

УДК 666.762.14+666.762.52]:66.046.44

РАЗРАБОТКА ОКСИДНО-БЕЗОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ СМЕСИ БЕЗОКСИДНЫХ КОМПОНЕНТОВ И ДОБАВКИ РАЗНОГО ПОРОШКА МЕТАЛЛА

Показано влияние добавки порошков W и Mo в ходе плазменно-искрового спекания составов при нагрузке прессования 60 МПа в интервале 1200–1600 °C на фазовый состав, микроструктуру, размеры зерен кристаллических фаз, относительную плотность, линейную усадку, физико-механические свойства и линейную корреляцию модуля упругости и ударной вязкости муллита–ZrB₂–β-SiC–TaC образцов. Синтезированные порошки ZrB₂, β-SiC и TaC характеризуются соответственно интенсивной кристаллизацией ZrB₂, β-SiC и TaC_{куб}. Спеченные образцы с добавками порошков W и Mo показывают интенсивную муллитизацию, более активную кристаллизацию β-SiC, (Zr, Ta)B, C, β-WC и β-WB по сравнению с кристаллизацией (Ta, Zr)C, B, β-MoC, β-MoB и MoB₂ в интервале 1200–1600 °C. Микроструктура образца с добавкой Mo при 1500 °C более равномерно и плотно спекшаяся, кристаллическая, содержит меньшее количество пор и слабоспекшихся участков, более укреплена на границах областей оксидно-безоксидных и безоксидных кристаллических фаз. Такой образец характеризуется меньшими размерами зерен кристаллических фаз в диапазоне 1400–1600 °C и показывает равномерный рост относительной плотности и линейной усадки, физико-механических свойств, большую трещиностойкость (с распространением микротрещин по извилистой траектории), а также большую линейную корреляцию модуля упругости и ударной вязкости в интервале 1200–1600 °C.

Ключевые слова: муллит–ZrB₂–β-SiC–TaC–W, муллит–ZrB₂–β-SiC–TaC–Mo, твердые растворы (Zr, Ta)B, C и (Ta, Zr)C, B, плазменно-искровое спекание.

ВВЕДЕНИЕ

Спекание двух и более безоксидных порошков происходит в основном через твердофазные реакции с минимальным переходом данных компонентов в вязкотекучее состояние или с отсутствием этого процесса, неоднородным спеканием частиц и заполнением пор веществом с увеличением температуры и нагрузки прессования [1–3]. Кроме того, существует проблема совместимости спекания безоксидных порошков, особенно в спекаемых смесях многокомпонентных порошков из-за выраженных ковалентных связей и больших различий коэффициентов диффузии в безоксидных порошках [3, 4]. В результате образуется неоднородная микроструктура со множеством слабоспекшихся и не полностью уплотненных границ областей безоксидных кристаллических фаз, вызываю-

щих хрупкость, снижение трещиностойкости с развитием микротрещин на границах областей безоксидных кристаллических фаз и уменьшением физико-механических свойств материалов [1–4].

Для решения данных проблем применяются различные традиционные подходы, например добавление в спекаемые смеси безоксидных компонентов оксидных порошков Al₂O₃ и SiO₂ [5], оксидного порошка Y₂O₃, формирующего с исходными компонентами легкоплавкие эвтектики [6], и тетрагонально-кубического ZrO₂ [7], стимулирующих равномерную и наиболее полную диффузию соответственно в вязкотекучей, жидкой и твердой фазе на границах спекаемых зерен безоксидных порошков. Однако указанные подходы не всегда применимы на практике в силу имеющегося ряда недостатков, связанных со свойствами используемых добавок и побочными процессами, вызываемыми данными добавками, влияющих на спекаемость исходных составов, уплотнение, укрепление структуры и конечные значения физико-механических свойств материалов [6, 7].



А. В. Хмелёв

E-mail: aleksejs.hmelov44@gmail.com,
aleksejs.rtu1@inbox.lv

К числу более современных и перспективных направлений решения вышеуказанных проблем относится добавление порошка металла, например Ni, Co, W, Ti, Mo, в спекаемые смеси безоксидных порошков [8–13]. При этом порошки металлов по-разному влияют на спекание смесей безоксидных компонентов и, как результат, на уплотнение и укрепление структуры пограничных слоев безоксидных кристаллических фаз [8–13]. Более легкоплавкие порошки металлов (Ni, Co) способствуют растворению безоксидных компонентов в их расплаве с образованием легкоплавких эвтектик, через которые формируются твердые растворы керамометаллических, металлических фаз разного состава и стехиометрии. Стимулируется спекание безоксидных порошков через жидкофазный механизм, а также развивается активный рост частиц безоксидных компонентов с увеличением концентрации безоксидных порошков и ростом температуры, снижая уплотнение и укрепление структуры пограничных слоев безоксидных кристаллических фаз с активным развитием микротрещин в данных слоях [8, 9]. В свою очередь, спекание смесей безоксидных порошков с тугоплавкими порошками металлов (W, Ti, Mo) происходит через твердофазный механизм с уплотнением и укреплением структуры пограничных слоев за счет формирующихся безоксидных, кристаллических соединений различного состава и стехиометрии, минимально вызывая рост частиц спекаемых безоксидных компонентов с увеличением температуры и нагрузки прессования [10–13]. При этом степень уплотнения и укрепления структуры пограничных слоев зависит от структуры (гексагональной или кубической) соответствующего безоксидного соединения металла [10–13]. Безоксидные соединения Ti и Mo с кубической структурой наиболее уплотняют и укрепляют структуру пограничных слоев, в отличие от безоксидных соединений W с гексагональной структурой, вызывающих охрупчивание и образующих микротрещины в структуре пограничных слоев кристаллических фаз данных соединений [10–13].

