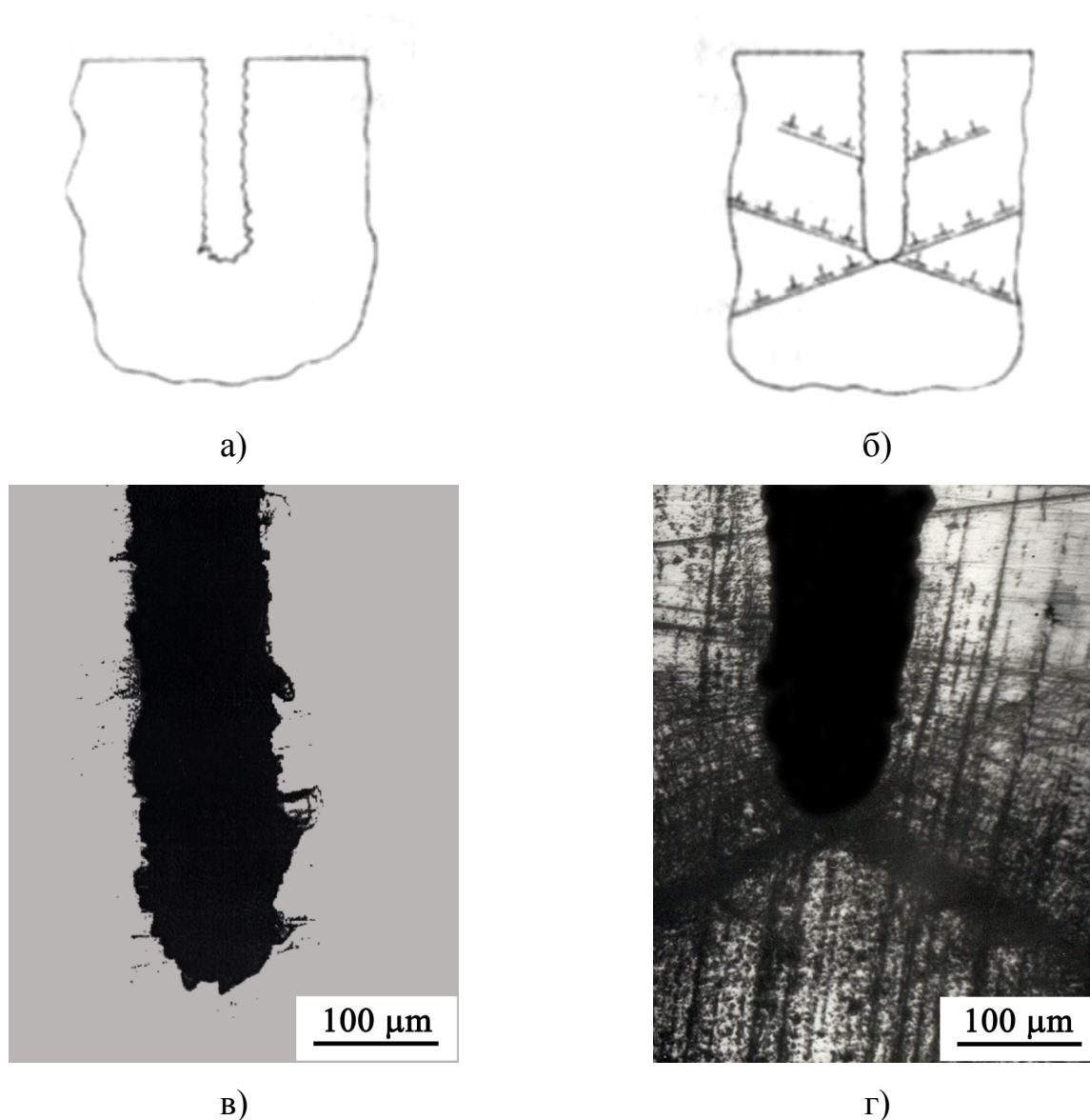


Рис. 4.7. Профиль надреза в образце: а) исходное состояние, схема; б) после предварительного нагружения, схема; в) надрез в образце монокристалла Si исходное состояние; г) надрез в образце монокристалла Si после предварительного нагружения.

Сопоставление теоретического значения плотности поликристаллического кремния ( $\rho = 2,331-2,340 \text{ г/см}^3$ ) [17] с полученным нами значением ( $\rho = 2,290 \text{ г/см}^3$ ) позволило сделать вывод, что средняя пористость образца составляет примерно 2%.

В процессе кристаллизации формирование пористости происходит в результате агрегирования элементов рельефа поверхности роста в поликристаллическом кремнии.

Конструкция представляет собой стопку пластин в виде розетки, толщина пластины близка к 0,3 мкм (рис. 4.6). Иногда имеется дефект в виде поры, расположенной в центре розетки. Размер пор может достигать нескольких  $\mu\text{m}$ .

Температурная зависимость напряжения разрушения  $\sigma_f$  и напряжения течения  $\sigma_s$  для моно- и поликристаллического кремния представлена на рис. 4.8. Фактически, в соответствии с вышеупомянутой обобщенной схемой [12-14] существует максимум на кривой  $\sigma_f(T)$ . Для монокристаллического кремния максимум составляет 1100  $^{\circ}\text{C}$ .

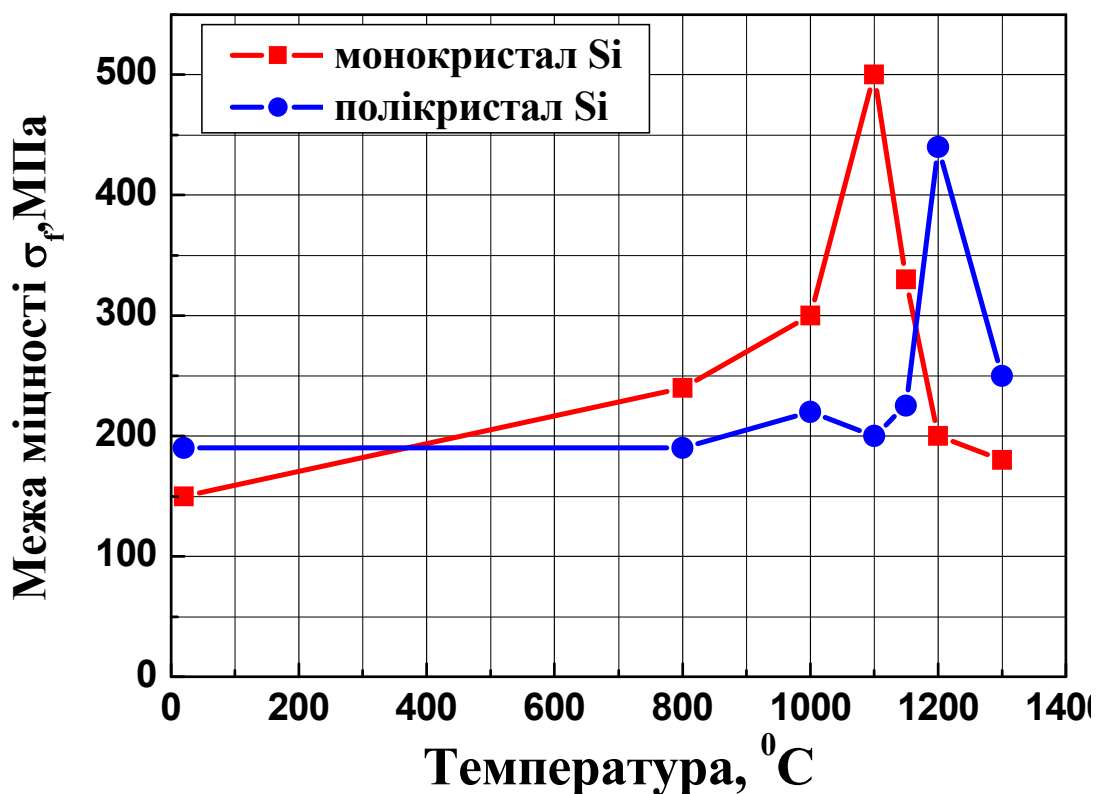


Рис. 4.8. Температурная зависимость напряжения разрушения  $\sigma_f$  для моно- и поликристаллического кремния.

Предварительное нагружение образцов моно- и поликристаллического кремния проводили при 1150  $^{\circ}\text{C}$ . Влияние предварительного нагружения изучалось на монокристаллических и поликристаллических образцах с надрезом, а также на поликристаллическом кремнии без надреза. Если на образце не было надреза, мы предполагали наличие внутренних концентраторов, таких как поры и микротрещины внутри поликристаллического образца.

Развитые выше представления были распространены также на керамические материалы: самосвязанный SiC и реакционноспеченый Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Для указанных материалов также были получены температурные зависимости предела прочности. И на основании этих зависимостей, также как и в случае с кремнием, были разработаны режимы ТМО.

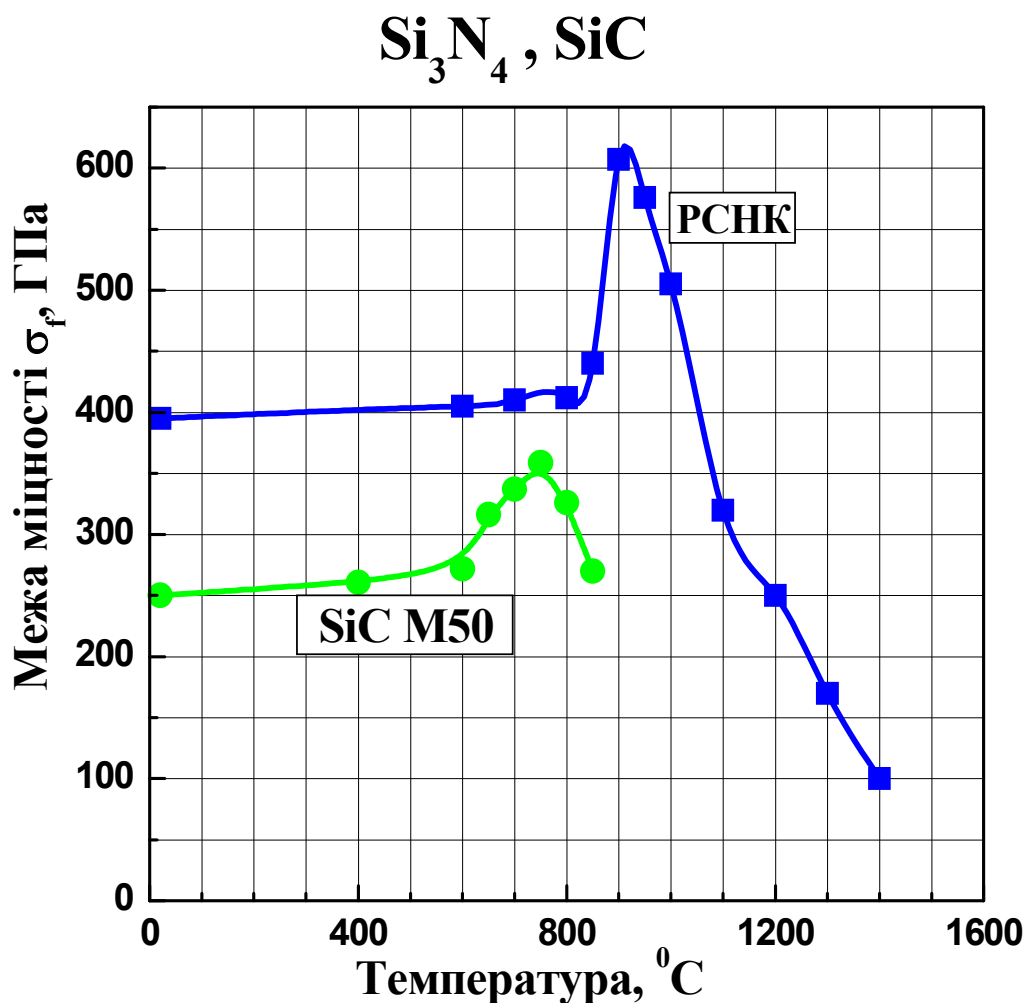


Рис. 4.9. Температурная зависимость напряжения разрушения  $\sigma_f$  для реакционноспеченного Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и самосвязанного SiC

Результаты экспериментов с моно- и поликристаллическим кремнием представлены в табл. 4.3. Каждое значение в этой таблице представляет собой среднее значение, полученное для трех образцов.

Табл. 4.3. Влияние ТМО на механические свойства моно- и поликристаллического кремния, реакционноспеченного  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и самосвязанного  $\text{SiC}$

| Материал                     | надріз | Режим ТМО  | Стан                    | $K_{1C}$ , МН/м <sup>3/2</sup> | $\sigma_p$ , МПа |
|------------------------------|--------|--|-------------------------|--------------------------------|------------------|
| Монокрист. Si<br>{110} <112> | є      | $K_I = 0,82 \text{ МН/м}^{3/2}$<br>1150°C/1 час  | Початковий<br>Після ТМО | 1,05<br>2,26                   |                  |
| Поликрист. Si                | є      | $K_I = 1,05 \text{ МН/м}^{3/2}$<br>1150°C/10 мин | Початковий<br>Після ТМО | 1,34<br>3,46                   |                  |
| Поликрист. Si                | немає  | $\sigma = 160 \text{ МПа}$<br>1150°C/10 мин      | Початковий<br>Після ТМО |                                | 205<br>310       |
| $\text{Si}_3\text{N}_4$      | немає  | $\sigma = 320 \text{ МПа}$<br>850°C/10 мин       | Початковий<br>Після ТМО |                                | 402<br>495       |
| SiC                          | немає  | $\sigma = 200 \text{ МПа}$<br>750°C/10 мин       | Початковий<br>Після ТМО |                                | 250<br>307       |

При температуре 1150 °С даже образцы монокристаллов с надрезом имели значительную пластичность до разрушения. Итак, для таких образцов была определена нагрузка  $P^S$ , соответствующая пределу пропорциональности образца с надрезом, а предварительное нагружение производилось с нагрузкой  $P_{cr} = 0,9P^S$ . Время нагружения для всех монокристаллических образцов составляло около 1 часа. Образцы разгружали, охлаждали и испытывали при комнатной температуре. Вязкость разрушения образцов монокристаллического кремния зависит от ориентации. Наблюдается примерно двукратное увеличение  $K_{1C}$  (и, как следствие, прочности образца с надрезом) для кристаллов любой ориентации. Для образцов из поликристаллического кремния с надрезом определяли разрушающую нагрузку  $P_f$  при 1150 °С. Эти образцы предварительно нагружались до  $P_{cr} = 0,9P_f$  и выдерживались под нагрузкой в течение разных периодов времени. Полученные значения трещиностойкости представлены в табл. 4.3. Можно сделать вывод, что условные значения  $K_{1C}$  для предварительно надрезанных поликристаллических образцов могут быть увеличены примерно в 2 раза с помощью указанной выше обработки. Для керамических материалов эффект прироста  $K_{1C}$  не столь впечатляющий, но, тем не менее, значительный. Из табл. 4.3 видно, что значение  $K_{1C}$  для поликристаллов оказывается немного больше, чем для монокристаллов.

