

Структурообразование и механические свойства дборида циркония в присутствии активизирующих спекание добавок

О. Н. Григорьев, Б. А. Галанов, А. В. Коротеев, Л. М. Мелак,
Т. В. Мосина, Н. Д. Бега, В. А. Котенко, В. Б. Винокуров,
Л. И. Клименко, А. В. Степаненко

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН
Украины, Киев, e-mail: grig.jleg@gmail.cjm

Исследованы закономерности формирования структуры и механических свойств керамики на основе борида циркония при комбинированном вводе в систему активизирующих спекание добавок углерода, борида вольфрама, а также силицидов циркония и вольфрама. Механические свойства изучены преимущественно методами индентирования с определением ряда прочностных характеристик керамики. Исследована природа различий свойств керамики, полученной в условиях вакуумного горячего прессования и горячего прессования в атмосфере CO—CO₂, которые зависят от зернограничной прочности формирующихся материалов и их дефектного состояния. Полученные данные позволяют оптимизировать методы получения, составы и структуру керамики для обеспечения необходимых механических свойств (прочности при сжатии, растяжении и изгибе, твердости, трещиностойкости).

Ключевые слова: борид циркония, структура, прочность, трещиностойкость, активаторы.

Введение

Бориды циркония и гафния — одни из наиболее перспективных тугоплавких соединений для получения ультравысокотемпературной керамики с широкими областями применения. Однако следствием высоких температур плавления указанных боридов является низкая диффузионная подвижность атомов в кристаллической решетке и необходимость спекания керамики при высоких температурах (2200—2400 °С) до пористости 10—15%. Известны работы, например [1—3], в которых для спекания борида циркония предложен целый спектр добавок (углерод, бор, нитриды кремния и алюминия, карбиды бора, кремния, титана и вольфрама, силициды циркония, молибдена и вольфрама). Однако поиск вариантов активации процессов спекания остается актуальным в связи с вопросами структурообразования и формирования комплекса свойств керамики, таких как прочность в широком интервале температур, сопротивление коррозии и окислению и др.

В настоящей работе использованы методики индентирования хрупких материалов с определением комплекса механических характеристик, которые в сопоставлении со структурными параметрами керамики

© О. Н. Григорьев, Б. А. Галанов, А. В. Коротеев, Л. М. Мелак,
Т. В. Мосина, Н. Д. Бега, В. А. Котенко, В. Б. Винокуров,
Л. И. Клименко, А. В. Степаненко, 2015

позволяют выполнить анализ структурной чувствительности прочностных и служебных свойств.

Материалы и методики

Для исследований выбраны крупнозернистые порошки боридов циркония и порошки добавок-активаторов производства Донецкого завода химических реактивов (ДЗХР), а также порошки ИПМ. Порошки боридов циркония производства ДЗХР имели размер частиц около 8 мкм и содержание примесей углерода и кислорода 0,1 и 2% (мас.) соответственно; аналогичные показатели порошков производства ИПМ — 14 мкм, 1,2 и 0,8% соответственно. Также использованы порошки боридов циркония двух типов: 1) порошки фирмы "Ecomaterial" (Китай) — средний размер зерна 1 мкм, сумма содержания примесей 0,5%; 2) порошки фирмы "JNM" (Япония) — средний размер зерна 2,5 мкм, сумма примесей 2% при содержании углерода $\leq 0,50$ и кислорода $\leq 1,50\%$.

Размол и смешивание исходных порошков боридов циркония производства ДЗХР проводили совместно с активаторами в планетарной мельнице с размольными телами из боридов циркония в среде этилового спирта в течение 6 и 26 ч с получением шихт с размерами частиц 3,9 и 3,1 мкм соответственно. Гранулометрический состав порошков и смесей определяли на лазерном анализаторе SK Laser Micron Sizer.

Образцы получали методом вакуумного горячего прессования (ВГП) в графитовых пресс-формах при температурах до 2350 °С на вакуумной лабораторной установке и на опытно-промышленной установке горячего прессования СПД-120 без специально создаваемой защитной среды, но в восстановительной атмосфере CO—CO₂ горячей графитовой оснастки.

Составы используемых шихт и условия ВГП приведены в табл. 1.

При горячем прессовании тех же шихт на опытно-промышленной установке использовали порошки боридов циркония только производства ДЗХР. Температуру изотермической выдержки варьировали в интервале 1800—1900 °С при давлении 30 МПа и времени изотермической выдержки до 30 мин.

Плотность горячепрессованных образцов определяли методом гидростатического взвешивания и по результатам микроскопического изучения

Т а б л и ц а 1. Составы исходных шихт и условия вакуумного горячего прессования

Обозначения образцов	Состав, % (об.)					Температура ГП, °С	Изотермическая выдержка, мин
	ZrB ₂	W ₂ B ₅	WSi ₂	ZrSi ₂	C		
Zr—0	100	—	—	—		1275—2360	15—35
Zr—02	98	2	—	—		2000	45
Zr—04	96	4	—	—		1980	25
Zr—02C	98	—	—	—	2	2075	60
Zr—02S	98	—	2	—		2075	20
Zr—04S	96	2	2	—		2075	70
Zr—04SS	94	4	—	2		2075	80

шлифов. Структуру, фазовый и примесный состав керамики исследовали методами микроскопии (оптической и растровой), микрорентгеноспектрального анализа, рентгеновской дифракции.

В связи с малым размером образцов, получаемых ВГП, методом индентирования измеряли твердость, трещиностойкость, контактную прочность при растяжении и сжатии, а также микроструктурную прочность керамики при комнатной температуре в соответствии с методиками [4—6]. Нагрузка на индентор при испытаниях составляла 2 и 200 Н. Коэффициент вариации (стандартное отклонение/среднее значение) измеряемых механических характеристик находился в интервале 5—10%. На образцах, полученных горячим прессованием на установке СПД-120, дополнительно измеряли прочность при трехточечном изгибе.

Результаты и их обсуждение

Характеристика исходных порошков бориды циркония

Рентгеновские исследования показали, что частицы порошков бориды циркония производства ДЗХР, ИПМ и фирмы "JNM" (Япония) были малодефектны, на это указывает низкая ширина рентгеновских дифракционных линий с разрешением компонентов $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$, совпадающая с инструментальным уширением. Размол порошков в течение 26 ч сопровождался незначительным (~20%) уширением дифракционных кривых. Значительное физическое уширение дифракционных кривых от порошка фирмы "Enomaterial" (КНР) свидетельствует о высокой плотности структурных дефектов (рис. 1). Анализ физического уширения кривых дает следующие значения структурных параметров: у порошков фирмы "Enomaterial" размер ОКР равен 0,07 мкм, тогда как у порошков "JNM" эта характеристика составляет ~0,3 мкм при величине микроискажений второго рода $\epsilon_{II} \sim 2 \cdot 10^{-4}$ в обоих порошках.