Цель работы — изучение влияния добавок порошков W и Mo в ходе плазменно-искрового спекания составов с нагрузкой прессования 60 МПа в интервале 1200–1600 °C на фазовый состав, микроструктуру, размеры зерен кристаллических фаз, относительную плотность, линейную усадку, физико-механические свойства и линейную корреляцию модуля упругости и ударной вязкости муллита–ZrB₂–β-SiC–TaC-образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления смеси порошков Al₂O₃ и SiO₂ использовали Al₂O₃ (Aldrich, Belgium, чистота 97,5 %) и SiO₂ (Merck, Germany, чистота 97,5 %). Данные компоненты взвешивали в весовой пропорции (табл. 1), отвечающей стехиометрии муллита, равной 3:2, и перемешивали в планетарной мельнице марки RETSCH PM 400 в течение ~ 10 мин.

Синтез порошков ZrB₂, β-SiC и TaC проводили в плазмохимической установке в вакууме при 1600 °C в течение 1 ч по реакциям:



Порошки ZrB₂, β-SiC, TaC с добавками W и Mo перемешивали в планетарной мельнице марки RETSCH PM 400 в течение ~10 мин до получения двух групп смесей. Весовые пропорции и соотношение компонентов в исходных смесях порошков приведены в табл. 2.

Порошки Al₂O₃ и SiO₂ перемешивали с приготовленными двумя группами смесей порошков ZrB₂/β-SiC/TaC/W и ZrB₂/β-SiC/TaC/Mo в планетарной мельнице RETSCH PM 400 в течение ~ 10 мин для их спекания. Полученные смеси компонентов насыпали в графитовую пресс-форму диаметром 30 мм и спекали плазменно-искровым методом (SPS, Summimoto, model SPS 825. CE, Dr. Sinter, Japan) в вакууме (6 Па), с нагрузкой прессования 60 МПа, с выдержкой 2 мин в диапазоне 1200–1600 °C со скоростью нагрева 100 °C/мин.

Фазовый состав синтезированных порошков и спеченных образцов, а также микроструктуру, относительную плотность $\rho_{\text{отн}}$, линейную усадку Δl , модуль упругости E , твердость по Виккерсу HV , ударную вязкость K_{Ic} определяли методами, описанными в статье [5]. Теоретическая плотность компонентов, г/см³: муллит 3,17, ZrB₂ 6,09,

Таблица 1. Характеристика исходных компонентов

Получаемый порошок	Исходные компоненты	Производитель	Степень чистоты, %
ZrB ₂	ZrO ₂ /B	Merck, Germany/ Aldrich, Belgium	97,5/ 99,5
β-SiC	SiO ₂ /C	Merck, Germany/ Aldrich, Belgium	99,0/ 98,5
TaC _{куб}	TaO ₂ /C	Aldrich, Belgium/ Aldrich, Belgium	99,0/ 98,5
W	W	Merck, Germany	99,0
Mo	Mo	Aldrich, Belgium	99,5

Таблица 2. Пропорции компонентов в исходных смесях*

Состав	Масса компонентов, г, на 100 г смеси		Соотношение 3Al ₂ O ₃ :2SiO ₂ :ZrB ₂ :β-SiC/TaC/W, 3Al ₂ O ₃ :2SiO ₂ :ZrB ₂ :β-SiC/TaC/Mo
	ZrB ₂ /β-SiC/TaC/W	ZrB ₂ /β-SiC/TaC/Mo	
M20ZrB ₂ 40SiC20TaC20W	19,51/14,14/34,07/32,28	–	5,12/7,07/2,93/3,10
M20ZrB ₂ 40SiC20TaC20Mo	–	23,03/16,69/40,22/20,06	4,34/5,99/2,48/4,98

* Масса компонентов (3Al₂O₃/2SiO₂) на 100 г смеси 71,8/28,2 г.

β -SiC 3,16, TaC 14,65, W 19,3, β -W₂C 17,15, β -WC 15,75, β -W₂B 17,17, β -WB 15,85, Mo 10,28, β -Mo₂C 9,18, α -MoC 8,4, β -MoC 8,77, β -Mo₂B 9,31, α -MoB 8,72, β -MoB 10,4, MoB₂ 7,44. Размеры зерен кристаллических фаз образцов определяли с использованием лазерного анализатора размера частиц Analysette 22 NanoTec.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав порошков ZrB₂, β -SiC и TaC (рис. 1), синтезированных плазмохимическим способом, представлен соответственно дифракционными максимумами ZrB₂, β -SiC и TaC_{куб}. При этом заметна наибольшая интенсивность дифракционных максимумов ZrB₂ и TaC_{куб}. Фазовый состав образцов, спеченных из смесей исходных компонентов плазменно-искровым методом в диапазоне 1200–1600 °C, показан на рис. 2, а, б.

Образцы, содержащие добавку W и Mo, характеризуются интенсивной муллитизацией в интервале 1200–1600 °C. Это обусловлено активным структурированием муллита в ходе взаимодействия Al₂O₃ и SiO₂ и формированием его стехиометрического состава. Активно формируется кристаллический β -SiC в твердой фазе с ростом температуры. Одновременно формируются и развиваются двойные твердые растворы (Zr, Ta)B, C и (Ta, Zr)C, B. Кристаллическая фаза (Zr, Ta)B, C активнее формируется до 1400 °C и развивается интенсивнее в диапазоне 1400–1600 °C по сравнению с менее интенсивным образова-