Отметим, что значительное увеличение  $K_{1c}$  может быть получено, начиная с 5 с выдержки под нагрузкой, но наибольшее увеличение  $K_{1c}$  получаем после десяти минут воздействия. Как мы уже упоминали выше,  $K_{1c}$  имеет условное значение для образцов с надрезом после предварительного нагружения: в этом случае  $K_{1c}$  определяет прочность образца с надрезом. По этой причине нами было проведено исследование влияния предварительного нагружения на образцы поликристаллического кремния без надреза. Предварительная нагрузка  $P$  была равна  $0,9P_p$ , где  $P_p$  соответствует пределу пропорциональности при  $1150^\circ\text{C}$ . Как следует из табл. I, прочность поликристаллического кремния образцов без надреза увеличивается в 1,5 раза, что немного меньше, чем у образцов с надрезом. На рис. 3а и 3б показаны схемы надрезов в исходном состоянии и после предварительного нагружения при  $1150^\circ\text{C}$ . На рис. 3в и 3г показаны реальные профили надрезов в монокристалле кремния  $\{111\} \langle 110 \rangle$  до и после предварительной нагрузки. Фактически после предварительного нагружения наблюдается локальная пластическая деформация вблизи вершины трещины. Это подтверждается наличием полос скольжения. Вследствие этой деформации затупляются острые микротрещины, возникающие в результате выкрашивания при вырезании надреза. В этой ситуации уменьшается влияние надреза как концентратора напряжений и увеличивается прочность образца с надрезом.

Итак, на примере моно- и поликристаллического кремния можно продемонстрировать возможность повышения прочности ковалентных кристаллов за счет предварительного механического нагружения при температуре, близкой к температуре вязко-хрупкого перехода.

Что подтверждается результатами экспериментов на керамических материалах, таких как  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . При предварительном нагружении локальная пластическая деформация вершин микротрещин или других дефектов снижает концентрацию напряжений и увеличивает радиусы при вершине микротрещин.



### 4.2.3. Розробка методу визначення межі міцності виробів складної форми із самозв'язаного SiC

Разброс механических свойств от изделия к изделию является основной трудностью при исследовании хрупких керамических материалов. Ещё большая трудность возникает при определении прочностных характеристик изделий сложной конфигурации. Цель настоящего раздела состоит в разработке методики определения величины предела прочности карбидокремниевых изделий, форма которых представлена на рис. 4.10.

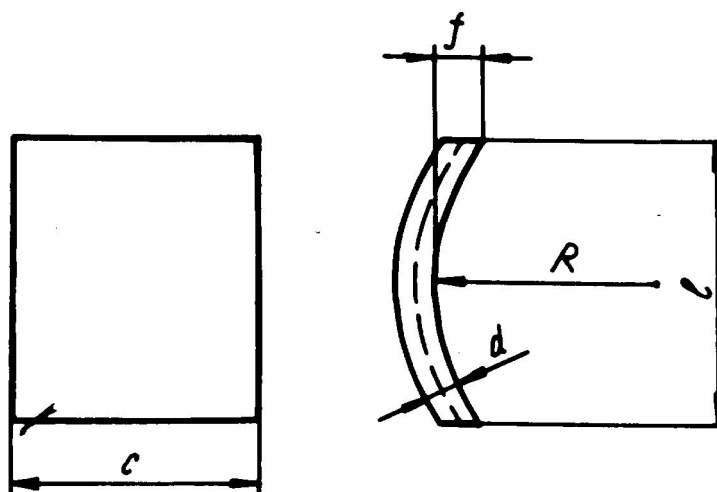


Рис. 4.10. Форма исследуемых карбидокремниевых изделий

#### 4.2.3.1. Расчёт предела прочности изделий

##### Закон распределения изгибающих нагрузок в изделии

Рассмотрим нагружение изделия согласно схеме, изображённой на рис.4.11. Для компенсации неровностей изделий между ними и нажимными плитами размещают прокладки из резины, толщина  $\delta$  и модуль упругости  $E$  которой заранее известны. Очевидно, что при создании усилия в вертикальном направлении происходит внедрение изделия в резиновые прокладки; при этом возможны два случая:

1 - верхняя и нижняя зоны контакта не перекрываются (рис.2.3а);

2 - верхняя и нижняя зоны контакта перекрываются (рис.2.3б).

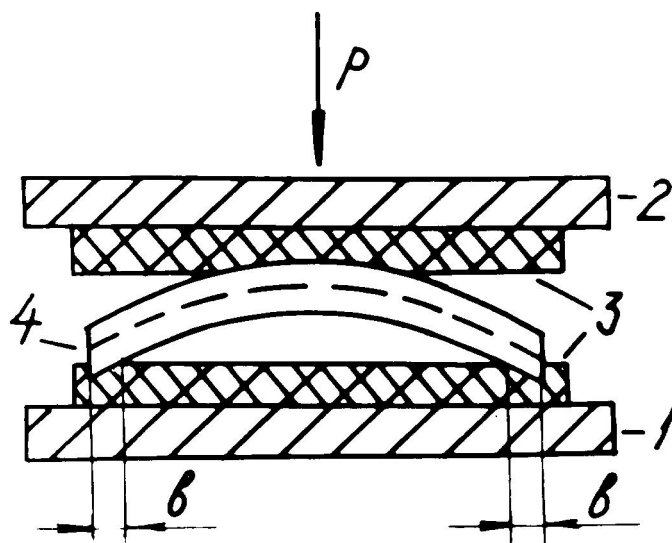


Рис.4.11. Схема нагружения изделия: 1,2 - нажимные плиты; 3 - резиновые прокладки; 4 - изделие

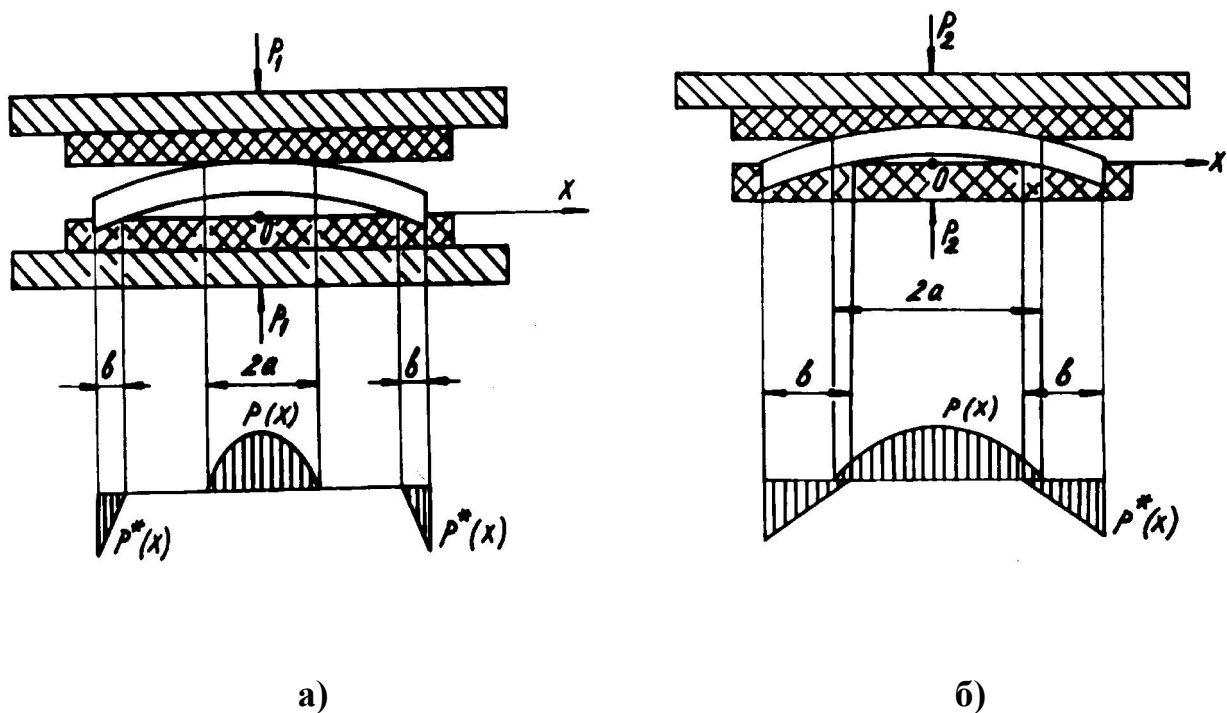


Рис.4.12. Эпюры поперечных сил  $P(x)$  и  $P^*(x)$  в изделии, обусловленные его взаимодействием с верхней и нижней прокладкой соответственно ( $P_2 > P_1$ )

Определим уравнения для  $P(x)$  и  $P^x(x)$ . Для этого запишем условия контакта изделия с верхней прокладкой (рис. 2.4):

$$\int_{-a}^a P(x) dx = P; \quad P(-a) = P(a) = 0,$$

полагаем, что

$$\Delta(x) = \frac{K_0}{C} P(x) = h_1 - f(x) \quad (4.2)$$

где:  $K_0 = \delta/E$  - вертикальная податливость резины;

$\Delta$  - абсолютная деформация резины в вертикальном направлении;

$E$  - модуль Юнга резины;

$h_1$  - глубина верхней зоны контакта;

$2a$  - ширина верхней зоны контакта;

$\delta$  - толщина резины.

Строго говоря,  $K_0 = (1+\nu)(1-2\nu)\delta / E(1-2\nu)$ , где  $\nu$  - коэффициент Пуассона;

Однако, если не известно  $\nu$ , приближённо можно пользоваться соотношением  $K_0 = \delta/E$ .

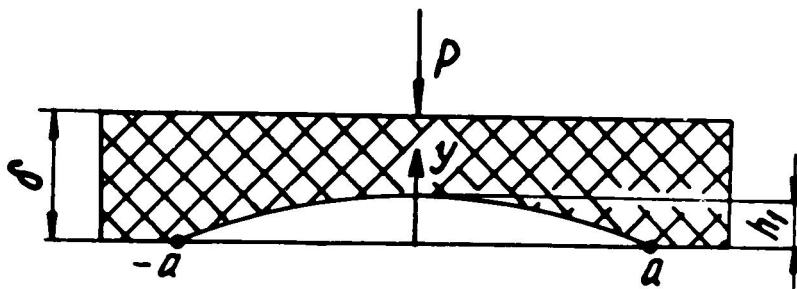


Рис. 4.13. Деформация верхней прокладки в процессе нагружения

Пусть  $y = f(x)$  - уравнение поверхности изделия, контактирующей с верхней прокладкой. В нашем случае:

$$y = x^2/2R \quad (4.3),$$

поскольку эта поверхность - цилиндрическая. Подставляя (4.3) в (4.2), имеем:

$$a = \sqrt{2Rh_1} \quad (4.4)$$

$$a = \sqrt{\frac{3K_0RP}{2C}} \quad (4.5)$$

$$h_1 = \sqrt{\frac{9K_0^2P^2}{32C^2R}} \quad (4.6)$$

Таким образом:

$$P(x) = C/K_0(h_1 - x^2/2R) \quad (4.7)$$

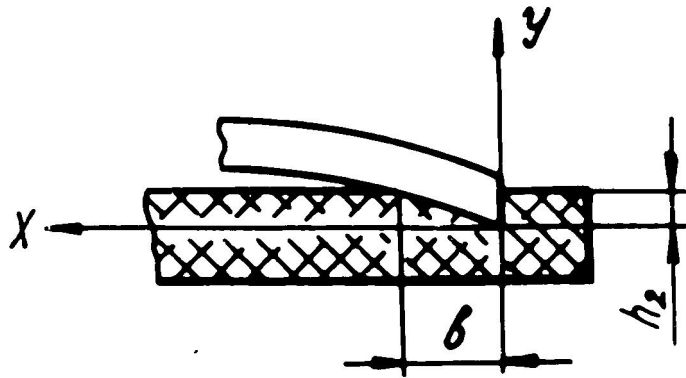


Рис.4.14. Деформация нижней прокладки в процессе нагружения

Запишем условия контакта изделия с нижней прокладкой (рис.4.14):

$$\Delta(x) = \frac{K_0}{C} P^x(x) = h_2 - \Psi(x)$$

$$P^x(b) = 0$$

$$\int_0^b P^x(x) dx = P/2 \quad (4.8),$$

где:  $\Delta(x)$  - абсолютная деформация резины в вертикальном направлении;

$h_2$  - глубина нижней зоны контакта;

$b$  - ширина нижней зоны контакта;

$y = \Psi(x)$  - уравнение поверхности изделия, контактирующей с нижней прокладкой.

$$y = \Psi(x) = \frac{4f}{l^2} x (l - x) \quad (4.9),$$

поскольку эта поверхность - цилиндрическая.

Подставляя (2.8) в (2.7), получаем:

$$h_2 = \frac{4f}{l^2} b(l - b) \quad (4.10)$$

$$\frac{PK_0}{2C} = \frac{2f}{l} b^2 - \frac{8f}{3l^2} b^3 \quad (4.11)$$

$$P^x(x) = \frac{C}{K_0} \left[ h_2 - \frac{4f}{l^2} x(l - x) \right] \quad (4.12)$$

Связь систем координат «верх» и «низ» даётся формулами:

$$\begin{array}{ll} x & \rightarrow l/2 - x \\ y & \rightarrow y + h_1 + h_2 \\ \text{«верх»} & \text{«низ»} \end{array} \quad (4.13)$$

Таким образом, уравнения распределения поперечных нагрузок, действующих в изделии, получены [ см. (4.7) и (4.12)].

#### Уравнения изгибающих моментов в изделии

Рассмотрим два случая.

1.  $a + b < l/2$  (см. рис. 4.12а и 4.15).