Структура керамики без активирующих спекание добавок

Из результатов рентгеновских исследований следует, что процесс уплотнения сопровождается структурной перестройкой бориды и формированием азимутальной текстуры $\langle 110 \rangle$ вдоль оси образца (призматические площади перпендикулярны приложенному усилию горячего прессования начиная с температур порядка 1800 °С). При этом на

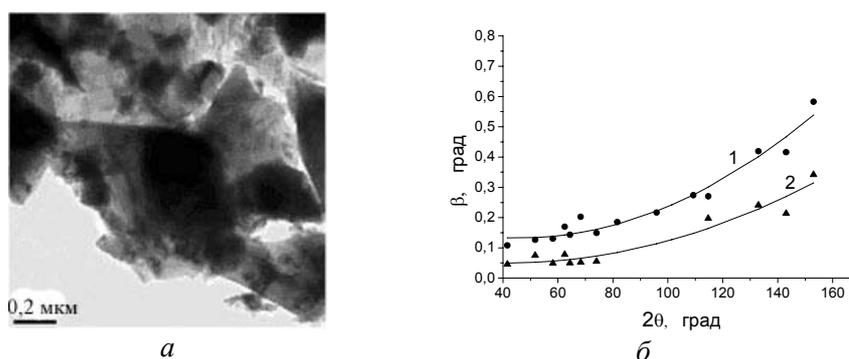
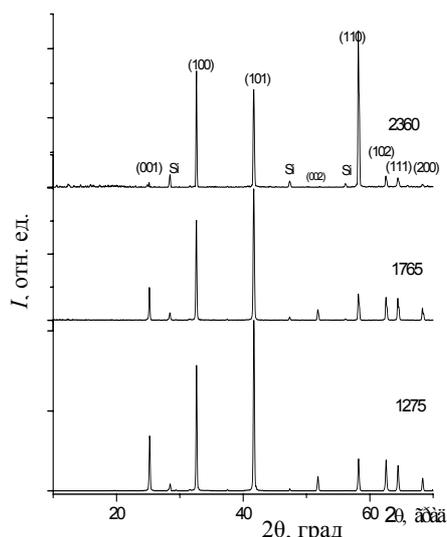


Рис. 1. Частицы порошка бориды циркония производства "Enomaterial", ТЕМ (а) и физическое интегральное уширение дифракционных кривых β порошков "Enomaterial" (1) и "JNM" (2) (б).

Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм диборида циркония после спекания при температурах 1275, 1765 и 2360 °С (Si-линии эталона).

рентгенограммах практически исчезает рефлекс (001) и максимальную интенсивность получает отражение (110) (рис. 2). Качественный рентгеновский фазовый анализ показал отсутствие (с точностью до чувствительности метода) каких-либо вторых фаз в исследованных образцах.

Типичная структура полученной керамики ZrB_2 в зависимости от от условий спекания приведена на рис. 3. При температуре горячего прессования 2035 °С зерна керамики из порошка производства ДЗХР с размером частиц 3,9 мкм увеличиваются до $D \sim 15$ мкм с порами размером до 5 мкм, которые расположены преимущественно по границам зерен. Спекание порошков диборида циркония производства ДЗХР при температуре изотермической выдержки 2360 °С приводит к значительному увеличению зерен до 50 мкм с порами округлой формы размером до 15 мкм с их локализацией как по границам, так и в объемах зерен. Суммарная пористость керамики в температурном интервале 2000—2360 °С не снижается с повышением температуры горячего прессования и остается равной ~7—8%, что соответствует пористости, определяемой по гидростатической плотности образцов.



Структура керамики с добавками активаторов спекания

Исследование выполнено с использованием шихт на основе порошка производства ДЗХР дисперсностью 3,1 мкм. Как показал анализ дифрактограмм (рис. 4, а) от образцов с указанными силицидными и боридными добавками, полученных как в атмосфере $CO-CO_2$, так и в вакууме, соотношение интенсивностей рефлексов свидетельствует об отсутствии формирования текстуры, что подтверждает отличие механизма и процессов структурообразования при спекании диборида циркония без добавок-активаторов и в их присутствии. При этом качественный рентгеновский анализ (рис. 4, б) выявил существенные изменения фазовых составов спекаемой керамики: смещение линий основной фазы — диборида циркония

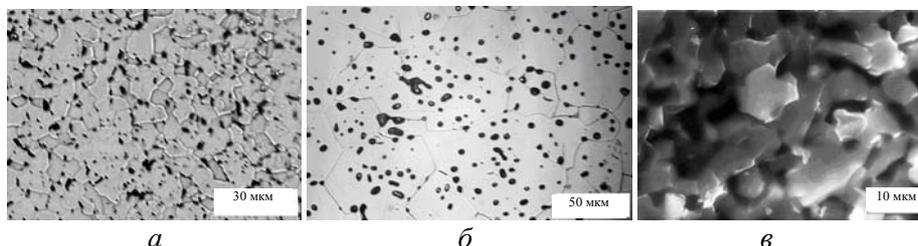


Рис. 3. Структура керамики ZrB_2 , полученной ВГП при температурах 2035 (а) и 2360 °С (б, в).

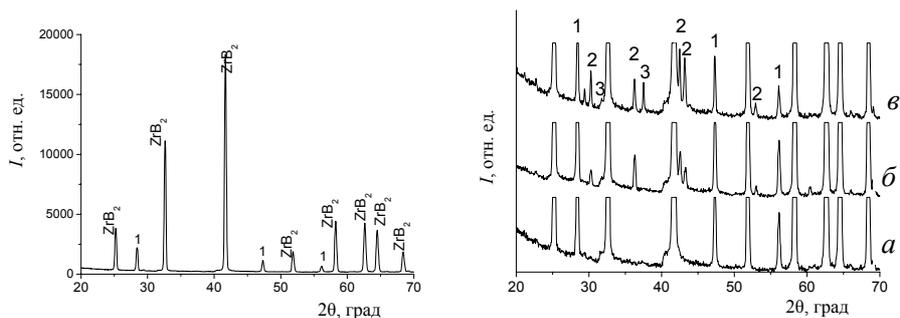


Рис. 4. Рентгенограмма образца ZrB_2 —2% WSi_2 , полученного вакуумным горячим прессованием (слева), и масштабированные (справа) рентгенограммы: вакуумное горячее прессование — ZrB_2 —2% WSi_2 (а) и ZrB_2 —2% W_2B_5 (б), горячее прессование в атмосфере CO — CO_2 — ZrB_2 —4% W_2B_5 (в). Указаны метки отражений фаз ZrB_2 , эталонного кремния (1), WB (2) и ZrC (3).

указывает на образование твердых растворов на его основе. На рентгенограммах отсутствуют линии первичных компонентов (WSi_2 и W_2B_5), но появляются линии WB и ZrC также со смещениями, обусловленными образованием твердых растворов на основе этих фаз.

Как показано нами ранее [7, 8], активация спекания диборида циркония с добавками дисилицидов циркония и вольфрама непосредственно вызвана переходом к жидкофазному спеканию с исчезающей жидкой фазой ввиду относительно низких температур плавления дисилицидов с последующим взаимодействием образующейся жидкости и борида циркония с формированием ряда новых соединений, в том числе относительно легкоплавких фаз на основе системы B — Si .