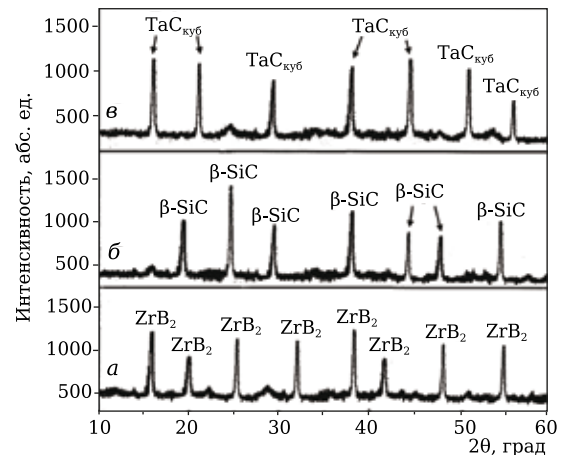


Рис. 1. Фазовый состав порошков ZrB₂ (а), β -SiC (б) и TaC (в), синтезированных плазмохимическим способом при 1600 °C: ZrB₂ — диборид циркония; β -SiC — карбид кремния; TaC_{куб} — кубический карбид тантала

нием и развитием кристаллической фазы (Ta, Zr)C, B в соответствующих температурных интервалах. Это обусловлено меньшим катионным радиусом Ta⁴⁺ в отличие от Zr⁴⁺, Ta⁴⁺ интенсивнее встраивается в менее плотную (гексагональную) структуру ZrB₂ по сравнению с менее активным встраиванием Zr⁴⁺ в плотную (кубическую) структуру TaC. В результате на рентгенограммах образцов наблюдаются более узкие дифракционные максимумы (Zr, Ta)B, C в отличие от расширенных дифракционных максимумов (Ta, Zr)C, B. Это указывает на более полное

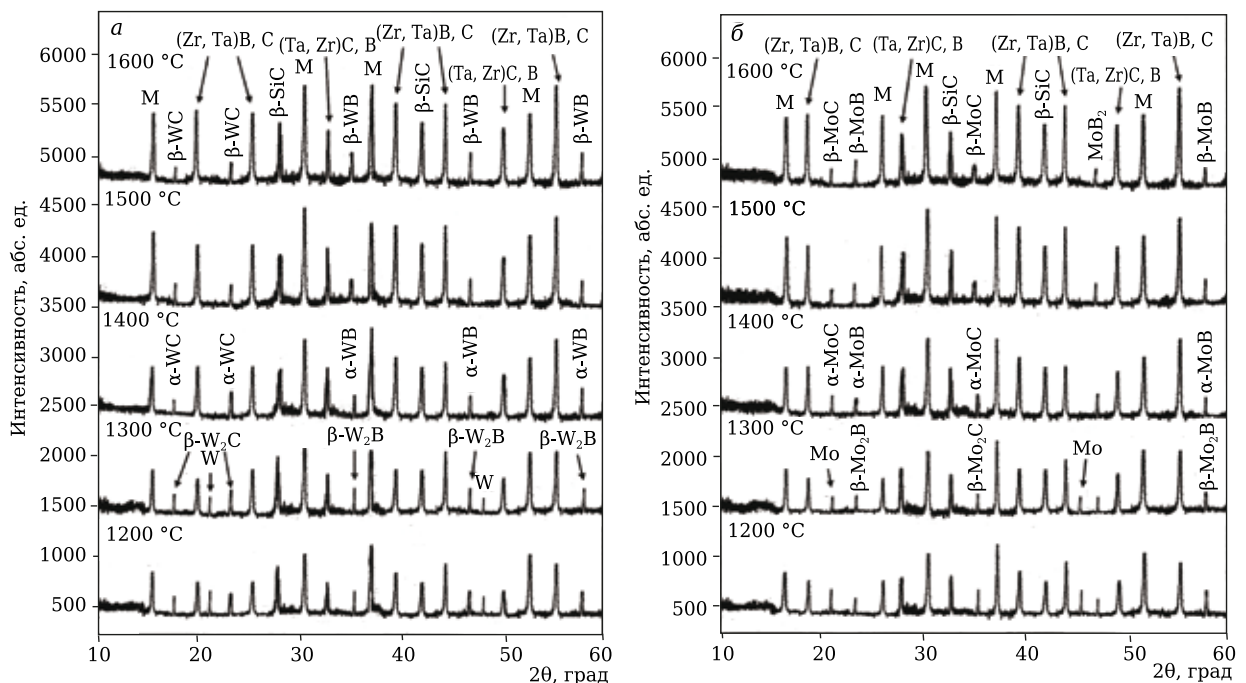


Рис. 2. Фазовый состав спеченных в диапазоне 1200–1600 °C образцов составов M20ZrB₂40SiC20TaC20W (а) и M20ZrB₂40SiC20TaC20Mo (б): М — муллит (3Al₂O₃·2SiO₂); (Zr, Ta)B, C — твердый раствор карбоборида тантала; (Ta, Zr)C, B — твердый раствор борокарбида циркония; β -SiC — карбид кремния; W — вольфрам; Mo — молибден; β -W₂C; α -, β -WC — карбиды вольфрама; β -W₂B, α -, β -WB — бориды вольфрама; β -Mo₂C, α -, β -MoC — карбиды молибдена; β -Mo₂B, α -, β -MoB — бориды молибдена; MoB₂ — диборид молибдена

образование и структурирование кристаллической фазы (Zr, Ta)B, C.