Уравнения изгибающих моментов в сечении с координатой  $x$  записываются следующим образом:

$$M(x) = \frac{P}{2} \left( \frac{1}{2} - \frac{b}{3} - x \right) - \int_x^a (\xi - x) P(\xi) d\xi \quad 0 \leq x \leq a \quad (4.14a)$$

$$M(x) = \frac{P}{2} \left( \frac{1}{2} - \frac{b}{3} \right) - \frac{P}{2} x \quad a \leq x \leq l/2 - b \quad (4.14b)$$

$$M(x) = \int_x^{l/2} (\xi - x) P^x(\xi) d\xi \quad l/2 - b \leq x \leq l/2 \quad (4.14c),$$

где  $\xi$  - текущая координата.

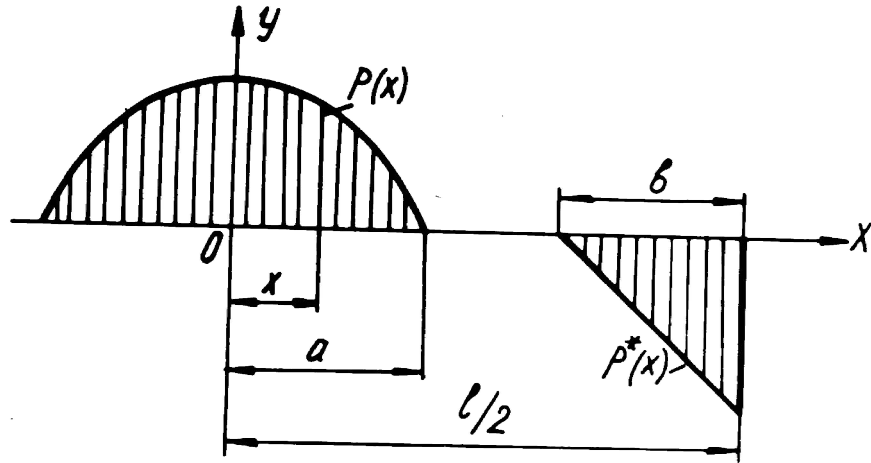


Рис. 4.15. Эпюра поперечных сил в изделии ( $a + b < l/2$ )

С учётом выражений (4.7) и (4.12) систему выражений систему выражений (2.13) можно записать следующим образом:

$$M(x) = \frac{P}{2} \left[ \frac{1}{2} - \frac{b}{3} - \frac{3}{8} \sqrt[3]{\frac{3K_0}{2C} PR} \right] - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{9CP^2}{32K_0R}} x^2 + \frac{C}{24K_0R} x^4; \quad 0 \leq x \leq a; \quad (4.15a)$$

$$M(x) = \frac{P}{2} \left[ \frac{1}{2} - \frac{b}{3} \right] - \frac{P}{2} x \quad a \leq x \leq l/2 - b \quad (4.15b)$$

$$M(x) = \boxed{\phantom{M(x) = \dots}} \quad (4.15c)$$

$$l/2 - b \leq x \leq a$$

2.  $a + b > l/2$  (рис.4.12б, 4.16)

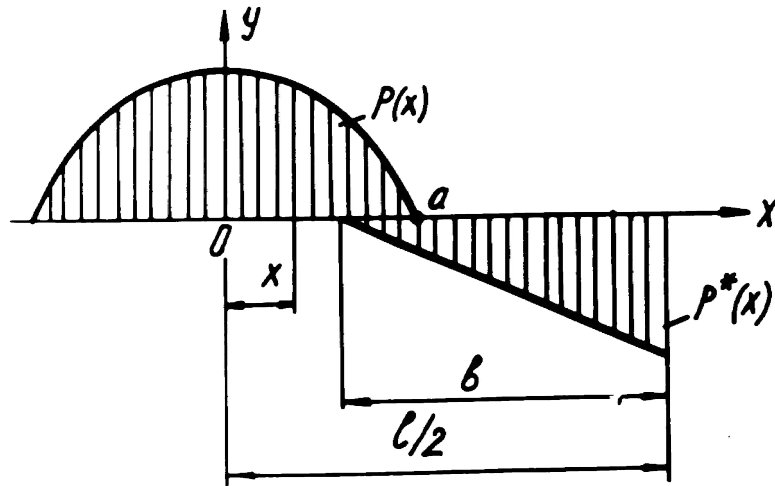


Рис. 4.16. Эпюры поперечных сил в изделии ( $a + b > l/2$ )

В этом случае:

$$M(x) = \frac{P}{2} \left[ \frac{1}{2} - \frac{b}{3} - x \right] - \int_x^a (\xi - x) P(\xi) d\xi; \quad 0 \leq x \leq l/2 - b \quad (4.16a)$$

$$M(x) = \int_x^{l/2} (\xi - x) P^*(\xi) d\xi - \int_x^a (\xi - x) P(\xi) d\xi; \quad l/2 - b \leq x \leq a \quad (4.16b)$$

$$M(x) = \int_x^{l/2} (\xi - x) P^*(\xi) d\xi; \quad a \leq x \leq l/2 \quad (4.16c)$$

С учётом выражений (4.15) и (4.20) систему (4.16) можно записать следующим образом:

$$M(x) = \boxed{\phantom{0}}; \quad 0 \leq x \leq l/2 - b \quad (4.17a)$$

$$M(x) = \frac{Cl^2}{16K_0} (2h_2 - f) + \frac{3P}{16} \sqrt[3]{\frac{3K_0}{2C}} PR - x \left[ \frac{P}{2} - \frac{1C}{6K_0} (2f - 3h_2) \right] +$$

$$+ x^2 \left[ \frac{1}{2} \sqrt[3]{\frac{9CP^2}{32K_0R}} - \frac{(f-h_2)C}{2K_0} \right]; \quad l/2 - b \leq x \leq a; \quad (4.17b)$$

$$M(x) = \frac{Cl^2}{16K_0} (2h_2 - f) + \frac{lC}{6K_0} (2f - 3h_2)x - \left[ \frac{f-h_2}{2K_0} C \right] x^2 + \frac{fC}{3l^2K_0} x^4; \quad (4.17c)$$

$$a \leq x \leq l/2$$

Определение максимального изгибающего напряжения в изделии

Из рис. 4.12. видно, что наиболее опасное сечение (где изгибающий момент максимален) находится в точке с координатой  $x = 0$ . В этом сечении изгибающий момент, независимо от того, перекрываются или нет верхняя и нижняя зоны контакта, определяется уравнением:

$$M_{\text{и}} = M(0) = \frac{3P}{cd^2} \left[ \frac{1}{2} - \frac{b}{3} - \frac{3}{8} \sqrt[3]{\frac{3K_0}{2C} PR} \right]; \quad (4.18)$$

Напряжение в этом сечении определяется по известной формуле:

$$\sigma = M(0)/W$$

где  $W = cd^2/6$  - момент сопротивления сечения;  $c$  - размер изделия в направлении, перпендикулярном осям  $X$  и  $Y$ .

Таким образом окончательно получаем выражение для определения предела прочности изделия  $\sigma_p$ :

$$\sigma_p = \frac{3P_p}{cd^2} \left[ \frac{1}{2} - \frac{b}{3} - \frac{3}{8} \sqrt[3]{\frac{3K_0}{2C} PR} \right] \quad (4.19)$$

где:  $l$  - длина изделия (рис. 4.10);  $b$  - ширина зоны контакта изделия с резиной (рис. 4.12) в момент разрушения,  $b$  определяется из уравнения:

$$\frac{PK_0}{2C} = \frac{2f}{1} b^2 - \frac{8f}{3l^2} b^3 \quad (4.20),$$

где  $f$  - высота изделия (рис. 4.10);  $R$  - радиус кривизны изделия;  $K_0 = \delta/E$ .

За величину предела прочности принимают среднее арифметическое результатов испытаний не менее трёх изделий.



Связь предела прочности изделия  $\sigma_p$  и стандартного образца  $\sigma_{и}$ , изготовленного из материала изделия

Испытание изделия, имеющего аркообразную форму (рис. 4.10) по схеме, приведенной на рис. 4.11, является разновидностью испытаний на изгиб в условиях сложного напряжённого состояния.

В связи с этим представляется целесообразным установить соотношение между величинами предела прочности изделия, испытанного по вышеприведенной схеме ( $\sigma_p$ ), и предела прочности на трёхточечный изгиб стандартного образца в виде балочки ( $\sigma_{и}$ ). Такое соотношение необходимо для того, чтобы можно было судить непосредственно о материале изделия, сравнивая величину его предела прочности с аналогичными величинами для других материалов, которые испытывались, как правило, в стандартных условиях (например на трёхточечный изгиб).

Связь между величинами  $\sigma_p$  и  $\sigma_{и}$  приближённо определяется соотношением:

$$\frac{\sigma_p}{\sigma_{и}} = \left[ \frac{V_{обр}}{V_{изд}} \right]^{1/m} \quad (4.21)$$

где:  $V_{обр}$  и  $V_{изд}$  - нагружаемые при испытании объёмы образца и изделия соответственно;  $m$  - модуль Вейбулла материала (как образца так и изделия), характеризующий его однородность.

**Пример:**

Пусть имеется изделие с размерами:  $l = c = 90$  мм;  $d = 7.3$  мм;  $f = 5.3$  мм;  $R = 208.5$  мм. Резиновые прокладки  $\delta = 6$  мм,  $E = 0,3$  кГ/мм<sup>2</sup>. Разрушающая нагрузка  $P_p = 500$  кГ. Модуль Вейбулла  $m = 7$ .

В этом случае значение  $b$ , определённое по выражению (4.20) или градуировочному графику (рис. 4.17) составит 28.7 мм ( $K_0 = \delta/E = 20$  мм<sup>3</sup>/кГ).

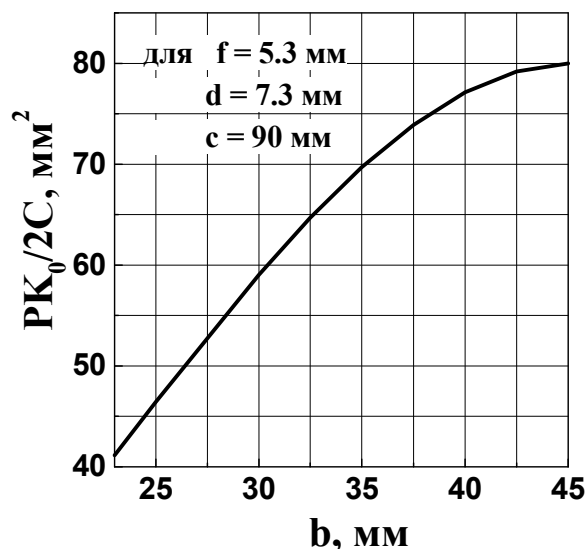


Рис. 4.17. Градуировочный график для определения ширины  $b$  нижней контактной зоны

Разрушающее напряжение, определённое по формуле (2.18), составит:

$$\sigma_p = \frac{3 \cdot 500}{90 \cdot 7.3^2} \left[ \frac{90}{2} \cdot \frac{28.7}{3} \cdot \frac{3}{8} \cdot \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 20}{2 \cdot 90} \cdot 500 \cdot 208.5} \right] = 7.4 \text{ кг/мм}^2$$

Объём изделия можно в данном случае приближённо находить по формуле:

$$V_{\text{изд}} = 1 \cdot c \cdot d = 90 \cdot 90 \cdot 7.3 = 59130 \text{ мм}^3.$$

Нагруженный объём стандартного образца:  $V_{\text{обр}} = 5 \cdot 5 \cdot 20 = 500 \text{ мм}^3$ .

Таким образом, предел прочности образца из исследуемого материала будет равен:

$$\sigma_{\text{и}} = \sigma_p \left[ \frac{V_{\text{изд}}}{V_{\text{обр}}} \right]^{1/m} = 7.4 \left[ \frac{59130}{500} \right]^{1/7} = 7.4 \cdot 1.98 = 14.7 \text{ кг/мм}^2 = 147 \text{ МПа}$$

#### 4.2.3.2. Методика механических испытаний изделий и определение их предела прочности

На основании полученных уравнений, позволяющих оценивать предел прочности изделий, разработана методика проведения механических испытаний карбидокремниевых пластин сложной формы на сжатие с использованием резиновых прокладок. При этом определяется максимальная нагрузка, при которой

происходит разрушение изделия, и рассчитывается предел прочности при радиальном сжатии с учётом масштабного фактора. Согласно этой методике были проведены механические испытания и определён предел прочности пластин КМ-3, изготовленных из материала различного фракционного состава:

I - M5 - монофракция SiC M5 + 25% нефтекокса;

II - M50 - монофракция SiC M50 + 25% нефтекокса;

III - M50 + УВ - монофракция SiC M50 + 25% нефтекокса (на поверхность пластин нанесено высокомодульное углеродное углеволокно УВ).

Анализ полученных данных показал, что для пластин M5 характерно более высокое среднее значение предела прочности  $\sigma_p$ , чем для M50 и M50+УВ. Из двух последних материалов более прочным оказывается M50+УВ (см. табл.4.4).

Воспользуемся формулами (4.19) и (4.21) для определения соотношения величин пределов прочности образца  $\sigma_{и}$  и изделия  $\sigma_p$ .

При этом отметим, что вероятность возникновения магистральной трещины, вызывающей разрушение, является существенной не во всём нагруженном объёме, а лишь в некоторой зоне, где уровень растягивающих напряжений достаточно высок. Нам представляется целесообразным в качестве такой зоны (назовём её «зоной опасных напряжений») выбрать часть нагруженного объёма материала, где напряжение не превышает 75% от максимального. Объём зоны опасных напряжений в образце составит  $4 \cdot 2 \cdot 5 = 40 \text{ мм}^3$ , а в изделии -  $90 \cdot 7,3 \cdot 44,2 = 29040 \text{ мм}^3$ .