При достаточной изотермической выдержке промежуточные фазы расходятся на образование вторичных тугоплавких фаз (ZrB_2 , ZrC и твердые растворы на их основе, SiC). Полагаем, что именно развитие этих процессов при относительно низких температурах 1700—1800 °С и активрует спекание диборида циркония. Появление WB обусловлено относительной высокотемпературной неустойчивостью исходного борида вольфрама.

Активация спекания диборида циркония углеродом известна давно [9] и объяснялась авторами восстановлением диоксида циркония на поверхности частиц борида циркония с образованием атомарного циркония, активирующего спекание. Активация в этом случае может быть фактическим переходом в микрообъемах спекаемого материала к эвтектической системе ZrB_2 — Zr с температурой плавления 1680 °С. Зеренная структура керамики представлена на рис. 5. В зависимости от вида добавок характерным является присутствие вторых фаз в виде прослоек и включений по границам и в тройных стыках зерен, а также отдельных зерен в матрице зерен борида циркония (рис. 5).

В керамике с высоким содержанием добавок (2% (об.) $ZrSi_2$ + 4% (об.) W_2B_5) из-за различий КТР зернограницных фаз и матрицы по границам зерен наблюдалось микрорастрескивание. Снижение температуры горячего прессования керамики с активирующими спекание добавками до >2000 °С обеспечило уменьшение зерен до 3—5 мкм с размерами зернограницных пор порядка размера зерен керамики. Активирующая добавка в виде сили-

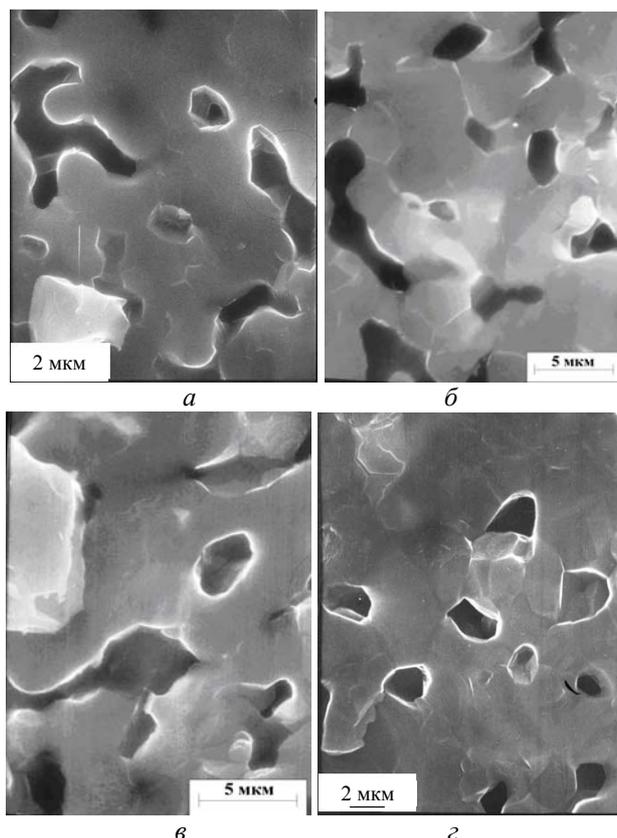


Рис. 5. Типичная структура керамики ZrB_2 с активирующими спекание добавками, горячее прессование в атмосфере $CO-CO_2$ при температурах $1800-1900\text{ }^\circ C$: *a* — 2% (об.) W_2B_5 ; *б* — 2% (об.) WSi_2 + 2% (об.) W_2B_5 ; *в* — 4% (об.) W_2B_5 ; *г* — 2% (об.) $ZrSi_2$ + 4% (об.) W_2B_5 .

цида вольфрама обеспечивает получение наиболее однородной структуры с минимальными размерами пор менее 5 мкм.

Образцы борида циркония, горячепрессованного в вакууме без активирующих спекание добавок, имели пористость не менее 5—6%. В случае керамики с активирующими спекание добавками исследовали образцы с указанной пористостью, полученные при температуре $\sim 1850\text{ }^\circ C$ (горячее прессование в атмосфере $CO-CO_2$), и практически беспористые образцы в случае вакуумного горячего прессования ($T_{ГП} \sim 2075\text{ }^\circ C$).

Микротвердость керамики ($P = 2\text{ Н}$)

Микротвердость борида циркония определяется сопротивлением упругопластическому внедрению (при пренебрежении эффектами разрушения материала у отпечатка). Поэтому величина твердости непосредственно зависит от напряжения течения в соответствии с модифицированным законом Тейбора ($HM = F\sigma_s$), где величина F рассчитывается, например, по соотношению Марша [10]

$$F = \frac{H}{\sigma_s} = C + K \left(\frac{3}{3-\lambda} \right) \ln \left(\frac{3}{\lambda + 3\mu - \lambda\mu} \right),$$

где $C = 0,26$; $K = 0,60$; $\mu = (1 - \nu) \frac{\sigma_s}{E}$; $\lambda = 6(1 - 2\nu) \frac{\sigma_s}{E}$, и непосредственно зависит от упругих характеристик (модуля Юнга E и коэффициента Пуассона ν). Приведенные соотношения использовались для определения критического напряжения сдвига керамики σ_s при значениях коэффициента Пуассона $\nu = 0,2$ и модуля Юнга борида циркония $E = 495$ ГПа с коррекцией величины E на пористость керамики.

Размер отпечатков при измерениях микротвердости составлял порядка 15—20 мкм, что близко к размеру зерна керамики. Поэтому твердость, являясь интегральной характеристикой, напрямую зависит от пластических свойств самих зерен борида циркония, а также от пористости и структурного состояния материала в зернограничных областях.

Результаты измерения микротвердости ($HV_{P=2H}$) и критического напряжения сдвига σ_s

Для керамики из порошков производства ДЗХР, полученной вакуумным горячим прессованием, твердость в зависимости от пористости (1—5%) изменяется в пределах 11—14,8 ГПа и максимальна в керамике с размером зерна порядка 40 мкм, изготовленной при высокой температуре 2350 °С. Экстраполяция на нулевую пористость дает значения твердости порядка 18—19 ГПа. У керамики из порошков производства ИПМ, содержащей углерод в виде примеси, полученной при $T_{ГП} = 2035$ °С, твердость оказывается более высокой — 16,3 ГПа при пористости 6,3%.

При вакуумном горячем прессовании введение активирующих добавок в целом повышает твердость и наиболее эффективной является добавка силицида вольфрама, которая позволяет получить наиболее твердую керамику (HV до 18,5 ГПа) при пористости ~1% и с минимальным размером самих пор, то есть значения твердости беспористого борида циркония. Добавки углерода при этом обеспечивают твердость 13—14 ГПа при том же уровне пористости. Однако увеличение суммарного количества добавок до 6% сопровождается снижением твердости. При горячем прессовании без защитной атмосферы наибольшая твердость фиксируется у керамики с добавкой 2% борид вольфрама, повышение его содержания до 4% и переход к комбинированным добавкам также приводят к резкому падению микротвердости. Таким образом, среда горячего прессования является важным фактором для формирования свойств.