В образце с добавкой W заметны более развитые безоксидные, кристаллические соединения вольфрама, в отличие от менее интенсивных подобных соединений молибдена разных состава и стехиометрии в образце с добавкой Mo в интервале 1200–1600 °C. Это связано с меньшим катионным радиусом вольфрама, способствующим более активному встраиванию катионов W в гексагональную структуру ZrB₂, β-SiC по сравнению с менее интенсивным встраиванием катионов W в кубическую структуру TaC_{куб} и более активной

твердофазной кристаллизацией образующихся безоксидных соединений вольфрама. Однако данные процессы менее развиты при спекании смеси ZrB₂, β-SiC, TaC_{куб} и Mo. Это объясняется большим катионным радиусом Mo. В образцах с добавкой W и Mo до 1400 °C наблюдаются кристаллические фазы нестехиометрического (промежуточного) состава β-W₂C, β-W₂B и β-Mo₂C, β-Mo₂B (см. рис. 2, а, б). Это связано с неполным взаимодействием W и Mo со смесью ZrB₂, β-SiC и TaC_{куб} в каждом из спекаемых составов в диапазоне 1200–1400 °C. В образцах заметны стабильные кристаллические фазы β-WC, β-WB и β-MoC, β-MoB и MoB₂ (см. рис. 2, а, б) благодаря более полному насыщению β-W₂C, β-Mo₂C углеродом, β-W₂B, β-Mo₂B бором, активному фазовому переходу α-WC → β-WC, α-WB → β-WB, α-MoC → β-MoC, α-MoB → β-MoB в ходе более развитых твердофазных реакций между W, Mo и ZrB₂, β-SiC и TaC_{куб} в интервале 1400–1600 °C. При этом замедляется развитие кристаллических фаз β-WC, β-MoC и β-WB, β-MoB, MoB₂ в интервале 1400–1600 °C. Это связано с более активным развитием кристаллических фаз (Zr, Ta)B, C и (Ta, Zr)C, B, в результате менее интенсивно реагируют ZrB₂ и TaC_{куб} с W и Mo. В образцах выше 1400 °C отсутствуют кристаллические фазы W и Mo (см. рис. 2, а, б). Это указывает на полное превращение W и Mo в соответствующие безоксидные, кристаллические соединения в интервале 1400–1600 °C.

В образцах не наблюдается взаимодействия муллита с (Zr, Ta)B, C и (Ta, Zr)C, B, безоксидными компонентами W и Mo и между собой, поскольку отсутствуют продукты распада муллита, продукты окисления (Zr, Ta)B, C и (Ta, Zr)C, B, безоксидных соединений W и Mo, продукты взаимодействия (Zr, Ta)B, C и (Ta, Zr)C, B с безоксидными соединениями W и Mo в интервале 1200–1600 °C (см. рис. 2, а, б).

Микроструктура спеченных плазменно-искровым способом при 1500 °C образцов показана на рис. 3. Микроструктура образца с добавкой W менее равномерно и плотно спекшаяся, кристаллическая, содержит большее количество слабоспекшихся и агломерированных частиц, а также пор по сравнению с более равномерно и плотно спекшейся микроструктурой образца с добавкой Mo. Такое различие обусловлено разным влиянием безоксидных соединений W и Mo, в частности β-WC, β-WB и β-MoC, β-MoB, MoB₂ на спекание составов. Образующиеся кристаллические фазы β-WC и β-WB в ходе твердофазного спекания вызывают рост зерен (Zr, Ta)B, C, (Ta, Zr)C, B, β-WC и β-WB (рис. 4) и формируют широкие пограничные слои на границах контактов спекаемых безоксидных частиц, что коррелирует с микроструктурами границ областей кристаллических фаз (рис. 5, а₄, а₅). В результате замедляется диффузия на границах контактов спекаемых частиц с соот-

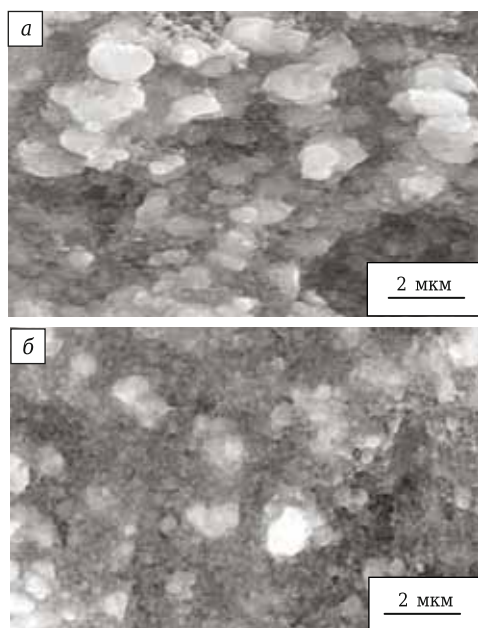


Рис. 3. Микроструктура спеченных при 1500 °C образцов составов M20ZrB₂40SiC20TaC20W (а) и M20ZrB₂40SiC20TaC20Mo (б)

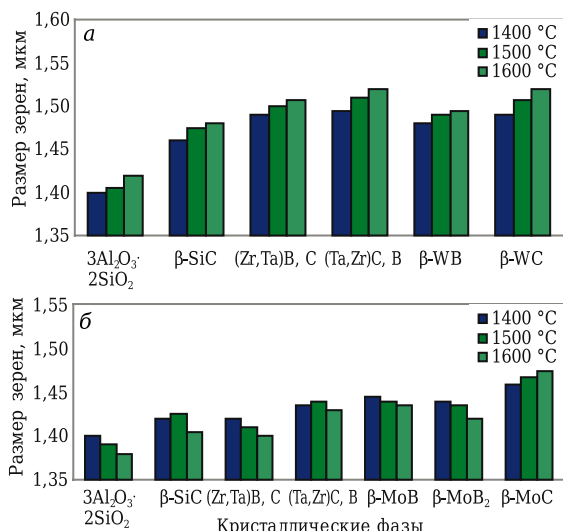


Рис. 4. Размер зерен кристаллических фаз образцов, содержащих добавку W (а) и Mo (б), в интервале 1400–1600 °C

ветствующим заполнением пор. Однако образующиеся кристаллические фазы β -MoC, β -MoB, MoB_2 в ходе твердофазного спекания формируют мелкодисперсный состав зерен (Zr, Ta)B, C, (Ta, Zr)C, B, β -MoC, β -MoB, MoB_2 (см. рис. 4) и относительно узкие пограничные слои на границах контактов спекаемых безоксидных частиц, что коррелирует с микроструктурой границ областей кристаллических фаз (рис. 5, б₄, б₅). Это

способствует равномерной, интенсивной и полной диффузии на пограничных участках спекаемых частиц, стимулирующей однородное и полное заполнение пор.