Таким образом, в соответствии с (4.21) можно записать:

$$\frac{\sigma_{и}}{\sigma_p} = \left[ \frac{29040}{40} \right]^{1/m} = 726^{1/m} \quad \text{или} \quad \sigma_{и} = 726^{1/m} \cdot \sigma_p$$

Экспериментальные значения пределов прочности изделий и расчётные значения для образцов приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4. Предел прочности карбидокремниевых изделий различного фракционного состава

| № п/п изделия | Фракц. состав мат-ла | Толщина изделия, мм | Разруш. нагрузка, кН | Предел прочн. издел. $\sigma_p$ , МПа | Предел прочн. образца $\sigma_{и}$ , МПа $m = 5.5^*$ | Средние велич. $\sigma_p$ и $\sigma_{и}$ , МПа                |
|---------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------------------------|--|---|
| 1             | M5                   | 6,90                | 4,75                 | 79                                    | 261  | $\sigma_p = 76$<br>$\sigma_{и} = 251$<br>$\sigma_{и}^* = 260$ |
| 2             | -----                | 6,90                | 3,00                 | 59                                    | 195  |   |
| 3             | -----                | 6,80                | 3,75                 | 70                                    | 232  |   |
| 4             | -----                | 7,80                | 5,80                 | 67                                    | 222  |   |
| 5             | -----                | 7,75                | 8,00                 | 70                                    | 232  |   |
| 6             | -----                | 7,65                | 6,20                 | 71                                    | 236  |   |
| 7             | -----                | 7,55                | 8,95                 | 79                                    | 261  |   |
| 8             | -----                | 7,50                | 13,50                | 102                                   | 338  |   |
| 9             | -----                | 7,70                | 6,15                 | 70                                    | 232  |   |
| 10            | -----                | 7,00                | 8,65                 | 90                                    | 298  |   |
| 11            | M50                  | 7,40                | 9,20                 | 86                                    | $m=6.5^*$<br>238                                     | $\sigma_p = 63$<br>$\sigma_{и} = 174$<br>$\sigma_{и}^* = 165$ |
| 12            | -----                | 7,25                | 2,80                 | 50                                    | 138  |   |
| 13            | -----                | 7,35                | 3,10                 | 53                                    | 146  |   |
| 14            | -----                | 7,50                | 3,55                 | 56                                    | 155  |   |
| 15            | -----                | 7,10                | 2,60                 | 50                                    | 138  |   |
| 16            | -----                | 7,60                | 9,25                 | 80                                    | 221  |   |
| 17            | -----                | 7,70                | 7,50                 | 67                                    | 185  |   |
| 18            | M50+УВ               | 7,50                | 5,50                 | 72                                    | нет  | $\sigma_p = 68$   |
| 19            | -----                | 7,70                | 7,25                 | 66                                    | данных   |   |
| 20            | -----                | 8,30                | 9,20                 | 67                                    |  |   |

\*Эти данные получены экспериментально автором на основании испытаний 50 образцов каждого материала

Видно, что расчетные значения пределов прочности образцов близки к экспериментальным, полученным при испытаниях на трёхточечный изгиб. Как на образцах, так и в изделиях наблюдается рост прочности при уменьшении размера зерна SiC.

Проведенные фрактографические исследования изделий после испытаний показали, что разрушение как для M50, так и для M5 носит преимущественно интеркристаллитный характер. Однако доля транскристаллитного разрушения для материала M50 больше, чем для M5.

Структура материала M5 более гомогенная, чем M50, что также обеспечивает более высокую прочность как в образцах, так и в изделиях.

## РОЗДІЛ 5

### **Застосування методу АЕ для аналізу механічних властивостей високоміцних композиційних матеріалів**

Метод акустической эмиссии (АЭ) в последнее время находит всё более широкое применение в науке и технике, ввиду того, что процессы деформации и разрушения служат источниками АЭ, сигналы которой могут давать детальную информацию об этих процессах [1,2].

АЭ в материале могут вызывать такие внутренние источники как: скольжение, двойникование, фазовые превращения, образование трещин, процессы трения. АЭ, вызванная вышеупомянутыми источниками, экспериментально наблюдалась в работах [3-8].

Известно, что процессы деформации и, особенно, микрорастрескивания могут контролировать работоспособность материалов при их термическом и механическом нагружении в реальных условиях эксплуатации. Это обстоятельство обуславливает возможность применения метода АЭ для неразрушающего контроля материалов, в частности - их механических свойств, посредством регистрации сигналов АЭ в материале и установления корреляции между параметрами АЭ и уровнем этих свойств.

Решение такого рода задач особенно важно для хрупких материалов (например, керамик), поскольку в этом случае имеет место большой разброс свойств от изделия к изделию и потому необходимо определять методом неразрушающего контроля свойства каждого конкретного изделия, поскольку традиционная методика оценки свойств по выборочному среднему здесь малоприменяема.

В настоящее время решению этой проблемы посвящён ряд исследований [9-13], однако, вопрос изучен недостаточно. Кроме того, предлагаемые в этих работах методики неразрушающего контроля имеют довольно существенные недостатки: сложность, невысокая точность, опасность разрушения изделия при контрольном испытании.

Целью настоящей работы является создание простого и достаточно точного метода неразрушающего контроля механических свойств хрупких керамических материалов.

### **5.1. Дослідження самозв'язаного SiC методом АЕ в процесі механічного навантаження і розробка способу неруйнівного контролю механічних властивостей матеріалу. Застосування методу АЕ для прогнозування руйнування матеріалу**

В работе исследованы реакционноспеченные карбидокремниевые материалы (РКМ), полученные по технологии [14], с различным соотношением фракций исходного SiC: монофракция М5 с исходным размером частиц  $d_{SiC} = 5$  мкм (РКМ-1) и полифракционный состав 40%М100 + 40%М28 + 20%М10 (РКМ-2). Эти материалы известны также как самосвязанный карбид кремния (СКК) и помимо SiC они содержат 10 ÷ 12 % свободного кремния.

Также исследованы: реакционноспеченная нитридкремниевая керамика (РСНК) с исходным размером частиц  $d_{Si_3N_4} = 3-5$  мкм и горячепрессованный композит  $Si_3N_4 + 5\%Y_2O_3 + 2\%Al_2O_3 + (0-50\%)TiN$  (ГПНК+TiN) с исходным размером  $d_{Si_3N_4}=1$  мкм,  $d_{TiN} = 3-6$  мкм, полученные по технологии [15].

Образцы вышеупомянутых материалов размером 5x2,5x50 мм были испытаны на 3-х точечный изгиб на базе 20 мм при скорости деформации  $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  с одновременной регистрацией следующих параметров АЭ: активности (числа событий в единицу времени), амплитуды событий  $U$ , общего числа событий, суммарной амплитуды АЭ  $\Sigma U$  (суммы амплитуд всех событий, зарегистрированных на данный момент) и интенсивности (числа осцилляций в единицу времени). Регистрация сигналов АЭ осуществлялась с помощью автоматизированной системы, созданной авторами совместно с сотрудниками ФТИ (С.-Петербург) на базе акустоэмиссионного прибора АФ-15 и персонального компьютера (см. рис. 5.1). Общее усиление сигнала составляло 60 дБ, рабочая полоса частот пьезодатчика: 200-500 кГц, чувствительность -  $1,6 \cdot 10^9 \text{ В/м}$ .

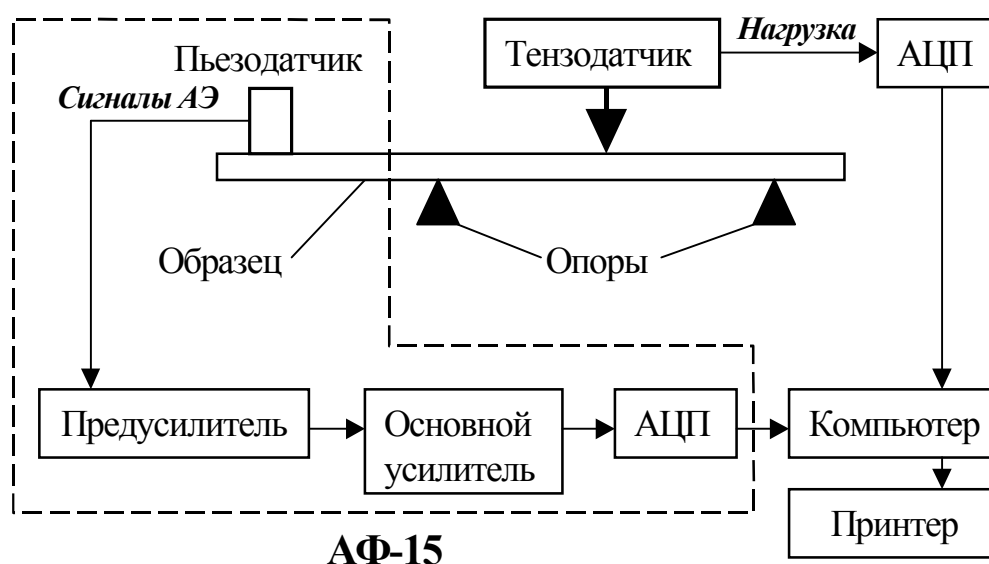


Рис. 5.1. Блок - схема системы регистрации сигналов АЭ при испытании материалов на изгиб

Поставленная в работе задача решалась следующим образом. Из имеющихся партий образцов РКМ-1 и РКМ-2 случайным образом были сделаны выборки по 20 штук и доведены до разрушения при изгибе (за 1 цикл нагружения) согласно описанной ранее методике. Статистическая обработка результатов механических испытаний (см. табл. 5.1) показывает, что различие между средневывборочными величинами пределов прочности при разрушении за 1 цикл  $\bar{\sigma}_p^I$ , определенными по 20 и 10 образцам, оцененное по критерию Стьюдента, является статистически незначимым. Это дает возможность в дальнейшем ограничиваться 10 образцами при определении  $\bar{\sigma}_p^I$ , не снижая при этом точность.

Таблица 5.1. Средневывборочные значения предела прочности  $\bar{\sigma}_p$  и полуширина доверительного интервала  $\Delta$  ( $P=99\%$ ) для исследуемых материалов ( $\sigma_p = \bar{\sigma}_p \pm \Delta$ )

| Материал | Образцы, разрушенные за 1 цикл |                |                          |                | Образцы после пред. нагружения (n = 10) |                |
|----------|--------------------------------|----------------|--------------------------|----------------|---|----------------|
|          | Размер выборки n = 20          |                | Размер выборки n = 10    |                |   |                |
|          | $\bar{\sigma}_p^I$ , МПа       | $\Delta$ , МПа | $\bar{\sigma}_p^I$ , МПа | $\Delta$ , МПа | $\bar{\sigma}_p^{II}$ , МПа             | $\Delta$ , МПа |
| РКМ-1    | 157,5                          | 16,4           | 155,8                    | 18,8           | 155,4                                   | 14,2           |



|            |       |       |       |      |       |      |
|------------|-------|-------|-------|------|-------|------|
| РКМ-2      | 252,2 | 22,1  | 255,1 | 20,8 | 260,0 | 24,8 |
| РСНК       | 220,8 | 34,1  | 219,2 | 34,7 | 217,1 | 31,0 |
|            |       |       |       |      | n = 6 |      |
| ГПНК       | ----- | ----- | 809,7 | 42,2 | 810,0 | 50,2 |
| ГПНК+10%Ti | ----- | ----- | 905,1 | 49,3 | 900,2 | 58,5 |
|            | ----- | ----- | 980,0 | 48,4 | 972,3 | 63,4 |
|            | ----- | ----- | 929,6 | 65,3 | 927,5 | 95,6 |
|            | ----- | ----- | 896,6 | 83,3 | 897,5 | 97,3 |
|            | ----- | ----- | 880,5 | 44,0 | 881,2 | 60,1 |

При этом установлено, что относительно интенсивная АЭ (рост активности АЭ, амплитуды событий, резкий подъем на кривой суммарной АЭ) начинается лишь при напряжении  $\sigma = (0,7 \div 0,8) \bar{\sigma}_p^I$  (см. рис. 5.2а).

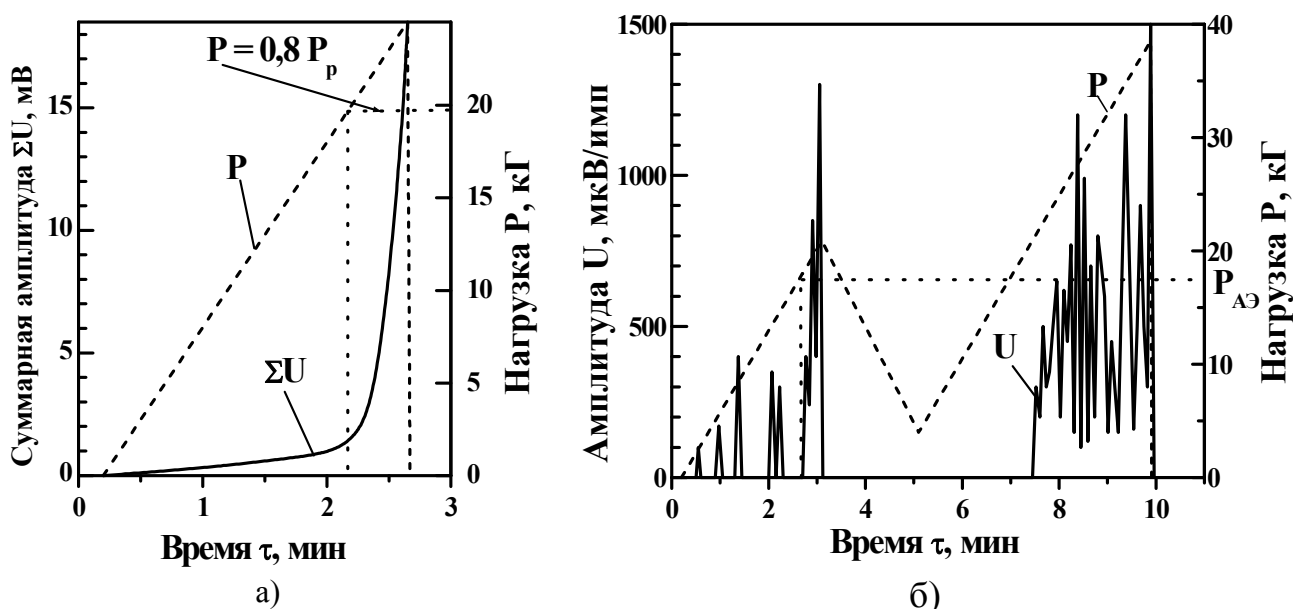


Рис. 5.2. Акустическая эмиссия при изгибе: а) РКМ-1 (1-цикловое нагружение); б) РСНК (2<sup>x</sup>-цикловое нагружение); P<sub>p</sub> - разрушающая нагрузка, соответствующая пределу прочности  $\bar{\sigma}_p$ . P<sub>АЭ</sub> - нагрузка, соответствующая  $\bar{\sigma}_{АЭ}$

После проведения такой контрольной серии испытаний из оставшихся образцов вновь были сделаны выборки по 10 штук, проведено нагружение образцов до  $0,8 \bar{\sigma}_p^I$ , затем разгрузка и вновь нагружение при напряжении того же знака до разрушения. Различие средневывборочных значений предела прочности при таком 2<sup>x</sup>-цикловом нагружении  $\bar{\sigma}_p^{II}$  и ранее определенным  $\bar{\sigma}_p^I$  вновь статистически незначимо, а это позволяет утверждать, что предварительное нагружение не снижает предел прочности исследуемых РКМ.