Критическое напряжение сдвига рассматриваемой керамики без добавок оказывается в интервале 6—7,8 ГПа при экстраполяции на нулевую пористость $\sigma_s \sim 11,5$ ГПа. При вакуумном горячем прессовании в керамике с добавками сопротивление пластическому деформированию зависит от количества добавок. Оно возрастает до максимальных значений (11,5 ГПа) при 2% добавки силицида вольфрама, но с суммарным увеличением количества добавок до 6% снижается до 8,6 ГПа. При горячем прессовании без защитной атмосферы изменения критического напряжения сдвига более значительны — величина σ_s уменьшается до 4,3 ГПа при содержании комбинированных добавок борид—силицид до 6%. Полагаем, что наблюдаемые изменения критического напряжения сдвига указывают на состояние границ зерен в рассматриваемых материалах. В зависимости от вида добавок и среды горячего прессования имеют

место эффекты как упрочнения (вакуумное горячее прессование), так и разупрочнения границ (горячее прессование в атмосфере CO—CO₂).

Твердость при высоких нагрузках на индентор ($P = 200$ Н) и характеристики прочности при контактном разрушении

При высоких нагрузках сопротивление внедрению (макротвердость) хрупких материалов определяется в основном процессами их разрушения. Схема индентирования и основных процессов деформирования и разрушения при внедрении жесткого конического индентора в хрупкий материал представлена на рис. 6. В соответствии с моделью [4] в образце с исходной пористостью θ_0 при индентировании образуются три области (рис. 6): $r > c$ — упругая область (объемная деформация $e = 0$);

$a \leq r \leq c$ — область дилатации ($e > 0$, $\frac{a}{c} = \sqrt{\frac{2\sigma_f}{HM}}$) и порообразования с пористостью θ^* на ее границе $r = a + 0$; $r < a$ — область уплотненного ($e = e_k < 0$) раздробленного материала, ядро; $\frac{a}{c_s} = \sqrt{\frac{\sqrt{3}\sigma_f}{HM}}$; $c_s > c$. Эти

области ограничены поверхностями:

$r = a$ — фронт разрушения материала области ($a \leq r \leq c$) сдвиговыми напряжениями и последующего уплотнения разрушенного (раздробленного) материала от пористости θ^* при $r = a + 0$ до пористости θ_k при $r = a - 0$. На этом фронте радиальные напряжения $\sigma_r = -HM$ непрерывны и происходит скачок величин: сдвиговых напряжений, давления, объемной деформации $\Delta e = e_c - e_k$ и пористости $\Delta\theta = \theta^* - \theta_k$.

$r = c$ — фронт разрушения материала упругой области ($r > c$) внутренними радиальными трещинами. На этом фронте происходит скачок окружных напряжений, давления и объемной деформации.

При возрастании силы P внутренние радиальные трещины (рис. 6) распространяются в поле растягивающих окружных напряжений

$\sigma_\phi = \sigma_\theta \sim \frac{1}{r^3}$ и останавливаются при $r = c$ и напряжениях $\sigma_\phi = \sigma_\theta = \sigma_f$,

$\frac{a}{c} = \sqrt{\frac{2\sigma_f}{HM}}$; поверхностные радиальные трещины (рис. 6, $\theta = \frac{\pi}{2}$) распро-

страняются в поле растягивающих окружных напряжений $\sigma_\phi = \sigma_\theta \sim \frac{1}{r^2}$ и

останавливаются при $r = c_s$ и напряжении $\sigma_\phi = \sigma_f$, $\frac{a}{c_s} = \sqrt{\frac{\sqrt{3}\sigma_f}{HM}}$, $c_s > c$.

Формирующиеся в условиях разрушения под индентором отпечатки позволяют экспериментально определять твердость непосредственно по

размеру отпечатка a : $HM = \frac{P}{\pi a^2}$. Эта твердость определяется для

нагрузки P , при которой область контакта индентора с образцом совпадает с границей ядра на поверхности образца (рис. 6) и связана с прочностными характеристиками Y , σ_f зависимостью [4]

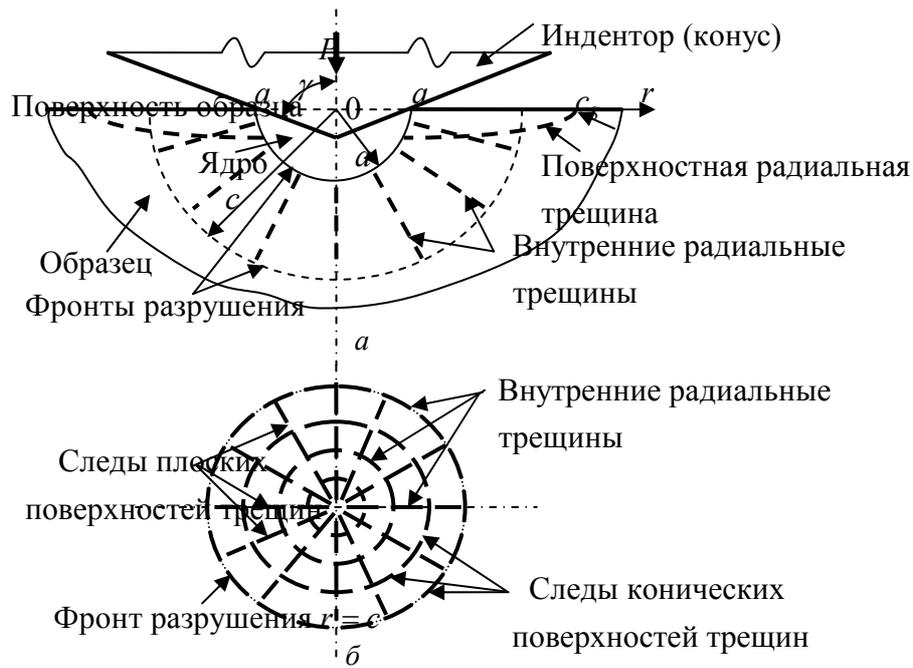


Рис. 6. Модельная схема индентирования с образованием трещин и фронтов разрушения в сферических координатах $O\theta\phi$. Упругие деформации индентора не показаны, твердость $HM = \frac{P}{\pi a^2}$ (а). Схема внутренних радиальных трещин в области дилатации $a \leq r \leq c$ и плоскости, параллельной поверхности образца (б).

$$HM = \frac{2(1-\theta^*)^{3/2}}{3\sqrt{\theta^*}} Y; \theta^* = 1 - (1-\theta_0) \exp(-e_c);$$

$$e_c = \frac{HM}{E} [1 - (1-\nu) \sqrt{\frac{2\sigma_f}{HM}}] > 0, \quad (1)$$

где e_c — объемная деформация на границе $r = a + 0$; E, ν — соответственно модуль Юнга и коэффициент Пуассона материала образца с начальной пористостью θ_0 .