Размер зерен кристаллических фаз в диапазоне 1400–1600 °C, $\rho_{\text{отн}}$, Δl , микроструктура на границах областей оксидных и безоксидных кристаллических фаз при 1500 °C, физико-механические свойства в интервале 1200–1600 °C

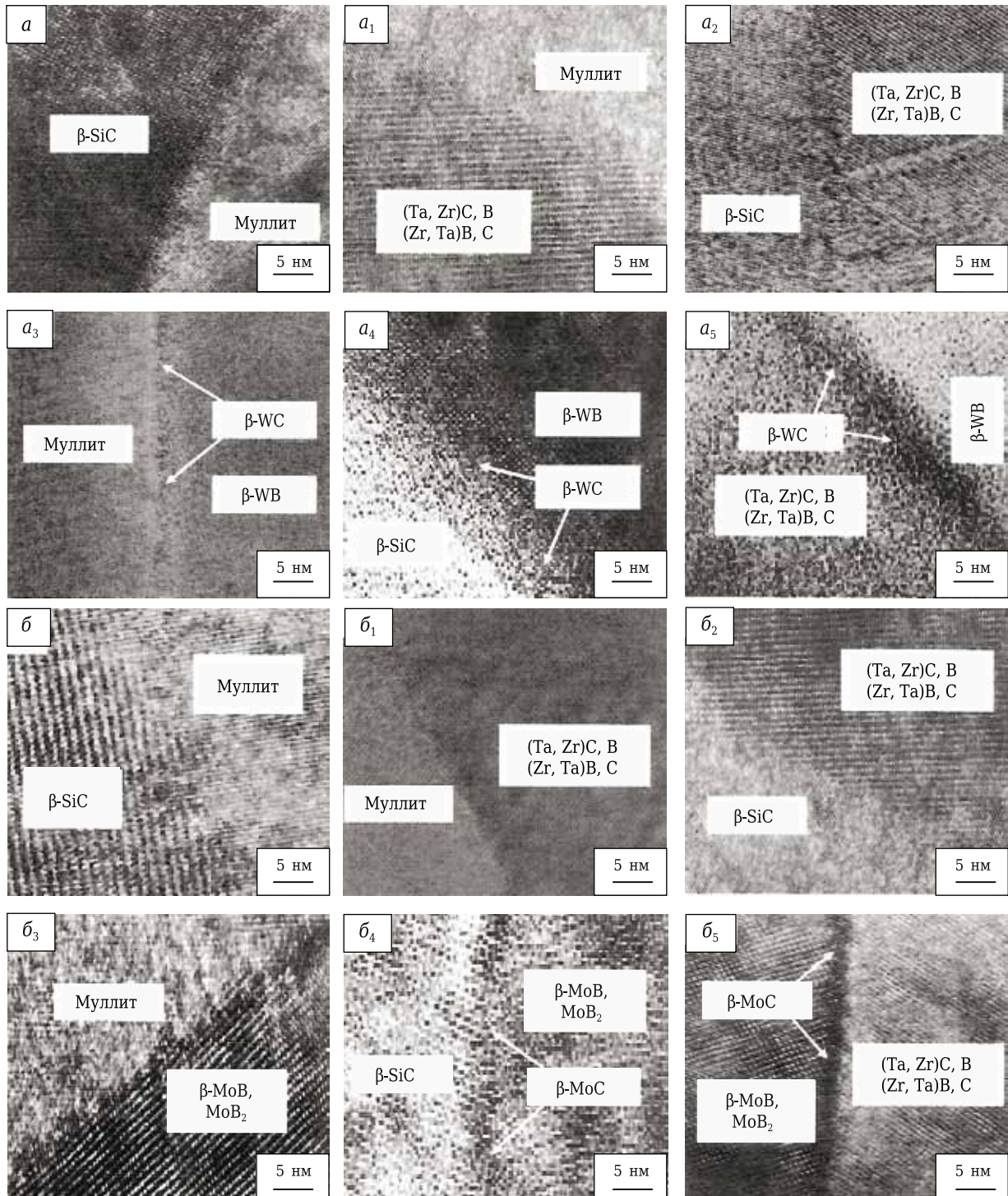


Рис. 5. Микроструктура спеченных при 1500 °C образцов составов $\text{M20ZrB}_2\text{40SiC20TaC20W}$ (а–а₅) и $\text{M20ZrB}_2\text{40SiC20TaC20Mo}$ (б–б₅)

и фото отпечатков вдавливания при 1500 °C образцов с добавкой W и Mo показаны на рис. 4–8.