Справедливость данного вывода косвенно подтверждается также наличием в РКМ эффекта Кайзера [5] - полным отсутствием сигналов АЭ на стадии разгрузки и на стадии нагружения во II цикле вплоть до максимальной нагрузки 1-го цикла (рис. 5.2б), что свидетельствует о прекращении на этих стадиях процессов зарождения и роста дефектов, приводящих к «ослаблению» материала.

В процессе испытаний образцов РКМ на 3-х точечный изгиб установлено, что наиболее информативным параметром АЭ, характеризующим предел прочности материала, является суммарная амплитуда  $\Sigma U$ . В связи с этим было высказано предположение, что разрушение образца исследуемого материала происходит при достижении суммарной амплитудой некоторого значения  $\Sigma U_0$  и прирост суммарной амплитуды  $d\Sigma U$  при бесконечно малом приросте напряжения  $d\sigma$  описывается выражением:

$$d\Sigma U = \mu \Sigma U d\sigma \quad (1),$$

где  $\mu$  - некоторый коэффициент. Интегрируя выражение (1), получаем:

$$\int_{\Sigma U}^{\Sigma U_0} \frac{d\Sigma U}{\Sigma U} = \int_{\sigma}^{\sigma_p} \mu d\sigma$$

$$\ln \Sigma U = \ln \Sigma U_0 - \mu \sigma_p + \mu \sigma \quad (2)$$

Полагая в выражении (2)  $\sigma = \alpha \sigma_p$ , где  $\alpha = \text{const.}$  получаем:  $\ln \Sigma U = \ln \Sigma U_0 - \mu \sigma_p (1 - \alpha)$  и окончательно имеем:

$$\sigma_p = A - B \cdot \ln \Sigma U \quad (3),$$

где  $A$  и  $B$  - коэффициенты, постоянные для данного материала.

Экспериментально установлено, что связь между значением суммарной амплитуды АЭ (при значении приложенного к образцу напряжения  $\sigma = 0,8 \bar{\sigma}_p^I$ ) и пределом прочности образца на изгиб  $\sigma_p$  действительно с хорошей точностью описывается уравнением (3) (см. табл. 5.2, рис. 5.3а), что подтверждает справедливость высказанных ранее предположений.

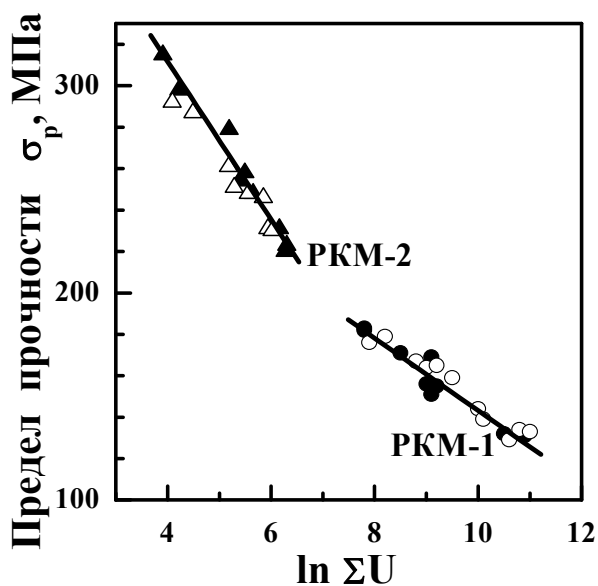
Таблица 5.2. Коэффициенты расчетного уравнения, полуширина доверительного интервала  $\Delta$ , средняя  $\delta^{cp}$  и максимальная  $\delta^{max}$  относительные погрешности при оценке предела прочности материалов

| Материал | Расчетное уравнение             | Коэффициенты расчетного уравнения |        |       |        | Оценка по расчетному уравнению |                   |                    | Оценка по средневывборочному значению |                   |                    |
|----------|---------------------------------|-----------------------------------|--------|-------|--------|--------------------------------|-------------------|--------------------|---------------------------------------|-------------------|--------------------|
|          |                                 | a, МПа                            | A, МПа | b     | B, МПа | $\Delta$ , МПа                 | $\delta^{cp}$ , % | $\delta^{max}$ , % | $\Delta$ , МПа                        | $\delta^{cp}$ , % | $\delta^{max}$ , % |
| ПКМ-1    | $\sigma_p = A - B \ln \Sigma U$ | -----                             | 317    | ----  | 17,5   | 4,4                            | 3,1               | 6,1                | 14,3                                  | 10,8              | 20,8               |
|          | $\sigma_p = a + b \sigma_{AЭ}$  | 23,0                              | ----   | 1,31  | ----   | 4,1                            | 3,0               | 5,1                | 14,2                                  | 10,5              | 20,4               |
| ПКМ-2    | $\sigma_p = A - B \ln \Sigma U$ | -----                             | 464    | ----- | 38,2   | 5,4                            | 1,5               | 3,7                | 21,5                                  | 7,4               | 12,4               |
|          | $\sigma_p = a + b \sigma_{AЭ}$  | 13,7                              | ----   | 3,66  | ----   | 4,3                            | 1,7               | 3,4                | 24,8                                  | 8,9               | 19,0               |
| РЧНК     | $\sigma_p = a + b \sigma_{AЭ}$  | 30,9                              | ----   | 2,09  | ----   | 4,6                            | 2,7               | 7,1                | 31,0                                  | 15,1              | 54,4               |
| ГПНК+TiN |                                 |                                   |        |       |        |                                |                   |                    |                                       |                   |                    |
| %TiN: 0  | $\sigma_p = a + b \sigma_{AЭ}$  | 612                               | ----   | 0,92  | ----   | 12,7                           | 1,1               | 1,9                | 50,2                                  | 4,6               | 8,0                |
| 10       | $\sigma_p = a + b \sigma_{AЭ}$  | 528                               | ----   | 1,04  | ----   | 10,7                           | 0,7               | 1,4                | 58,5                                  | 4,4               | 9,1                |
| 20       | $\sigma_p = a + b \sigma_{AЭ}$  | 371                               | ----   | 1,34  | ----   | 12,8                           | 1,1               | 1,5                | 63,4                                  | 4,2               | 11,7               |
| 30       | $\sigma_p = a + b \sigma_{AЭ}$  | 272                               | ----   | 1,51  | ----   | 14,5                           | 1,4               | 2,1                | 95,6                                  | 6,9               | 20,5               |
| 40       | $\sigma_p = a + b \sigma_{AЭ}$  | 169                               | ----   | 1,62  | ----   | 16,7                           | 1,5               | 3,6                | 97,3                                  | 6,9               | 21,3               |
| 50       | $\sigma_p = a + b \sigma_{AЭ}$  | 53                                | ----   | 1,82  | ----   | 14,5                           | 1,3               | 2,3                | 60,1                                  | 5,45              | 9,4                |

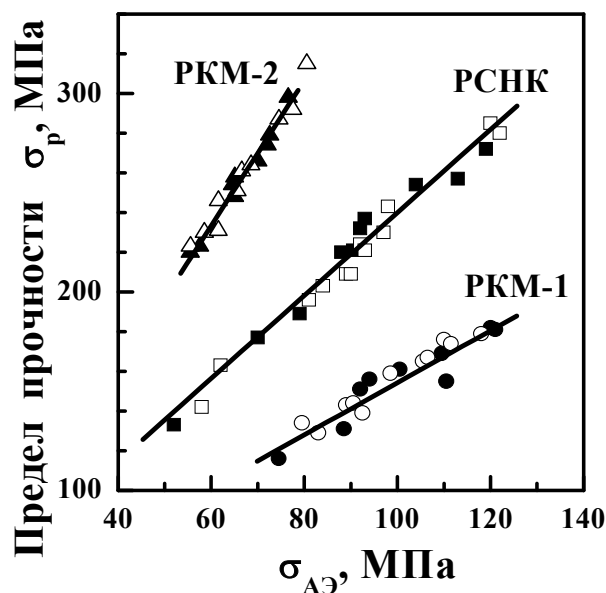
С учетом вышесказанного можно сформулировать алгоритм определения предела прочности РКМ по данным АЭ:

- из имеющейся партии образцов случайным образом отбираются 10 штук и доводятся до разрушения с целью определения средневыворочного значения предела прочности  $\bar{\sigma}_p^I$ ;
- все оставшиеся образцы нагружаются до  $\sigma = 0,8\bar{\sigma}_p^I$  с одновременной записью суммарной амплитуды АЭ, в результате чего определяется  $\Sigma U$  для каждого образца;
- зная величину  $\Sigma U$  для каждого образца, по уравнению (3) или градуировочному графику (рис. 5.3а) определяем его предел прочности  $\sigma_p$ .

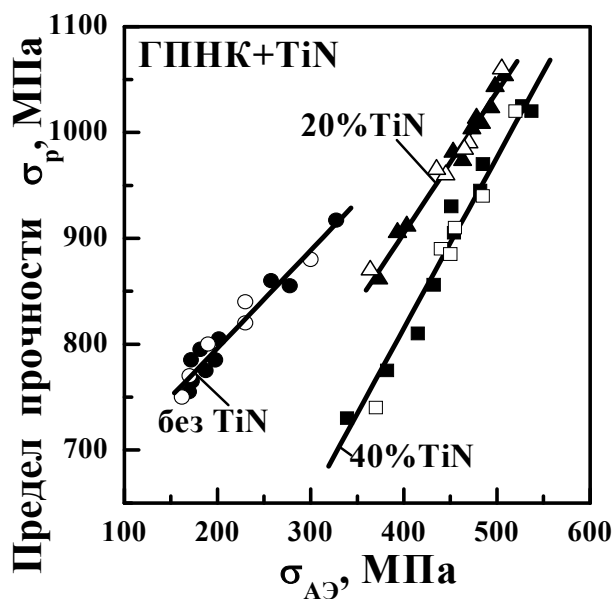
Следует отметить, что предлагаемая методика для некоторых материалов может оказаться непригодной. Так, например, в РСНК не удалось установить достаточно надежную корреляцию между  $\sigma_p$  и  $\Sigma U$ .



а)



б)



в)

Рис. 5.3. Зависимости для оценки предела прочности исследуемых материалов по различным методикам: а - по величине  $\ln \Sigma U$ ; б, в - по величине  $\sigma_{АЭ}$ . Линии соответствуют расчетным уравнениям, точки - экспериментальным значениям предела прочности (сплошные точки - 1-цикловое, полые -  $2^x$ -цикловое нагружение)

В связи с этим была предпринята попытка оценки предела прочности по другому критерию -  $\sigma_{АЭ}$  - напряжению перехода от дискретной АЭ к непрерывной (когда временной интервал между сигналами АЭ становится меньше их длительности).

Этот переход, очевидно, связан с началом интенсивного образования и движения дефектов структуры материала и потому использование величины  $\sigma_{АЭ}$  для определения предела прочности  $\sigma_p$  представляется достаточно логичным.

После проведения, как и в предыдущем случае, контрольной серии испытаний (1-цикловое доведение до разрушения выборки из 10 образцов) был отмечен общий для всех материалов характерный момент. Суть его в том, что при определенном напряжении  $\sigma_{АЭ}$  четко фиксируется изменение характера АЭ с дискретного на непрерывный, что особенно хорошо видно на «акустограммах», где представлена амплитуда АЭ (рис. 5.26). При этом прослеживается связь  $\sigma_{АЭ}$  с пределом прочности

материала  $\sigma_p$ :  $\sigma_{AЭ} = (0,4 - 0,5) \sigma_p$  для РСНК и ГПНК;  $\sigma_{AЭ} = (0,6 - 0,7) \sigma_p$  для РКМ. Исходя из этого, логично предположить, что амплитуда АЭ является достаточно информативным параметром для оценки предела прочности образца и при этом существует взаимно однозначная зависимость (по-видимому, линейная) между величинами  $\sigma_{AЭ}$  и  $\sigma_p$ .

Дальнейший анализ экспериментальных данных показал, что набор значений  $\sigma_p$  и соответствующих им  $\sigma_{AЭ}$ , действительно, с хорошей точностью аппроксимируется линейной зависимостью вида:

$$\sigma_p = a + b\sigma_{AЭ} \quad (5.4)$$

При этом характер зависимости для всех исследуемых материалов сохраняется, меняются лишь коэффициенты  $a$  и  $b$  (табл. 2; рис. 5.3б, 5.3в).

После проведения контрольных серий испытаний из оставшихся образцов вновь были сделаны выборки по 10 штук для каждого материала и нагружены до напряжения, немного превышающего  $\sigma_{AЭ}$  (рис. 5.2а), а затем разгружены. На основании расчетных уравнений (5.6) вычислены предполагаемые значения  $\sigma_p$  для каждого образца. После этого образцы были вновь нагружены до разрушения, в результате чего были определены фактические значения  $\sigma_p$ . Расхождение между расчетными и фактическими значениями, характеризуемое средней относительной погрешностью  $\delta^{cp}$ , достаточно мало и не превышает 3%. В то время как при оценке по средневывборочному значению величина  $\delta^{cp}$  достигает 15%, а величина максимальной относительной погрешности  $\delta^{max}$  - 54% (табл. 5.2).

На основании вышесказанного можно предложить методику оценки предела прочности исследованных материалов, заключающуюся в случайном отборе 10 образцов из имеющейся партии, нагружении их до разрушения (за 1 цикл) с одновременной регистрацией амплитуды АЭ, определении величин  $\sigma_p$  и  $\sigma_{AЭ}$  для каждого из этих образцов и получении зависимости  $\sigma_p = f(\sigma_{AЭ})$ . Затем все оставшиеся образцы следует нагрузить до  $\sigma = \sigma_{AЭ}$  и оценить величину  $\sigma_p$  на основании полученной зависимости.