Если твердость HM рассматривать как удельную работу внедрения (отнесенную к единице внедренного объема), то она включает [4]

$$HM = HM_e + HM_f + HM_c, \quad (2)$$

где компоненты HM_e, HM_f, HM_c определяют работы, приходящиеся на единицу внедренного объема и затраченные, соответственно, на упругое деформирование, разрушение и компактирование разрушенного материала. Формулы для этих компонентов даны в работе [4]. При известных величинах $HM, E, \nu, \sigma_f, \theta_0$ контактную прочность при сжатии Y рассчитывают из формул (1).

Приведенные результаты представлены для случая внедрения конуса с углом при вершине 2γ . Переход от пирамидальных или сферических инденторов к эквивалентному коническому (и наоборот) может быть выполнен с использованием условия равенства площадей проекций отпечатков, оставляемых разными инденторами при одинаковом объеме внедрения (одинаковой глубине внедрения для пирамидальных и конических инденторов). Это условие приводит к следующему соотношению между твердостями и углами заострения эквивалентных конических, пирамидальных (трех- и четырехгранных) и сферических инденторов:

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

где γ , γ_v , γ_B — углы заострения инденторов: конических, четырехгранных (например, Виккерса, $\gamma_v = 68^\circ$) и трехгранных (например, Берковича, $\gamma_B = 65^\circ$) соответственно; $\frac{a}{R}$ — отношение радиуса отпечатка к радиусу сферического индентора; HV , HB — твердости по Виккерсу и Берковичу соответственно.

Характерная для данной керамики величина σ_f является величиной напряжений растяжения в вершинах поверхностных радиальных трещин (рис. 6) и в соответствии с моделью [5] определяется как контактная прочность при растяжении по формулам

$$\sigma_f = b \Gamma\left(\frac{m}{m-1}\right), \quad b = \left[\frac{\sqrt{3}e^3(m-1)\sigma_0^m}{\pi H M a^2} \right]^{1/(m-1)}, \quad e \cong \frac{a}{10}, \quad (3)$$

где Γ — гамма-функция; σ_0 , m — параметры статистического распределения Вейбулла (см. [5]). Следуя методике [5], массив экспериментальных данных σ_f используют для определения модуля Вейбулла.

Ввиду различий в напряженно-деформированном состоянии материала в стандартных прочностных испытаниях и при контактном нагружении, а также в условиях формирования трещин и самих процессов разрушения введенные характеристики отличаются по величине от известных (прочности керамики при растяжении и одноосном сжатии), но находятся по отношению друг к другу в определенных соотношениях.

С использованием результатов модели [11], в которой макроскопическое разрушение хрупкого тела при его нагружении рассматривается как процесс накопления микротрещин до некоторого предельного значения с последующим переходом к макроскопической стадии разрушения, по данным измерений прочности хрупкого тела при сжатии Y и растяжении σ_f рассчитывают микроструктурную прочность:

$$S = \frac{Y\sigma_f}{Y - \sigma_f} \quad \text{или} \quad \frac{1}{S} = \frac{1}{\sigma_f} - \frac{1}{Y}, \quad S > \sigma_f. \quad (4)$$

Эта прочность определяется из условия достижения в микрообъемах предельных напряжений, необходимых для образования микротрещин, которые, по нашему мнению, приводят к разрушению рассматриваемой

керамики по границам зерен (зернограничной прочностью). В общем случае разрушение также может иметь место по зернам или по зернам и их границам. Типы разрушения (по зернам, по границам зерен или по тем и другим) устанавливаются экспериментально по результатам фрактографических исследований. В формулах (4) величины $\frac{1}{\sigma_f}$, $\frac{1}{Y}$, $\frac{1}{S}$

характеризуют соответственно способность к разрушению материала при растяжении, сжатии и в микрообъеме.

Трещиностойкость измеряли методом индентирования (IF-indentation fracture) в соответствии с методикой [6], использующей контактную прочность σ_f . Методика фактически сводится к соотношению Лоуна [12]

$$K_{Ic} = \beta \frac{P}{C_s^{3/2}}, \quad (5)$$

где множитель β определяется аналитически (детали см. в работе [6]). Метод позволил получить значения трещиностойкости, не зависящие от нагрузки на индентор и близкие по величине к значениям, получаемым методом SENVB, однако меньшие по сравнению с другими методами IF [13].

Борид циркония без активирующих добавок (ВГП)

Методами индентирования ($P = 200$ Н) исследовали образцы с пористостью 4—10%, полученные в разных режимах размолотом порошков производства ДЗХР и ИПМ при температурах 2035—2360 °С. Во всех случаях в области отпечатка формируются системы радиальных трещин.

Анализ механических характеристик керамики показал, что ее твердость и контактная прочность при сжатии непосредственно зависят от пористости и для порошков производства ДЗХР снижаются с ее ростом в интервале 4—10,4% от $HV_{P=200\text{ Н}} = 11,3$ до 8,6 ГПа при аналогичном поведении контактной прочности при сжатии, уменьшающейся при указанном изменении пористости от 1,39 до 0,7 ГПа. В то же время контактная прочность при растяжении и микроструктурная прочность практически не зависят от пористости (табл. 2).

Как и при измерении микротвердости, образцы, изготовленные из порошка производства ИПМ, при их пористости 6% отличаются наивысшей твердостью при нагрузке 200 Н — 12,4 МПа. Они обладают также максимальной контактной прочностью при сжатии (1,67 ГПа) и растяжении (196 МПа), при достаточно высокой микроструктурной прочности S (222 МПа). Эти высокие значения механических характеристик считаем обусловленными повышенным содержанием углерода в порошках ИПМ (в основном в виде карбида бора), который не только активирует спекание, но и способствует формированию прочных границ зерен, удаляя в реакциях восстановления оксиды циркония в зернограничных областях.

Для образцов из порошков производства ДЗХР с повышением их пористости от 4 до 10% твердость при нагрузке 200 Н снижается от 11,3 до 8,6 МПа при контактной прочностью при растяжении 175—187 МПа. Трещиностойкость керамики изменяется в пределах 3,6—3,9 МПа·м^{1/2} и максимальна для образцов с пористостью 7%, хотя сами изменения сопоставимы со стандартным отклонением. Повышение трещиностойкости

**Т а б л и ц а 2. Механические свойства борида циркония (ВГП),
P = 200 Н**

ZrB ₂	HV, ГПа	Y, ГПа	σ _f , МПа	S, МПа	K _{1c} , МПа·м ^{1/2}
Порошок ДЗХР, ρ = 0,96	11,3 (0,35)	1,39	176 (10)	201	3,6 (0,9)
ρ = 0,93	9,4 (0,6)	0,905	184 (18)	230	3,9 (1,2)
ρ = 0,896	8,6 (0,7)	0,70	175 (12)	233	3,4 (0,4)
Порошок ИПМ, ρ = 0,937	12,4 (0,9)	1,67	196 (19)	222	3,6 (0,7)

Примечание: в скобках даны стандартные отклонения величин

(с уменьшением размера области разрушения у отпечатков) при увеличении пористости в интервале 4—7% может быть вызвано релаксацией напряжений в окрестности пор.