Состав с добавкой W спекается неоднородно, в частности возрастает в интервалах 1200–1300, 1400–1500 °C и снижается в диапазонах 1300–1400, 1500–1600 °C (рис. 5). Увеличение

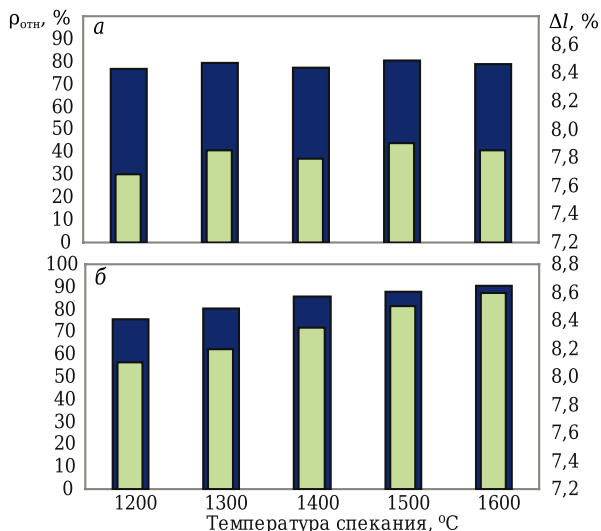


Рис. 6. Изменение $\rho_{\text{отн}}$ (■) и Δl (□) образцов, содержащих добавку W (а) и Mo (б), в интервале 1200–1600 °C

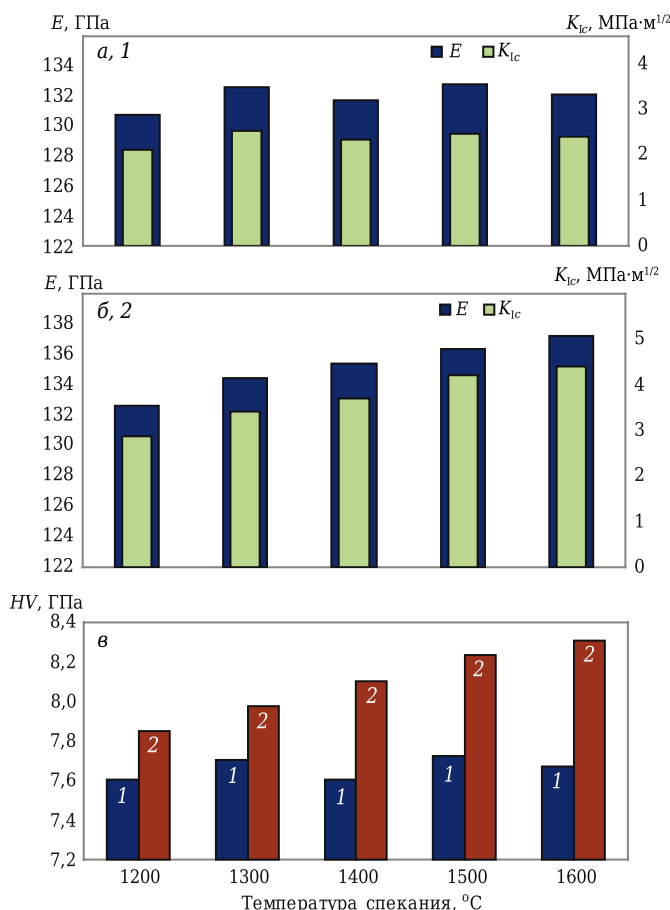


Рис. 7. Изменение E , K_{Ic} (а, б) и HV (в) образцов, содержащих добавку W (1) и Mo (2), в интервале 1200–1600 °C

спекания в интервале 1200–1300 °C объясняется вязким течением муллита, диффузией β -W₂C и β -W₂B в твердой фазе (см. рис. 2, а). В свою очередь, рост спекания в диапазоне 1400–1500 °C обусловлен большей твердофазной кристаллизацией (Zr, Ta)B, C, (Ta, Zr)C, B, β -WB и β -WC (см. рис. 2, а). Одновременно уменьшение спекания данного состава в интервале 1300–1400 °C связано с инициацией роста зерен (Zr, Ta)B, C и (Ta, Zr)C, B, а в диапазоне 1500–1600 °C — увеличивающимся ростом зерен (Zr, Ta)B, C, (Ta, Zr)C, B, β -WB и β -WC (см. рис. 4), замедляющих спекание данных фаз. При этом меньший рост зерен (Zr, Ta)B, C по сравнению с ростом (Ta, Zr)C, B обусловлен более плотной структурой (Zr, Ta)B, C, в которой диффузионные процессы менее активны и меньшим влиянием роста зерен β -WB на увеличение размеров (Zr, Ta)B, C в интервале 1400–1600 °C. Большой рост зерен β -WC вызывает интенсивное увеличение размеров зерен β -SiC и (Ta, Zr)C, B (см. рис. 4). Это связано с хрупкой и менее плотной структурой β -WC, вызывающей активную диффузию β -WC по границам зерен β -SiC и (Ta, Zr)C, B, замедляющей спекание данных фаз. В результате диффузия между зернами SiC и (Ta, Zr)C, B развивается на небольших расстояниях и активнее происходит их укрупнение.

Состав с добавкой Mo спекается в интервале 1200–1600 °C интенсивно и равномерно (рис. 5). Рост спекания до 1400 °C обусловлен вязким течением муллита, твердофазной кристаллизацией β -Mo₂C, β -Mo₂B, (Zr, Ta)B, C и (Ta, Zr)C, B (см. рис. 2, б), а в диапазоне 1400–1600 °C связан с формированием мелкодисперсного состава зерен (Zr, Ta)B, C, (Ta, Zr)C, B, β -MoB, MoB₂ (см. рис. 4) и существенным влиянием уменьшения размеров зерен β -MoB и MoB₂ на снижение размеров зерен β -SiC, (Zr, Ta)B, C и (Ta, Zr)C, B. Однако наблюдается прирост размеров частиц β -MoC (см. рис. 4). Это обусловлено более развитой диффузией в менее плотной структуре β -MoC, чем в плотных структурах β -MoB и MoB₂.