При этом предварительное нагружение образца (как и в случае оценки по  $\Sigma U$ ) также не сказывается негативно на пределе прочности материала, о чем свидетельствуют результаты сравнения (по критерию Стьюдента) средневывборочных значений пределов прочности образцов, разрушенных за 1 ( $\bar{\sigma}_p^I$ ) и за 2 ( $\bar{\sigma}_p^{II}$ ) цикла. Кроме того, здесь также имеет место эффект Кайзера. Этого и следовало ожидать, так как при оценке  $\sigma_p$  по  $\sigma_{AE}$  напряжение в 1<sup>ом</sup> цикле значительно ниже, чем при оценке по  $\Sigma U$ .

Итак, резюмируя вышесказанное, можно сказать, что в настоящей работе описаны методики неразрушающего контроля важнейшей механической характеристики керамических материалов - предела прочности.

Для оценки предела прочности предложены два метода: первый - по величине суммарной амплитуды АЭ; второй - по напряжению перехода от дискретной АЭ к непрерывной. Некоторым преимуществом второго метода является сравнительно низкое напряжение при предварительном нагружении контролируемого образца  $\sigma = (0,5-0,7) \sigma_p$ , тогда как в первом методе  $\sigma = 0,8 \sigma_p$ . Однако, при использовании обоих методов предварительное нагружение не сказывалось негативно на величине предела прочности материала.

Средняя погрешность оценки согласно предлагаемым методикам не превышает 3%, что примерно в 5 раз выше, чем при традиционной оценке предела прочности по средневывборочному значению.

## **5.2. Порівняльний аналіз АЕ при індентування керамік SiC і твердих сплавів WC-Co**

Известно, что процессы деформации и разрушения служат источниками АЭ, сигналы которой могут давать детальную информацию об этих процессах [1,2].

АЭ в материале могут вызывать такие внутренние источники как: скольжение, двойникование, фазовые превращения, образование трещин, процессы

трения. АЭ, вызванная вышеперечисленными источниками, экспериментально наблюдалась в работах [3-11].

Логично предположить, что процессы деформации и, особенно, микроразрушения могут контролировать работоспособность материалов при их термическом и механическом нагружении в реальных условиях эксплуатации. Это обстоятельство обуславливает возможность применения метода АЭ для неразрушающего контроля материалов, в частности - их механических свойств, посредством регистрации сигналов АЭ в материале в условиях эксплуатации (или близких к ним) и установления корреляции между сигналами АЭ и каким-либо параметром, характеризующим работоспособность материала.

Решение такого рода задач особенно важно для хрупких материалов (например, керамик), поскольку в этом случае имеет место большой разброс свойств от образца к образцу.

В настоящее время решению этой проблемы посвящён ряд исследований [12-17], однако, вопрос изучен недостаточно.

Ранее автором настоящей работы, совместно с руководителем Ю.В. Мильманом, была разработана методика прогнозирования механических свойств хрупких керамических материалов: SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN в процессе испытаний на 3<sup>х</sup>- точечный изгиб[18,19].

Оценка значения предела прочности образца проводилась по двум параметрам АЭ:  $\sigma_{аэ}$  - напряжению начала непрерывной АЭ (когда интервал между отдельными импульсами меньше длительности импульсов) и  $\Sigma U_{0,8}$  - суммарной амплитуде АЭ при нагружении образца до напряжения  $\sigma = 0,8\sigma_p^{cp}$  (где  $\sigma_p^{cp}$  - среднее выборочное значение предела прочности образцов исследуемой партии, определённое по выборке из 10 образцов).

Анализ экспериментальных данных (аппроксимация методом наименьших квадратов) показал, что величина предела прочности  $\sigma_p$  в обоих случаях с хорошей точностью описывается линейными уравнениями вида:  $\sigma_p = A + B\sigma_{аэ}$  и  $\sigma_p = A - B \ln \Sigma U_{0,8}$  (где **A** и **B** - положительные коэффициенты). Было дано теоретическое обоснование последнего уравнения в предположении, что разрушение образцов



происходит при достижении суммарной амплитудой АЭ некоторой фиксированной величины  $\Sigma U_p$  и прирост суммарной амплитуды пропорционален приросту напряжения:  $d\Sigma U = \Sigma U \mu d\sigma$ , где  $\mu$  - постоянный коэффициент. Точность оценки в обоих случаях значительно выше точности обычной статистической оценки по выборочному среднему: в 3,5 - 7 раз .

Настоящее исследование является развитием работы [18] и его целью является создание аналогичной методики оценки механических свойств методом измерения АЭ в процессе индентирования. Такой метод практически является неразрушающим методом контроля прочности конкретного образца.

В работе исследованы реакционноспеченные карбидокремниевые материалы [20] различного фракционного состава: монфракция М5 (размер зерна 5 мкм) и полифракционный состав - 40%M100+40%M28+20%M10. Содержание свободного кремния составляло около 10%. Для сравнения также исследованы образцы твердых сплавов WC-Co (А: 94%WC+6%Co; В: 90.5%WC+2.5%TaC+7%Co) со средним размером зерна WC - 1.2 мкм и алюминиевый сплав с добавками Zn, Mg, Cu, Mn, Zr и Sc (типа В96Ц1).

Индентирование проводили на макротвердомере Виккерса с записью изменения нагрузки во времени при нагрузке  $P=50Н$  и  $P=100Н$ . Скорость нагружения составляла 0,4 Н/с. Акустическая эмиссия регистрировалась с помощью несколько модернизированной созданной ранее [18] системы сбора и обработки данных методом АЭ (см. рис.1). Пьезодатчик имел рабочую полосу частот 200-500 кГц и коэффициент преобразования  $1,6 \cdot 10^9$  В/м. Общее усиление сигнала - 75 дБ.

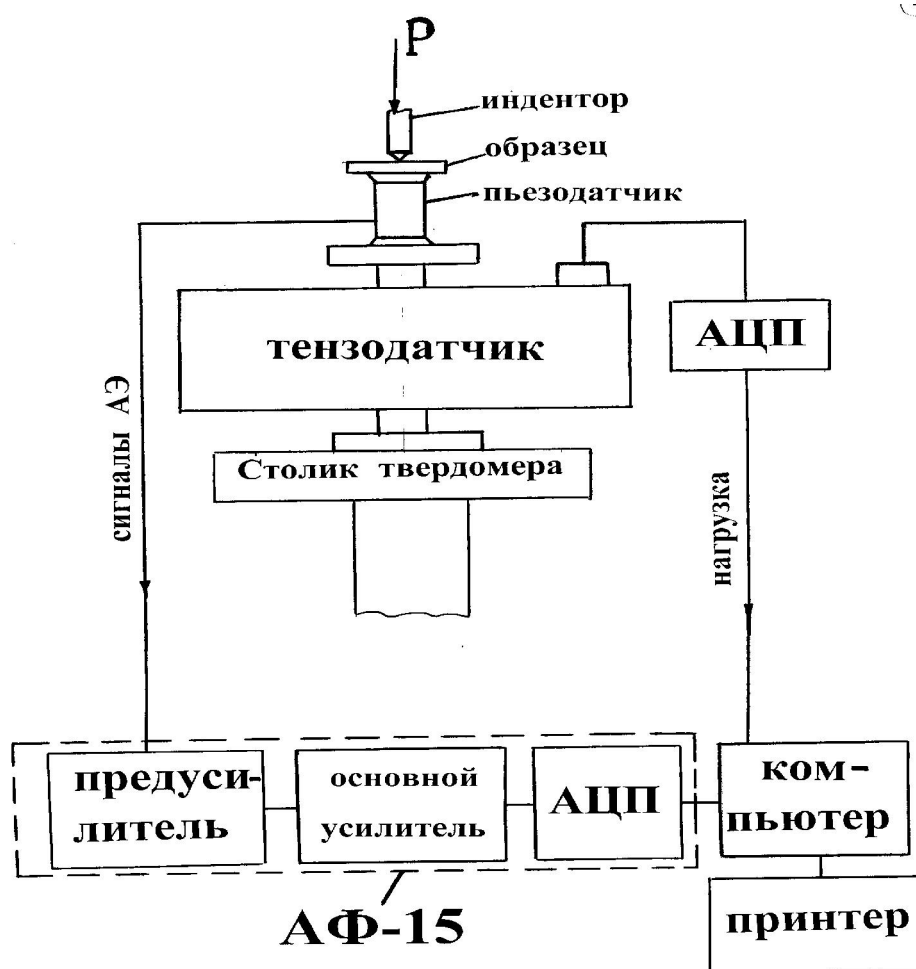


Рис.5.4. Схема регистрации АЭ в процессе индентирования

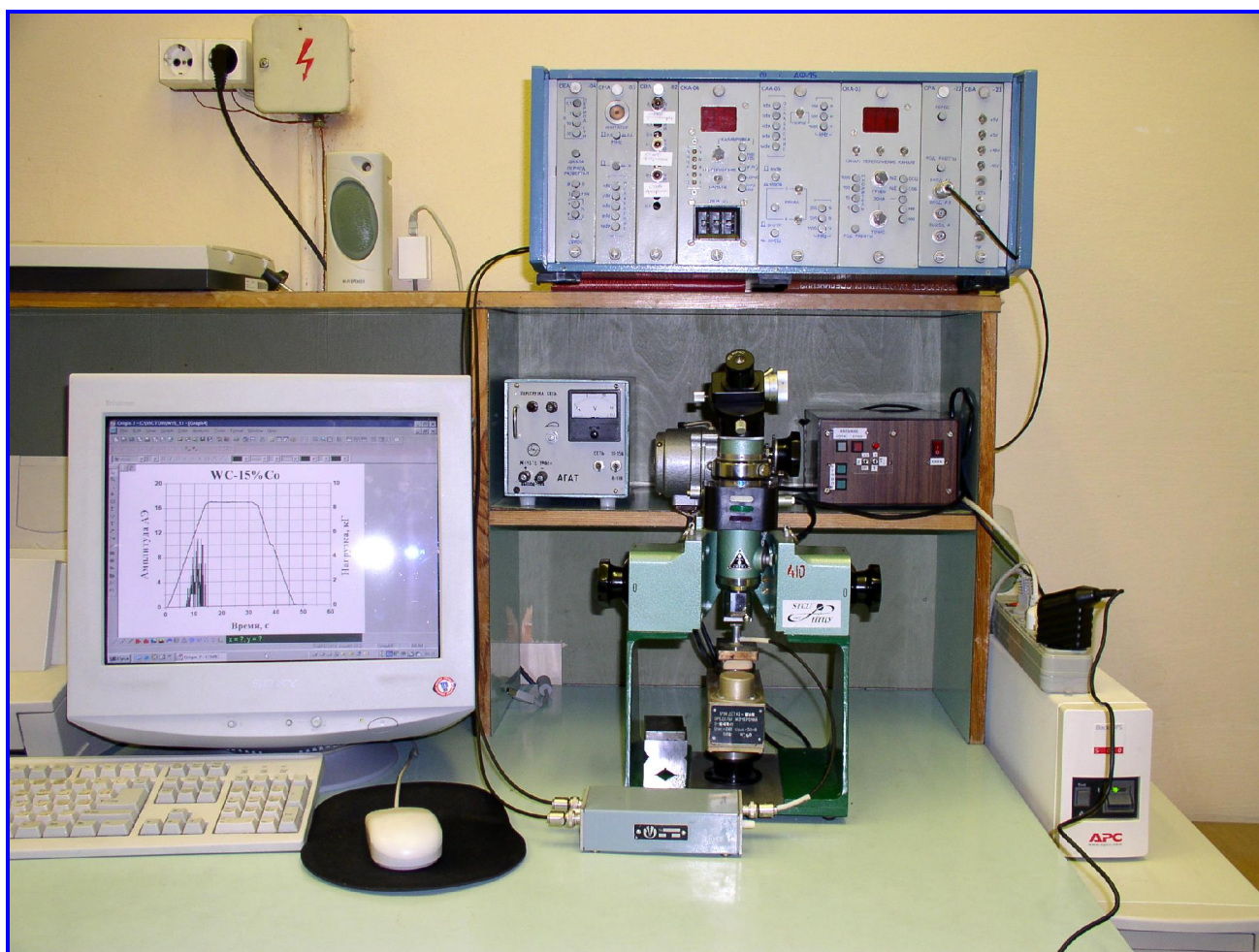


Рис. 5.5. Апаратура для реєстрації АЕ при індентуванні

Поставленная в работе задача решалась следующим образом. На образцы, предел прочности которых был определён ранее, наносили по 5 отпечатков твердости. В процессе каждого акта индентирования регистрировалась АЭ.