Керамика с добавками активаторов спекания (ВГП)

Исследованная керамика с активаторами спекания с плотностью 0,99—1,0 получена при $T = 2075$ °С. Сравнение с керамикой без добавок показало, что введение активаторов спекания сопровождается уменьшением размеров отпечатков (повышением твердости) и увеличением относительного размера зоны радиального растрескивания, указывающими на снижение трещиностойкости. Действительно, макротвердость (табл. 3) достигает значений 17,3 ГПа для образцов с добавкой 2% WSi₂, что можно объяснить беспористым состоянием керамики.

Важным показателем, характеризующим служебные характеристики керамики, такие как износостойкость и сопротивление разрушению при ударе, является степень падения ее твердости с увеличением нагрузки на индентор. Для керамики без добавок отношение величин твердости, измеренных при нагрузках 2 и 200 Н, равно в среднем 1,24, тогда как этот показатель для керамики с активирующими спекание добавками оказался равным в среднем 1,05 с минимальным его значением 1,01. Обнаруженная низкая чувствительность твердости к нагрузке обусловлена затрудненностью процессов разрушения в керамике с активирующими спекание добавками, по крайней мере, в исследованном интервале 2—200 Н. В соответствии с моделью разрушения хрупких тел при локальном нагружении величина твердости (см. (1)) при высоких нагрузках на индентор определяется прочностью при сжатии $HM = CY$, более высокой по сравнению с выявленной у борида циркония без активирующих спекание добавок. Представляет интерес сравнительный анализ остальных механических характеристик керамики (табл. 3 и 4). У обоих типов керамики контактная прочность при растяжении примерно одинакова. Но керамика с активаторами спекания имеет низкую трещиностойкость (в среднем 2,5 МПа·м^{1/2}), также как и микроструктурную прочность (значения в интервале 170—200 МПа), по сравнению с таковой у керамики без добавок (200—240 МПа). Таким образом, уменьшению зернограницной прочности соответствует падение трещиностойкости и это является по сути прямой причиной уменьшения сопротивления распространению трещин.

Т а б л и ц а 3. Твердость ($P = 200$ Н) и характеристики контактной прочности композитов на основе ZrB_2 , полученных методом ВГП

Керамика	HV , ГПа	Y_s , ГПа	σ_f , МПа	S , МПа	K_{1cs} , МПа·м ^{1/2}	Модуль Вейбулла m
Zr—02S, ZrB ₂ + 2% (об.) WSi ₂						
$T_{гн} = 1950$ °С, $\rho = 0,96$	15,0 (0,3)	2,34	161 (16)	173	2,57 (0,60)	
$T_{гн} = 2075$ °С, $\rho = 0,99—1,0$	17,3 (0,1)	2,92	186 (27)	201	2,44 (0,26)	8,4
Zr—04S, ZrB ₂ + 2% (об.) WSi ₂ + 2% (об.) W ₂ B ₅						
$T_{гн} = 2075$ °С, $\rho = 0,99—1,0$	15,05 (0,4)	2,35	175 (25)	189	2,59 (0,26)	9,9
Zr—04SS ZrB ₂ + 2% (об.) WSi ₂ + 4% (об.) W ₂ B ₅						
$T_{гн} = 2075$ °С, $\rho = 0,99—1,0$	15,25 (0,5)	2,40	168 (9)	180	2,57 (0,28)	15,5

Примечание: в скобках приведены стандартные отклонения.

Наблюдаемая высокая контактная прочность при сжатии и сохранение ее уровня при растяжении при пониженной трещиностойкости означает уменьшение эффективного размера дефектов, ответственных за прочность. Это обусловлено, в первую очередь, пониженными температурами спекания керамики с добавками и, как следствие, меньшим размером зерен и пор.

Анализ распределений Вейбулла (рис. 7) для контактной прочности при растяжении керамики с активирующими добавками показал, что в целом керамика имеет характеристическую прочность в относительно узком интервале с минимальными значениями ($\sigma_0 = 183$ МПа) у керамики с добавкой $ZrB_2 + 2\%$ (об.) $ZrSi_2 + 4\%$ (об.) W_2B_5 и максимальными ($\sigma_0 = 204$ МПа) у керамики $ZrB_2 + 2\%$ (об.) WSi_2 .

С увеличением количества добавок показатель однородности керамики — модуль Вейбулла m — возрастает от 8,4 ($ZrB_2 + 2\%$ (об.) WSi_2) до 9,9 ($ZrB_2 + 2\%$ (об.) $WSi_2 + 2\%$ (об.) W_2B_5) и 15,5 ($ZrB_2 + 2\%$ (об.) $WSi_2 + 4\%$ (об.) W_2B_5), что указывает на повышение однородности материала.

Керамика с добавкой к порошкам производства ДЗХР двух процентов углерода (то есть с двукратным превышением его содержания по сравнению с порошками ИПМ), полученная вакуумным горячим прессованием, имеет пористость 1—3%. Ее средняя твердость $HV_2 = 13,82$ ГПа, $HV_{200} = 13,08$ ГПа и их отношение равно 1,06 (табл. 5). Следовательно, добавка углерода в таких количествах приводит к большим значениям твердости керамики

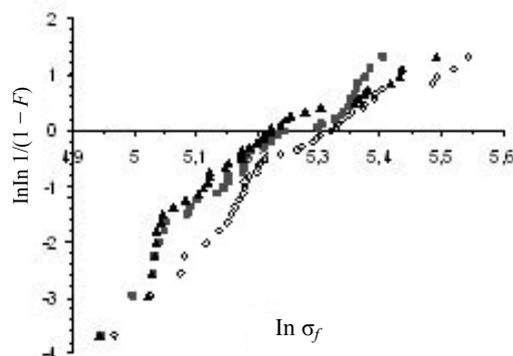


Рис. 7. Распределение Вейбулла для контактной прочности при растяжении образцов, горяче-прессованных в вакууме с добавками активаторов спекания: □ — $ZrB_2 + 2\%$ (об.) WSi_2 ; ■ — $ZrB_2 + 2\%$ (об.) $WSi_2 + 2\%$ (об.) W_2B_5 ; ▲ — $ZrB_2 + 2\%$ (об.) $WSi_2 + 4\%$ (об.) W_2B_5 .

Т а б л и ц а 4. Механические характеристики керамики $ZrB_2 + 2\% C$ ($T_{\text{тп}} = 2075^\circ\text{C}$), полученной методом индентирования ($P = 200 \text{ Н}$)

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

Примечание: в скобках приведены стандартные отклонения.