Изменение физико-механических свойств образцов, содержащих добавку W и Mo, обусловлено спеканием соответствующих составов с данными порошками металлов в интервале 1200–1600 °C. Рост упругих свойств образца с добавкой W неоднородный, что соответствующим образом влияет на изменение K_{Ic} и HV образца в интервале 1200–1600 °C. Это обусловлено формированием менее равномерно и плотно спекшейся микроструктуры (см. рис. 3, а), примерно монодисперсным составом зерен (Zr, Ta)B, C, (Ta, Zr)C, B, β -SiC, β -WB и β -WC в диапазоне 1400–1600 °C (см. рис. 4). Как результат, формируются менее уплотненные и укрепленные границы областей оксидно-безоксидной (см. рис. 5, а₃) и безоксидных кристаллических фаз (см. рис. 5, а₄, а₅) с заметным пограничным слоем кристал-

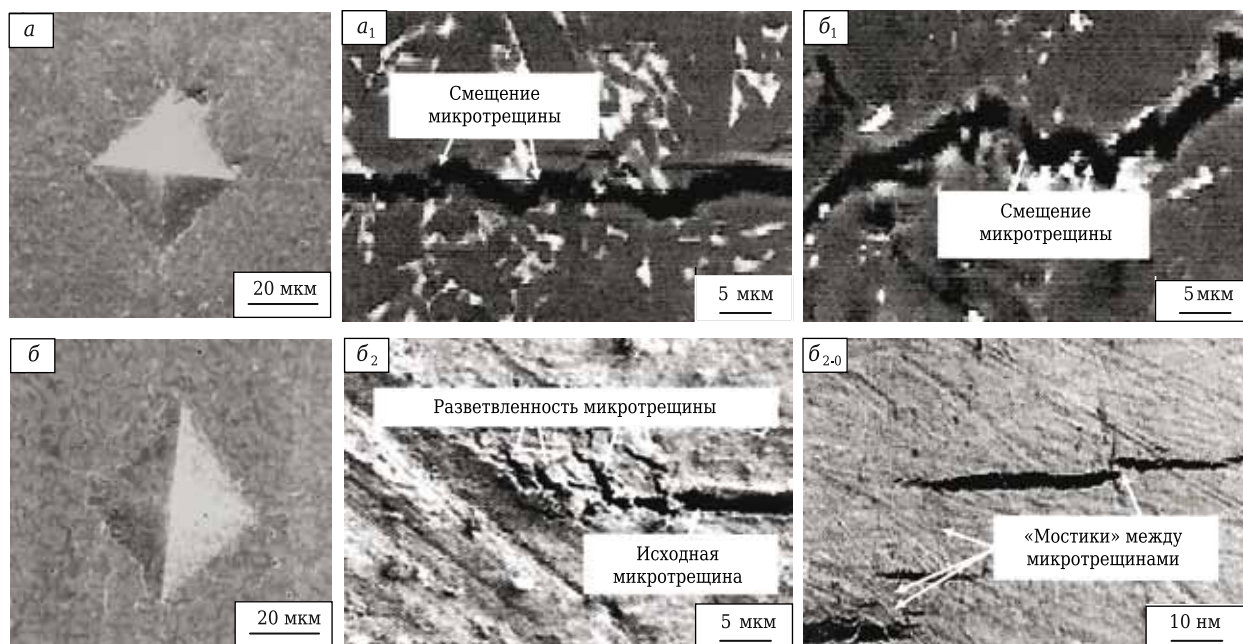


Рис. 8. Фото отпечатков вдавливания образцов составов $M20ZrB_240SiC20TaC20W$ (a – a_1) и $M20ZrB_240SiC20TaC20Mo$ (b – b_{2-0}), спеченных при $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, при измерении HV с указанием траекторий распространения микротрещин в образцах

лического β -WC, толщина которого составляет соответственно 1,1 (см. рис. 5, a_3), 2,6 (см. рис. 5, a_4) и 1,8 нм (см. рис. 5, a_5). Меньшая толщина β -WC объясняется активной диффузией оксидной фазы (муллита) на границе с зернами β -WB, стимулируя равномерное и полное спекание. Большая толщина β -WC обусловлена неравномерной и неполной диффузией, вызванной активным ростом зерен $(Zr, Ta)B$, C, $(Ta, Zr)C$, B, β -SiC и β -WB в твердой фазе (см. рис. 4). В результате снижается стойкость к трещинообразованию данного образца с распространением микротрещин по относительно прямолинейной траектории с незначительными участками смещения микротрещины (см. рис. 8, a , a_1) частично вдоль границ более укрепленных областей муллита – β -WB (см. рис. 5, a_3) и в основном вдоль границ наименее укрепленных областей β -SiC – β -WB, $(Zr, Ta)B$, C – $(Ta, Zr)C$, B – β -WB (см. рис. 5, a_4 , a_5). Кроме того, вблизи отпечатка вдавливания заметны повреждения в виде сколов (см. рис. 8, a). Данные результаты обусловлены соответственно примерно монокристаллическим составом зерен вышеуказанных кристаллических фаз при $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (см. рис. 4) и хрупкостью в пограничном слое кристаллического β -WC, уменьшающих сопротивление образца действию внешней приложенной нагрузки.