Для всех исследованных материалов установлена взаимно однозначная зависимость между средней для данного образца величиной  $\Sigma U$  (суммарной амплитуды АЭ в течение всего акта индентирования с момента начала нагружения вплоть до максимальной нагрузки  $P_{\max}$ ) и  $\sigma_p$  (пределом прочности данного образца), достаточно точно аппроксимируемая в логарифмических координатах линейным уравнением (см. рис. 5.6, 5.7):

$$\sigma_p = A \pm B \ln \Sigma U \quad (5.5)$$

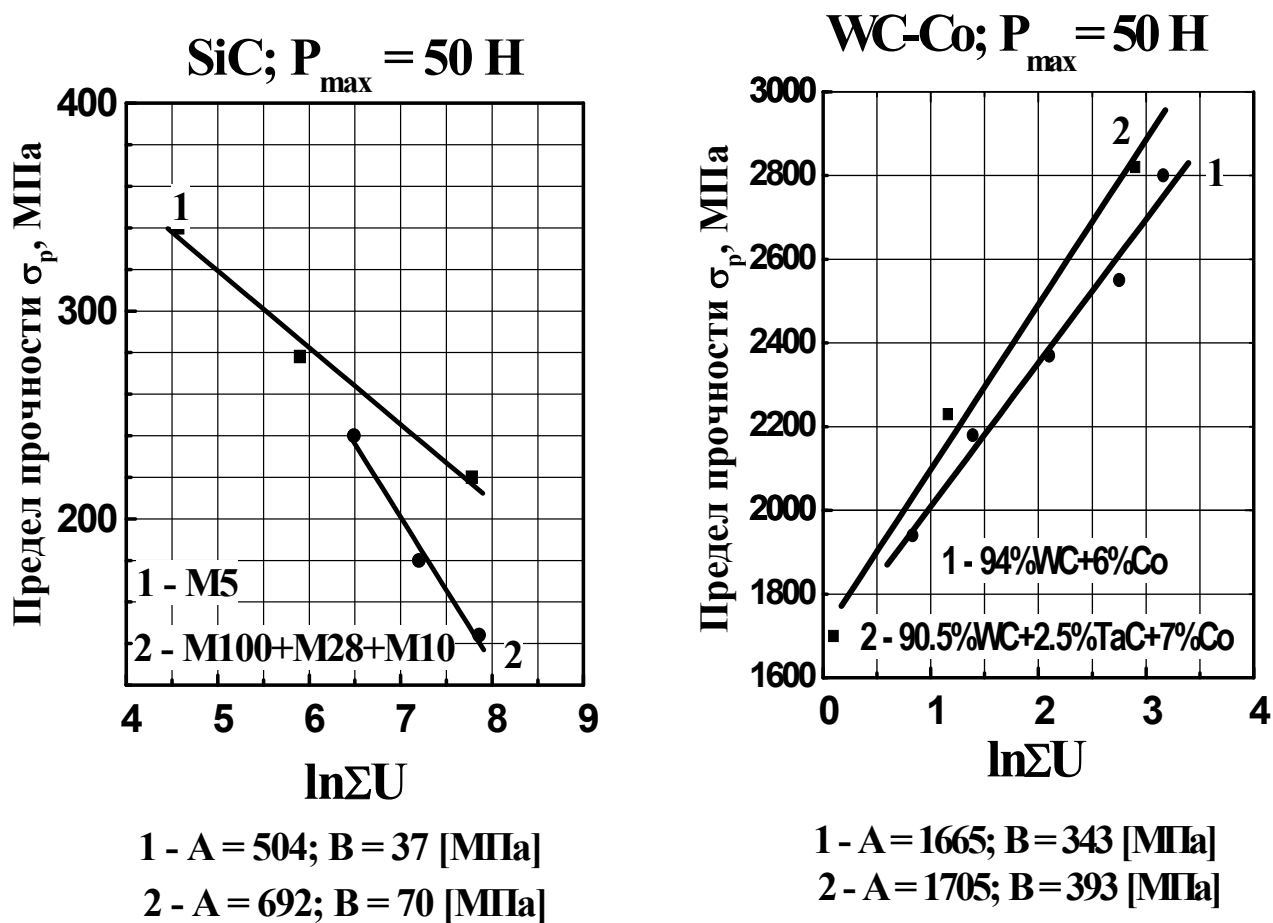


Рис. 5.6. Зависимость предела прочности образца  $\sigma_p$  от величины средней суммарной амплитуды  $\Sigma U$  при индентировании SiC – керамики и твердых сплавов WC-Co/.

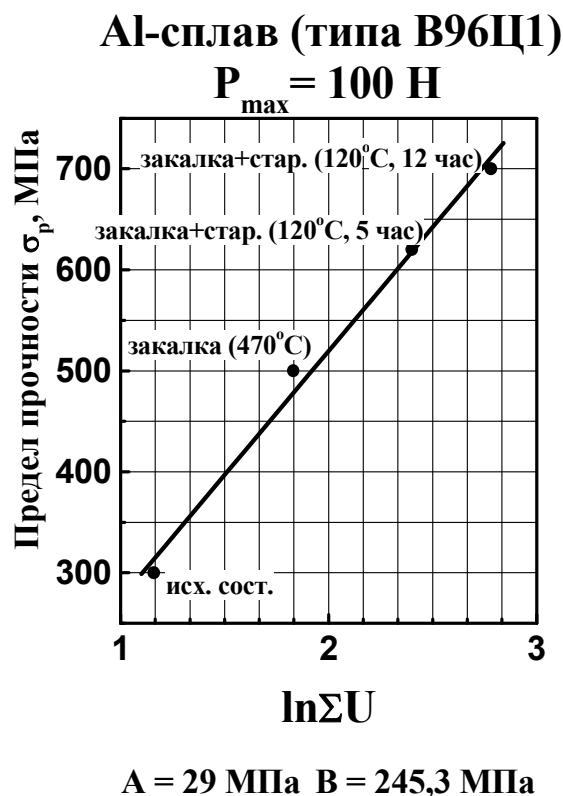


Рис. 5.7. Зависимость предела прочности образца  $\sigma_p$  от величины средней суммарной амплитуды  $\Sigma U$  при индентировании Al-сплава В96Ц.

Следует отметить существенное различие в характере зависимостей  $\sigma_p$  от величины  $\Sigma U$  для SiC и остальных материалов. В SiC, который разрушается хрупко, при нагружении происходит образование и рост микротрещин и регистрируемые сигналы АЭ связаны, по-видимому, с этими процессами. Чем больше величина  $\Sigma U$  при данном уровне напряжений в данном образце, тем интенсивнее идут процессы образования и роста дефектов и, следовательно, тем ниже оказывается предел прочности этого образца. Т.е. наблюдается полная аналогия с изгибом [18]. Этого и следовало ожидать, так как при одинаковой нагрузке на индентор и одинаковой твердости образцов HV в пределах одной партии напряжение под индентором  $\sigma$  также одинаково ( $\sigma = HV = \text{const}$ ), а значит, параметр  $\Sigma U$  фиксировался при  $\sigma = \text{const}$ , как и при изгибе.

В случае WC-Co и Al - сплава ситуация совершенно иная. Вероятно АЭ в значительной степени обусловлена пластической деформацией, а не разрушением.

Приведенные экспериментальные зависимости на рис. 2б и 2в позволяют производить оценку предела прочности методом измерения АЭ при индентировании. Однако, для теоретического обоснования хода зависимостей  $\sigma_p = f(\ln \Sigma U)$  требуются дополнительные исследования.

Следует также отметить, что точность оценки предела прочности конкретного образца по расчётному уравнению (5.5) в 5-6 раз выше, чем при традиционной оценке по выборочному среднему. Относительная погрешность  $\delta_{\text{отн}} = |\sigma_p^{\text{факт}} - \sigma_p^{\text{расч}}| / \sigma_p^{\text{факт}}$  в первом случае не превышает 4%, во втором же случае достигает 20% и более.

Подводя итог вышесказанному, можно констатировать, что в результате проведенных исследований разработана методика неразрушающего контроля величины предела прочности хрупких материалов по величине суммарной амплитуды АЭ в процессе индентирования.

Показано принципиальное отличие в характере зависимостей предела прочности  $\sigma_p$  от суммарной амплитуды АЭ  $\Sigma U$  для хрупкой керамики SiC и остальных более пластичных материалов.

Точность оценки предела прочности согласно предлагаемой методике составляет около 3,5 - 4%, что в 5 - 6 раз выше, чем при традиционной статистической оценке по среднему выборочному значению.

Продемонстрирована применимость предлагаемой методики как для хрупких так и для пластичных материалов.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Поведінка твердих сплавів WC-Co при нагріванні характеризується наявністю в'язко-крихкого переходу. Фізична температура переходу дорівнює 200-300 °С для мікронною і 600-700 °С - для субмікронних фракцій. Однак для всіх сплавів істотна пластичність до руйнування спостерігається лише при температурах вище 600-700 °С.

2. Величина межі міцності  $\sigma_f$  зменшується з ростом температури повільно, як і величина модуля Юнга, аж до 600 °С, а потім - більш різко. При  $T > 600$  °С  $\sigma_f$  залежить від вмісту кобальту так само, як і межа плинності  $\sigma_s$ . При низьких температурах, де  $\sigma_f < \sigma_s$ , співвідношення  $\sigma_f/\sigma_s$  зменшується при зниженні пластичності, яку можна оцінити за допомогою характеристики пластичності  $\delta_H$ , отриманої при вимірюванні твердості.

3. Межа плинності  $\sigma_s$  (визначена для дуже малого ступеню деформації 0,01%) швидко збільшується зі зменшенням температури і при перетині кривих  $\sigma_s(T)$  і  $\sigma_f(T)$  має місце в'язко-крихкий перехід. Відношення  $HV/\sigma_s$  різко зростає з підвищенням температури від значення  $\approx 3$  при кімнатній температурі до  $\approx 30-40$  при 1000 °С. Але ставлення  $HV/\sigma_{7,6\%} \approx 3$  в широкому температурному інтервалі.

4. Збільшення вмісту кобальту в сплаві WC-Co призводить до зростання пластичності до руйнування  $\delta$  і характеристики пластичності  $\delta_H$  у всьому вивченому інтервалі температур. Запропоновано рівняння, що описує залежність  $\delta$  від концентрації Co. При температурах нижче 800 °С мікронна фракція має більш високу пластичність, ніж субмікронна. Однак пластичність субмікронної фракції з ростом температури зростає швидше і при 800 і 1000 °С в сплавах з меншим розміром зерна WC (NY і NYA) спостерігається більша пластичність.

5. Сплави WC-Co характеризуються високим деформаційним зміцненням навіть при 800 і 1000 °С, що можна пояснити високим значенням модуля зсуву G фази WC і низьким значенням середньої величини вільного пробігу дислокацій в площині ковзання для кобальтової зв'язки і частинок WC.

6. Отримані результати дають підставу розглядати для WC-Co сплавів з температурних інтервалу з різним механізмом пластичної деформації:

- низькотемпературний інтервал ( $t < 600\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Пластична деформація в процесі механічних випробувань має місце лише в Co - зв'язці, що обумовлює дуже низьку пластичність до руйнування.
- середньотемпературний інтервал (від 600–800 до 1000  $^{\circ}\text{C}$ ). Пластична деформація має місце не тільки в зв'язці, але і в WC-каркасі, що призводить до дуже сильного деформаційному зміцнення.
- високотемпературний інтервал 1000  $^{\circ}\text{C}$  (і частково 800  $^{\circ}\text{C}$  тільки для субмікронної фракції). Зернограничне прослизання (яке характерно для надпластичної деформації) є переважним механізмом деформації. Наявність цього механізму підтверджується низьким значенням межі плинності і зниженням його зі зменшенням розміру зерна WC, високим значенням пластичності до руйнування, низькими значеннями коефіцієнта і показника деформаційного зміцнення. Не виключено, що прояв зернограничного прослизання став можливим завдяки низькій швидкості деформації при механічних випробуваннях ( $7 \cdot 10^{-5}\text{ с}^{-1}$ ).

7. Встановлено залежності міцності самозв'язаного SiC поліфракційного складу від розміру і співвідношення фракцій. Показано, що максимальні властивості реалізуються в двофракційній області.

8. Проведено дослідження і дано фізичне трактування температурної залежності міцності SiC з використанням узагальненої схеми деформації. Отримано експериментальне підтвердження (модельний експеримент на кремнії) зазначеного трактування. Запропоновано методика ТМО матеріалів з метою підвищення міцності і тріщиностійкості.

9. Розроблено метод визначення межі міцності виробів складної форми з реакціонноспеченого SiC. Показано взаємозв'язок механічних характеристик зразків матеріалу і міцності виробів з нього.

10. Розроблено і теоретично обгрунтовано 2 методики неруйнівного контролю міцності досліджуваних матеріалів методом АЕ. Показано принципову відмінність



характеру АЕ в матеріалах, що складаються лише з крихких фаз (SiC) та в матеріалі, що містить пластичну фазу (WC-Co).

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Нотт Дж. Ф. Основы механики разрушения.— М. : Металлургия, 1978.— 256 с.
2. Voms A. G. Energies for crack propagation in polycrystalline MgO.— *Phil. Mag.*, 1970, 22, N 178, p. 841—852.
3. Температурная зависимость подвижности дислокаций в монокристаллах молибдена / Е. Б. Лейко, Д. В. Лоцко, Э. М. Нагорный, В. И. Трефилов.— *ФТТ*, 1975, 17, № 9, с. 2735—2792.
4. Келли А. Высокопрочные материалы.— М. : Мир, 1976.— 346 с.
5. Stro A. N. A simple model of a propagating crack.— *J. Mech. and Phys. Solids*, 1960, 8, N1, p. 119—136.
6. Трефилов В.И., Мильман Ю. В., Фирстов С. А. Физические основы прочности тугоплавких металлов.— Киев : Наук, думка, 1975.— 315 с
7. Gridneva I. V., Milman Yu. V., Trefilov V. I. On the Mechanical properties of crystals with covalent bond.— *Phys. Stat. Sol.*, 1969, 36, p. 59—68.
8. Влияние отжига на структуру деформированного кремния и германия / В.И. Трефилов, Ю. В. Мильман, И. Ф. Казо, И. В. Гриднева - *Металлофизика*, 1980, 2, № 2, с. 68-75.
9. Trefilov V. I., Milman Yu. V., The influence of temperature and structural factors on mechanical properties of refractory materials./ In: Proc. 10th Plansee seminar, 1981, Metallwerk Plansee, Austria / Ed. M. Hugo Ortner, vol. 2, p. 15-26.
10. Влияние температуры деформации на структуру и механические свойства сплавов на основе вольфрама / И. А. Каретников, Л. С. Косачев, И. И. Корнилов и др.— *Металлофизика*, 1981 3, № 2, с. 85—95
11. Гомологическая рекристаллизационная температура / И. А. Каретников, Л. С. Косачев, Ю. В. Мильман и др. - Докл. АН СССР, 1982
12. Е. Л. Шведков, Проблемы создания „вязкой“ керамики, I. Теоретические

- предпосылки, Препринт № 7, (1987), ИПМ АН УССР, Киев.
13. Г. Г. Гнесин, Карбидокремниевые материалы, Металлургия, Москва, 1977.
  14. R. W. Rice, *Ceram. Engineering and Sci. Proc.*, 6 (1985), 589.
  15. В. И. Трефилов, Ю. В. Мильман, И. В. Гриднева и др., *Вул. Soc. Cham.*, 47 (1982), 361
  16. Карбид кремния, под. ред. И. Н. Францевича, Наукова думка, Киев, 1966.
  17. В. А. Борисенко, Г. Г. Гнесин, И. В. Гриднева и др., в кн. Получение и поведение материалов в космосе, Наука, Москва, 1978, с. 207.
  18. В. И. Трефилов, Ю. В. Мильман, ДАН СССР, 153 (1963), 824
  19. Г. Г. Гнесин, И. В. Гриднева, Ю. П. Дыбань и др., Порошковая металлургия, № 3 (1978), 76.
  20. Ю. В. Мильман, И. В. Гриднева, Н. П. Коржова и др., Порошковая металлургия, № 8 (1978), 73.
  21. G. R. McLaren, G. Tappin, R. W. Davidge, *Proc. of the Brit. Ceram. Soc.*, №20 (1972), 259
  22. И. В. Гриднева, Ю. В. Мильман, Г. Г. Гнесин и др., Порошковая металлургия, № 2 (1981), 75
  23. A. G. Evans, E. A. Charles, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 59 (1978), 371
  24. Г. Г. Гнесин, И. В. Гриднева, Ю. П. Дыбань, Порошковая металлургия, № 9 (1987), 61
  25. W. A. Weibull, *Ing. Vetenskamps Akad. Handl.*, Ms 151 (1939), 58.
  26. Х. Уилфрид, Дьюкс, М. Э. Фрэнк, в кн. Разрушение, т. 4, Машиностроение, Москва, 1977, с. 241.
  27. А. И. Фрейденталь, в кн. Разрушение, т. 2, Мир, Москва, 1975, с. 616.
  28. Трефилов В.И., Мильман Ю. В., Фирстов С. А. Физические основы прочности тугоплавких металлов.— Киев : Наук, думка, 1975.— 315 с
  29. L. S. Sigl, K. A. Schwefa, *Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Plansee Seminar*, Plansee, 1989, v. 2, p. 199.
  30. L. S. Sigl, P. A. Mataga, B. J. Dalglesk et al., *On the Toughness of Brittle*