при больших нагрузках по сравнению с керамикой из порошков ИПМ, но все же к меньшим — по сравнению с керамикой из порошков ДЗХР с добавками силицида и бориды вольфрама. Керамика с добавками углерода обладает высокими значениями как трещиностойкости, так и контактной прочности при растяжении (до 250—260 МПа). Керамика имеет высокую микроструктурную прочность (до 300 МПа) вследствие формирования прочных зернограничных состояний и это сопровождается ростом трещиностойкости, что подтверждает сформулированный ранее механизм сопротивления распространению трещин в исследуемых материалах с малыми добавками активаторов спекания. Как и в случае порошков производства ИПМ (см. табл. 2), полученные характеристики можно объяснить восстановлением зернограничных оксидов циркония углеродом с образованием, в конечном счете, вторичного бориды и карбида циркония. Этот процесс фазовых взаимодействий сопровождается как активацией спекания, так и формированием более прочных границ зерен, поскольку в случае оксида циркония на границах зерен основной фазы ZrB_2 различия по термоупругим характеристикам, в первую очередь по КТР, приводят к исключительно высоким межфазным напряжениям и в результате к низкой зернограничной прочности.

Керамика с добавками активаторов спекания, горячее прессование в атмосфере $CO-CO_2$

Зависимости механических характеристик данной керамики от состава резко отличаются от таковых керамики, полученной в вакууме. В отличие от последней, при горячем прессовании в атмосфере $CO-CO_2$ у образцов с пористостью 4—6% обнаружено систематическое снижение твердости для керамики с минимальным количеством добавки (2% бориды вольфрама) и с комплексной добавкой в виде 4% бориды вольфрама и 2% (об.) силицида циркония (табл. 5).

С увеличением суммарного количества вводимых добавок существенно снижаются прочность при изгибе, контактная прочность при сжатии и растяжении. Однако при указанных изменениях составов наблюдается значительный рост микроструктурной прочности и трещиностойкости.

Следует отметить прямую корреляцию контактной прочности при растяжении и прочности при изгибе, между которыми имеется приблизительно двухкратное различие. В обоих случаях трещины развиваются под действием напряжений растяжения и наблюдаемое различие в величинах прочности непосредственно следует из отличий в напряженно-деформированном состоянии хрупкого материала при изгибе и контактном

Т а б л и ц а 5. Твердость, характеристики контактной прочности, трещиностойкость и прочность при изгибе композитов на основе ZrB_2 , полученных горячим прессованием в восстановительной атмосфере $CO-CO_2$

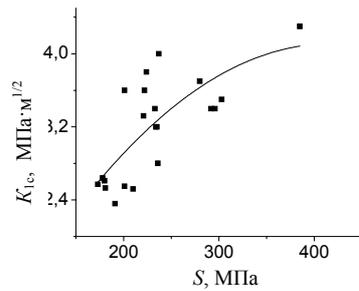
Маркировка	H , ГПа ($P = 200$ Н)	Y , ГПа	σ_f , МПа	S , ГПа	K_{1c} , МПа·м ^{1/2}	Модуль Вейбулла m	Прочность при изгибе, МПа
Zr—02	13,3	1,9	210 (29)	236	2,8	8,6	450 (110)
Zr—04	11,05	1,33	200 (45)	235	3,2	11,2	445 (45)
Zr—02S	10,76	11,25	158 (11)	221	3,32	12,3	275 (50)

Примечание: в скобках приведены стандартные отклонения.

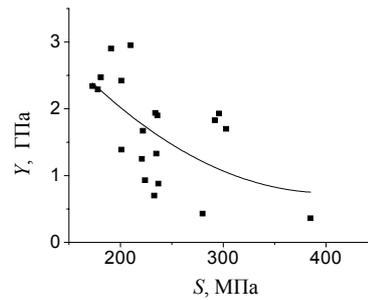
контактном состоянии хрупкого материала при изгибе и контактном нагружении прочности непосредственно следует из отличий в напряженно-деформированном состоянии хрупкого материала при изгибе и контактном нагружении. При этом результаты только одних испытаний хрупких материалов (например, индентированием) позволяют судить о поведении материала в других условиях (испытаниях на изгиб), что важно с методической точки зрения, когда испытываемый материал доступен только в виде микрообразцов.

Увеличение микроструктурной прочности керамики, полученной в атмосфере $CO-CO_2$, до 380 МПа указывает на фазовые зернограницные взаимодействия компонентов шихты с участием среды спекания с образованием зернограницных состояний с повышенной прочностью. И это снова сопровождается, как и в предыдущих случаях, ростом трещиностойкости (до 4,3 МПа·м^{1/2}), что подтверждает вывод о доминирующем факторе микроструктурной прочности как причины увеличения трещиностойкости в рассматриваемых материалах. В то же время прочностные характеристики керамики — контактная прочность при сжатии (и пропорциональная ей макротвердость), контактная прочность при растяжении и прочность при изгибе зависят от размера дефектов и уровня неоднородности формирующейся керамики. В целом размер дефектов и уровень структурной неоднородности керамики, полученной на опытно-промышленной установке без защитной атмосферы, оказываются более высокими (из-за более высокого градиента давлений и температур в спекаемом объеме), чем при вакуумном горячем прессовании. Это приводит к существенному уменьшению всех прочностных характеристик рассматриваемой керамики.

Анализ распределений Вейбулла для контактной прочности при растяжении показал, что характеристическая прочность из-за большей неоднородности керамики изменяется в более широком интервале (194—262 МПа), чем при вакуумном горячем прессовании. При этом выявляется резкая чувствительность эффекта упрочнения не только к виду добавки, но и к среде горячего прессования. В отличие от вакуумного горячего прессования, в атмосфере $CO-CO_2$ минимальные значения характеристической прочности ($\sigma_0 = 194$ МПа) наблюдаются у керамики с добавкой WSi_2 и максимальные ($\sigma_0 = 262$ МПа) — у керамики $ZrB_2 + 2\%$ (об.) $ZrSi_2 + 4\%$ (об.) W_2B_5 . Значение модуля Вейбулла m керамики составляет



а

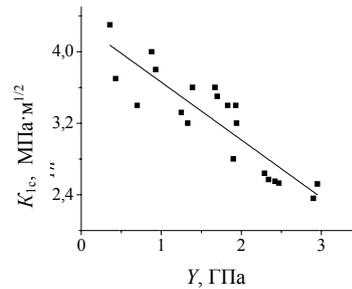


б

Рис. 8. Взаимозависимости между прочностными свойствами керамики: $K_{Ic}(S)$ (а), $Y(S)$ (б) и $K_{Ic}(Y)$ (в).

8—12 и при максимальном количестве добавок (Zr—04SS) оказывается минимальным ($m = 8,0$), тогда как у этой же керамики, полученной вакуумным горячим прессованием, $m = 15,5$.

Для данных условий получения керамики наиболее эффективной добавкой можно считать добавку 2—4% (об.) W_2B_5 . Для других составов уменьшение контактной прочности при сжатии и растяжении с увеличением содержания добавок указывает на ожидаемые снижения эксплуатационных характеристик такой керамики (например, ударостойкости и стойкости при абразивном износе).