Materials Reinforced with a Ductile Phase, *Acta Met*, 36 (1988), 945

31. Третьяков В.И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. М.: Metallurgy, 1976.
32. Панов В.С., Чувиллин А. М., Фальковский В. А. Технология и свойства спеченных твердых сплавов. М.: Изд-во МИСиС, 2004.
33. Kreimer G. S. Strength of hard alloys. New York, USA: Consultants Bureau, 1968
34. Exner H., Gurland J. A review of parameters influencing some mechanical properties of tungsten carbide-cobalt alloy. *Powder Met.*, 13 (1970) 13-31.
35. Mannesson K., Borgh I. Et al. Abnormal grain growth in cemented carbides – Experiments and simulations, *Int. J.Refract. Met. Hard Mater.*, 29(2011) 488-494
36. S. Veprek, P. Nesladek et al. *Nanostructured Materials*, 10 (1998) 679.
37. V.Richter and M.v.Ruthendorf. *Int. J. Refr. Met. Hard Mater.*, 17(1999) 141.
38. L.Gao and B.Kear. *Nanostr. Mater.*, 9(1997)205
39. G.Gore-Muginstein, S.Berger and A.Rosen. *Nanostructured Materials*, 10(1998)795.
40. P.Arato, L.Bartha, et al. *Nanostructured Materials*, 10(1998)245.
41. S.Berger, R.Porat and R.Rosen. *Prog. Mater. Sci.*, 42(1997)311.
42. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. // М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005, 416 с.
43. Новые материалы. Коллектив авторов под ред. Карабасова Ю.С. // М.: МИСИС, 2002, 736 с.
44. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы.//М.: издательский центр «Академия», 2005, 192 с.
45. P. Arato, L. Bartha, R. Porat, S. Berger, и A. Rosen. Solid and liquid phase

- sintering  
nanocrystalline WC/Co hardmetals. // NanoStructured Materials, 1998, vol. 10, № 2, p. 245-255.
46. Ma Xueming, Zhao Ling, Ji Gang, Dong Yuanda. Preparation and structure of bulk nanostructured WC-Co alloy by high energy ball-milling. // Journal of Materials
47. Заявка на патент США US2009-0133534, S. Kang, Solid-solution powder, method to prepare the solid-solution powder, cermet powder including the solid-solution powder, method to prepare the cermet powder and method to prepare the cermet. B32B-15/02.
48. Европейский патент EP19231154, Y. Zhang и др. Hybrid carbon nanotube reinforced composite bodies. B22F 1/00.
49. Konyashin I., Ries B., Lachmann F., Cooper R., Mazilkin A., Straumal B., Aretz A. Hardmetals with nano-grain reinforced binder: Binder fine structure and hardness. Int. J. Refract. Met. Hard Mater, 26(2008) 583-588
50. Konyashin I., Lachmann F., Ries B., Mazilkin A.A., Straumal B.B., Kübel Chr., Llanes L., Baretzky B. Strengthening zones in the Co matrix of WC-Co cemented carbides // Scripta Materialia. 2014. Vol. 83. P. 17-20.
51. I. Konyashin, F. Schäfer, R. Cooper, B. Ries, J. Mayer, T. Weirich, Novel UltraCoarse Hardmetal Grades with Reinforced Binder for Mining and Construction Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 23 (2005)225.
52. I. Konyashin, R. Cooper, B. Ries, German patent 10258537 (2006)
53. I. Konyashin, R. Cooper, B. Ries, European patent 1520056 (2004).
54. I. Konyashin, B. Ries, F. Lachmann, European patent WO2012/130851 (2012).
55. I. Konyashin, B. Ries, F. Lachmann, USA patent US2006/0093859 (2006).
56. I. Konyashin, B. Ries, F. Lachmann, European patent WO2012/004292 (2012).

57. I.Koynashin, S. Hlawatschek, B. Ries, A hard-metal body, EP 2 401 099 (2009).
58. I.Konyashin, B. Ries Cemented Carbide Material Containing Nanoparticles, EP 2691198 (2013)
59. I.Konyashin, B.Ries, F.Lachmann, Cemented carbide and process for producing same, WO 2011/058167 (2011).
60. I. Konyashin, B. Ries, S. Hlawatschek, A. Mazilkin, Novel industrial hardmetals for mining, construction and wear applications, Int. J. Refract. Met. Hard Mater., Vol.71, 2018, P.357-365
61. I.Konyashin, F.Lachmann, Cemented carbide and process for producing same, WO 2012/058178 (2012).
62. Грешников В.А., Дробот Ю.Б. Акустическая эмиссия.- М.: Изд-во стандартов, 1976.- 272с.
63. Гусев О.В.: Акустическая эмиссия при деформировании монокристаллов тугоплавких металлов. - М.: Наука, 1982.- 108 с.
64. 108
65. 121
66. 311
67. 11
68. 250
69. 303
70. 320
71. 4
72. 188
73. 194
74. 235
75. 240
76. 257
77. 277
78. 300

79. <https://zetlab.com/podderzhka/akusticheskaya-emissiya/akusticheskaya-emissiya/>
80. <https://docs.cntd.ru/document/1200009526>
81. Патон Б.Е. Об основных направлениях работ в области акустической эмиссии // Акустическая эмиссия материалов и конструкций: Тр. I Всес. конф. – Ростов-на-Дону: Ростовский ун-т, 1989. – С. 5–10
82. Апасов А.М., Козлов Э.В. Исследование структуры металла сварного соединения из коррозионностойкой стали // Известия Томского политехнического университета. – 2009. –Т. 315. – № 2. – С. 155–161
83. Алешин Н.П., Бигус Г.А., Лютов М.А. Диагностирование объектов стартовых комплексов изделий ракетно-космической техники с использованием акустических методов контроля //Дефектоскопия. – 2002. – № 3. – С. 3–13.
84. Журков С.Н., Куксенко В.С., Петров В.А. Можно ли прогнозировать разрушение? // В кн.: Будущее науки. – М.: Знание, 1983. – С. 100–111.
85. Карбовский А.Д., Яшманов Ю.Б., Овсиенко М.А. Математическое обеспечение системы акустико-эмиссионной диагностики // Диагностика и прогнозирование разрушения сварных конструкций. – 1985. – Вып. 1. – С. 41–44
92. Гусев О.В. Акустическая эмиссия при деформировании монокристаллов тугоплавких металлов. – М.: Наука, 1982. – 108 с
93. Третьяков В.И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. М.: Metallurgia, 1976.
94. Панов В.С., Чувилин А. М., Фальковский В. А. Технология и свойства спеченных твердых сплавов. М.: Изд-во МИСиС, 2004.

95. Курлов А.С., Ремпель А.А., Благовещенский Ю.В., Твердые сплавы WC 6% масс % CO и WC 10 масс. % CO на основе нанокристаллических порошков. Доклады академии наук. М.: Российская академия наук – 2011. – Т. 439 – № 2 – С. 215-220
96. Фальковский В. А., Клячко Л. И. Твердые сплавы. М.: Изд-во «Руда и металлы», 2005.
97. I.Konyashin. Cemented Carbides for Mining, Construction and Wear Parts, Comprehensive Hard Materials, Elsevier Science and Technology, Editor-in-Chief V.Sarin, 2014, 425-251.
98. Kreimer G. S. Strength of hard alloys. New York, USA: Consultants Bureau, 1968
99. Herber R.-P., Schubert W.-D., Lux B. Hardmetals with «rounded» WC grains. Int. J. Refract. Met. Hard Mater, 24 (2006) 360-364.
100. Akerman J. and Ericson T (1997) Cemented carbide body with improved high temperatures and thermomechanical properties. US patent 6,126,709
101. Doi H, Nishigaki K. Binder phase strengthening through precipitation of intermetallic compound in titanium carbide base cermet with high binder concentration. Moder Dev Powd Met, 11, 1977, P 525.
102. Nishigaki K, Yoshimura H, Doi H. Effect of aluminum nitride additions on the mechanical and cutting properties of Ti(C0.7N0.3)–15Ni–8Mo alloy. J Jap Soc Powder PowdMet, 27(1980)50.
103. Hornbogen E. Dispersion hardening—the oldest nanotechnology, Metall;55(2001)522.
104. ГОСТ 3882-74. Сплавы твёрдые спечённые. Марки. Введён с 01.01.76. - М.: Изд. стандартов, 1976. – 10 с.
105. Suzuki H., Hayashi K., Taniguchi Y., Matsubara H. The Bend Deformation of WC-Co Cemented Carbides at Temperature up to 1273 K // Trans. Jap. Inst. Met. -1982. - 23, N 2. - P. 77-84.
106. Sigl L.S., Exner H.E. The Flow Stress and Hardness of Metal-reinforced Brittle Composites // Materials Science and Engineering. - 1989. - Vol. A108. - P. 121-



- 129.
107. Luyckx S.B., Northrop J.T., Milman Yu.V., Goncharuck V.A. Comparison of Plastic and Elastic Behavior of Submicron and Micron-sized WC-Co Grades at Temperatures between 20 and 1000 °C // Proc. Powder Metallurgy World Congress and Exhibition. - Vol. 4 (Granada, Spain, 1998) - P. 27-39.
  108. Lee M.. High Temperature Hardness of Tungsten Carbide // Metallurgical Transactions.- 1983. -Vol. 14A. - P. 1625-1629.
  109. Milman Yu.V., Chugunova S.I., Goncharuck V.A., Luyckx S.B., Northrop J.T. Low and High Temperature Hardness of WC-6wt%Co- Alloys // Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials. - 1997. - Vol.15. - P. 97-101.
  110. Milman Yu.V., Luyckx S.B., Northrop J.T. Influence of Temperature, Grain Size and Cobalt Content on the Hardness of WC-Co Alloys // Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials. - 1999. - Vol.17.- P. 39-44.
  111. Lee H.C., Gurland J. Hardness and Deformation of Cemented Tungsten Carbide // Materials Science and Engineering. - 1978. – Vol 1.33, P. 125-133.
  112. Milman Yu.V., Galanov B.A., Chugunova S.I. Plasticity Characteristic Obtained through Hardness Measurement // Acta Metal. et Mater. - 1993. - 41, N 9.- P. 2523-2532.
  113. Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Фирстов С.А. Физические основы прочности тугоплавких металлов. - Киев, “Наукова думка”, 1975. - 315 С.
  114. Tabor D. Hardness of Metals. - ed. by “Clarendon Press”, London, 1951, 130 P.
  115. Milman Yu.V., Chugunova S.I., Goncharova I.V., Luyckx S.B. Determination of Ductility and Stress-Strain Curve of WC Based Hard Metals by Indentation Method // Science of Sintering. - 1997. - 29, N 3. - P. 155-161
  116. Marsh D.M. Plastic flow in glass // Proc. Roy. Soc. A. - 1964. - Vol. 279.- pp.420.
  117. Иоффе А.И.. Избранные труды, Т. 1.- Ленинград: Наука, 1974.
  118. Ристич М.М., Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Гриднева И.В., Дужевич Д. Структура и механические свойства спеченных материалов. - Белград, изд-во САНИ, 1992, 254 С

119. Milman Yu.V., Chugunova S.I., Goncharova I.V., Chudoba T., Lojkowski W., Gooch W. Temperature dependence of hardness in silicon-carbide ceramics with different porosity // *Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials*. - 1999. - 17, N 5 - P. 361-368.
120. Мильман Ю.В., Иващенко Р.К., Захарова Н.П. Механические свойства спеченных материалов. ч. II. Влияние пористости на пластичность порошковых сплавов // *Порошковая металлургия*. – 1991. - N 3, C. 49-53.
121. Salak A., Miloskovich V., Dudrova E., Rudnayova E. The Dependence of Mechanical Properties of Sintered Iron Compacts upon Porosity // *Powd. Metal. Inter.* - 1974. - Vol. 6. - P. 128-132.
122. Cope L.H. The Mechanical Properties of Nuclear Cermets // *Metallurgia* .- 1965. - Vol. 72. - P. 165-171.
123. Ludwik P. *Elemente der technologischen Mechanik* . - ed. Berlin, Springer, 1909, 189 P.
123. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы.— М.: Металлургия, 1977. - с. 136—187.
124. Влияние структуры на механические свойства реакционноспеченных карбидокремниевых материалов / Г. Г. Гнесин, И. В. Гриднева, Ю. П. Дыбань и др.//*Порошковая металлургия*.— 1987.— № 6.— С. 101—106.
125. Дыбань Ю. П., Сичкарь З. В., Шипилова Л. А. Влияние фракционного состава формовочных смесей на свойства самосвязанного карбида кремния //Там же.— 1982.— № 6.—С. 48—55.
126. Willermet P. A. Development and processing of injection — moldable reaction-sintered SIC compositions // *Amer. Ceram. Soc.*—1978.—67, N 8.-P. 744-747.
127. Matthews G.W., Hutchings W.G., Havelock F. A relation between fracture and flaws in reaction-banded silicon carbide//*Canad. Ceram. Soc.*-1973.-42, N 1.P. 1-9.
128. Seshadri S. G., Srinioasan M. Estimation of fracture toughness by intrinsic flaws fractography for sintered alpha silicon carbide//*Amer. Ceram. Soc.*—1981.—64, N 4.- P. 69-71.

129. Исследование влияния температуры на характер разрушения самосвязанного карбида кремния/ Г.Г. Гнесин, И.В. Гриднева, Ю.П. Дыбань и др.//Порошковая металлургия.— 1978.—№ 3.— С. 76—80.