в

Общее заключение

При анализе результатов особый интерес представляет установление взаимозависимостей между механическими характеристиками полученной керамики, в первую очередь между микроструктурной прочностью и другими свойствами. Зависимости между микроструктурной прочностью и трещиностойкостью, микроструктурной прочностью и контактной прочностью при сжатии, трещиностойкостью и контактной прочностью при сжатии показаны на рис. 8.

Кроме того, наблюдается обусловленная моделью [4] линейная зависимость между макротвердостью и контактной прочностью при сжатии (см. формулы (1)). Выявлена взаимозависимость трещиностойкости и микроструктурной прочности. Природа корреляции контактной прочности при сжатии и микроструктурной прочности связана с тем, что в условиях контактного нагружения прочность при сжатии определяется напряжением дробления в ядре деформации и работой уплотнения фрагментов в ядре. При высокой микроструктурной прочности керамики оба процесса затруднены, выключаются процессы диссипации энергии при разрушении и уменьшается давление (напряжение), необходимое для развития преимущественно макротрещин (радиальных, медианных, боковых лепестковых), снижается сопротивление внедрению и сама макротвердость. Следствием этих двух типов корреляции является и

обнаруженная взаимосвязь между зернограничной прочностью, трещиностойкостью и контактной прочностью при сжатии.

Выводы

Показано, что процессы усадки борида циркония без добавок сопровождаются структурной перестройкой борида, который спекается с формированием азимутальной текстуры. В то же время такие процессы не развиваются в керамике с добавками активаторов спекания, в которых спекание происходит в условиях интенсивных зернограничных фазовых взаимодействий.

Исследована природа различий свойств керамики, полученной в условиях вакуумного горячего прессования и горячего прессования в атмосфере CO—CO₂, которые зависят от зернограничной прочности формирующихся материалов и их дефектного состояния. Обнаружены корреляционные или функциональные связи между основными механическими характеристиками керамики, в первую очередь связывающими зернограничную прочность с такими характеристиками, как трещиностойкость, предел прочности при сжатии, напряжение течения, что может стать основой дальнейшего изучения структурной чувствительности механических свойств хрупких материалов.

1. *Belossi A.* Processing and properties of ultra-refractory composites based on Zr- and Hf-borides: state of the art and perspectives in Boron rich solids / [A. Belossi, S. Guicciardi, V. Medri et al.] // Springer Publ., Dordrecht, Netherland. — P. 147—160.
2. *Monteverde F.* The addition of SiC particles into a MoSi₂-doped ZrB₂ matrix. The effects on densification, microstructure and thermo-physical properties // Mater. Chem. and Phys. — 2009. — **113**, No. 1—2. — P. 626—633.
3. *Ji Zon.* Pressureless densification of ZrB₂—SiC composites with vanadium carbide/ [Zon Ji, Guo-Jun Zhang, Yan-Mei Kan, Pei-Ling Wang] // Scripta Metallurgica. — 2008. — **59**. — P. 309—312.
4. *Галанов Б. А.* Аналитическая модель индентирования хрупких материалов / Б. А. Галанов, О. Н. Григорьев // Электронная микроскопия и прочность материалов. — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2006. — Вып. 13. — С. 4—42.
5. *Галанов Б. А.* Статистические характеристики контактной прочности керамики / Б. А. Галанов, О. Н. Григорьев, Е. Г. Трунова // Там же. — 2001. — С. 125—135.
6. *Григорьев О. Н.* Контактная прочность и трещиностойкость хрупких материалов / [О. Н. Григорьев, Б. А. Галанов, В. А. Котенко и др.] // Металлофизика и новейшие технологии. — 2005. — № 8. — С. 1001—1018.
7. *Grigoriev O. N.* Oxidation of ZnB₂—SiC—ZrSi₂ ceramics in oxygen / [O. N. Grigoriev, B. A. Galanov, V. A. Lavrenko et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2010. — **30**. — P. 2397—2405.
8. *Grigoriev O. N.* Mechanical properties of ZnB₂—SiC (ZrSi₂) ceramics / [O. N. Grigoriev, B. A. Galanov, V. A. Kotenko et al.] // Ibid. — 2010. — **30**. — P. 2173—2181.
9. *Меерсон Г. А.* Активированное спекание борида циркония / Г. А. Меерсон, А. Е. Горбунов // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. — 1968. — **IV**, № 3. — С. 320—324.
10. *March D. M.* Plastic flow in glass // Proc. Phys. Soc. — 1964. — **279**. — P. 420—425.
11. *Богачев И. Н.* Введение в статистическое материаловедение / А. А. Вайнштейн, С. Д. Волков. — М. : Металлургия, 1972. — 216 с.

12. Lawn B. R. Fracture of brittle solids // Cambridge University Press, 1993. — 373 p.
13. Niihara K. Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent rations/ K. Niihara, R. Morena, D. P. H. Hasselman // J. Mater. Sci. Lett. — 1982. — 1, No. 1. — P. 13—16.

Структурування і механічні властивості дібориду цирконію в присутності активуючих спікання домішок

О. М. Григор'єв, Б. О. Галанов, О. В. Коротеєв, Л. М. Мелак, Т. В. Мосіна,
М. Д. Бега, В. А. Котенко, В. Б. Вінокуров, Л. І. Кліменко,
А. В. Степаненко

Досліджено закономірності формування структури і механічних властивостей кераміки на основі бориду цирконію при комбінованому введенні в систему активуючих спікання добавок вуглецю, бориду вольфраму, а також силіцидів цирконію та вольфраму. Механічні властивості вивчено переважно методами інденування з визначенням ряду характеристик міцності кераміки. Досліджено природу відмінностей властивостей кераміки, отриманої в умовах вакуумного гарячого пресування і гарячого пресування в атмосфері CO—CO₂, котрі залежать від зернограничної міцності матеріалів, що формуються, та їх дефектного стану. Одержані дані дозволяють оптимізувати методи отримання, склади і структуру кераміки для забезпечення необхідних механічних властивостей (міцності при стиску, розтязі й вигині, твердості, тріщиностійкості).

Ключові слова: борид цирконію, структура, міцність, тріщиностійкість, активатори спікання.

Zirconium diboride with sintering additives structure formation and mechanical properties

O. N. Grigoriev, B. A. Galanov, A. V. Koroteev, L. M. Melach, T. V. Mosina,
N. D. Bega, V. A. Kotenko, V. B. Vinokurov, L. I. Klimenko, A. V. Stepnenko

The structure formation regularities and mechanical properties of ceramics based on zirconium boride at combined input of activating sintering additives of carbon, tungsten boride and zirconium, and tungsten silicide have been investigated. Mechanical properties with a range of strength properties of ceramics have been studied mainly by indentation method. The nature of ceramic properties differences obtained by vacuum hot pressing and by hot pressing in CO-CO₂ atmosphere, which comes to differences in the grain boundary strength materials formed and their defective state. The data obtained allow to optimize the manufacturing methods, composition and structure of the ceramic to provide necessary mechanical properties (compressive strength, tensile and flexural strength, hardness, fracture toughness).

Keywords: zirconium boride, structure, strength, fracture toughness, the sintering activators.