Образец с добавкой Mo показывает равномерный плавный рост упругих свойств и, как результат, соответствующее увеличение значений K_{IC} и HV . Это объясняется формированием более равномерно и плотно спекшейся микроструктуры (см. рис. 3, б), полидисперсным составом зе-

рен $(Zr, Ta)B$, C, $(Ta, Zr)C$, B, β -SiC, β -MoB, MoB_2 и β -MoC в интервале 1400 – $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (см. рис. 4). При этом различно уплотняются и укрепляются границы областей кристаллических фаз, в частности более интенсивно муллит – β -SiC, муллит – $(Zr, Ta)B$, C – $(Ta, Zr)C$, B, β -SiC – $(Zr, Ta)B$, C – $(Ta, Zr)C$, B (см. рис. 5, б– b_2) и менее активно муллит – β -MoB – MoB_2 , β -SiC – β -MoB – MoB_2 , $(Zr, Ta)B$, C – $(Ta, Zr)C$, B – β -MoB – MoB_2 (см. рис. 5, б $_3$ –б $_5$) с видимым пограничным слоем кристаллического β -MoC, толщина которого равна соответственно 0,95 (см. рис. 5, б $_4$) и 1,4 нм (см. рис. 5, б $_5$). Данные результаты объясняются значительным влиянием кристаллических фаз β -MoB и MoB_2 на замедление, снижение роста, стимулирование спекания зерен (см. рис. 4, б) и на уменьшение охрупчивающего эффекта менее плотного пограничного слоя кристаллического β -MoC. Как результат, данный образец характеризуется наибольшей трещиностойкостью с небольшим количеством мелких микротрещин, расположенных вблизи и вдоль границы отпечатка вдавливания, распространяющихся ограниченно по извилистой траектории (см. рис. 8, б) вдоль границ менее укрепленных областей β -SiC – β -MoB – MoB_2 и $(Zr, Ta)B$, C – $(Ta, Zr)C$, B – β -MoB – MoB_2 (см. рис. 5, б $_4$, б $_5$). Это связано с механизмами укрепления структуры через смещение и разветвленность микротрещин (см. рис. 8, б $_1$, б $_2$), различно снижающих локализацию, накопление и развитие внутренних напряжений на границах областей безоксидных кристаллических фаз (см. рис. 5, б $_4$, б $_5$) и микротрещина – зерно. При этом структура образца наиболее укрепляется благодаря огра-

нической и на некоторых участках прерывистой разветвленности микротрещины (см. рис. 8, б₂). Это является дополнительным механизмом укрепления структуры — формирование узких и широких мостиков между микротрещинами, расположенными соответственно в поперечном и продольном направлениях относительно распространения микротрещин (см. рис. 8, б₂₋₀), по сравнению со смещением микротрещины, распространяющейся на большие расстояния и характеризующейся сплошностью (см. рис. 8, б₁). Также разветвленность микротрещины (см. рис. 8, б₂) способствует рассеиванию напряжений перед распространяющимися микротрещинами и образующимися мостиками позади микротрещин, возникающих на конце исходной микротрещины. Это определяет ограниченность и прерывистость распространения таких микротрещин.

При сравнении показателей величины R^2 образцов с добавками W и Mo заметно относительно небольшое различие данной величины (с разницей ~ 0,04), которая больше в образце, содержащем добавку Mo (рис. 9). Одновременно отклонение линейных прямых относительно значений E и K_{Ic} образцов с добавкой W и Mo практически одинаково в диапазоне 1200–1600 °C. Однако расположение прямых относительно друг друга различно в интервале 1200–1600 °C.

Корреляция значений свойств образца с добавкой W относительно линейной прямой идентичная при 1200, 1400 и 1600 °C в отличие от меньшей корреляции значений свойств образца относительно линейной прямой при 1300 и 1500 °C. При 1300 °C это объясняется слабо укрепленной структурой образца, содержащего хрупкие кристаллические фазы β -W₂B, β -W₂C (см. рис. 2, а), а при 1500 °C — менее равномерно и плотно спекшейся, более агломерированной и пористой микроструктурой (см. рис. 3, а), примерно монодисперсным составом зерен β -SiC, (Zr, Ta)B, C, (Ta, Zr)C, B, β -WB в диапазоне 1400–1600 °C (см. рис. 4), менее укрепленными границами областей оксидно-безоксидных и безоксидных кристаллических фаз с узким и широким пограничным слоем кристаллического β -WC (см. рис. 6,

a_3 – a_5), относительно прямолинейной, с множеством участков, слабо извилистой траекторией распространения микротрещин (см. рис. 8, а, а₁).

Схожее нарушение корреляции значений свойств относительно линейной прямой наблюдается в образце с добавкой Mo в интервале 1400–1500 °C. Меньшая корреляция значений свойств относительно линейной прямой при 1400 и 1500 °C объясняется небольшим ростом зерен β -SiC и (Ta, Zr)C, B и β -MoC (см. рис. 4), малозаметными границами областей оксидно-безоксидных, безоксидных кристаллических фаз и узким пограничным слоем кристаллического β -MoC (см. рис. 5, б–б₅). При этом корреляция значений свойств образца с добавкой Mo относительно линейной прямой существенно не влияет на показатель величины R^2 , а значит, упругие свойства и ударную вязкость в отличие от большего влияния корреляции значений свойств образца с добавкой W относительно линейной прямой на показатель величины R^2 и физико-механические свойства (см. рис. 7). Это объясняется полидисперсным составом зерен кристаллических фаз (см. рис. 4), извилистой траекторией распространения и разветвленностью большего количества микротрещин (см. рис. 8, б–б₂), что в целом компенсирует вышеуказанные побочные процессы и укрепляет структуру образца с добавкой Mo. В данном образце наблюдается более точное корреляционное расположение значений свойств относительно линейной прямой в интервале 1200–1600 °C.

В то же время более точная корреляция значений свойств образцов с добавкой W и Mo относительно линейных прямых в интервале 1200–1400 °C соответственно объясняется меньшим влиянием и инициацией развития вышеуказанных процессов в ходе спекания данных составов. Однако большая корреляция значений свойств данных образцов относительно линейных прямых при 1600 °C по сравнению с 1500 °C обусловлена наибольшим развитием кристаллических фаз (Zr, Ta)B, C и (Ta, Zr)C, B (см. рис. 2, а, б), более полидисперсным составом зерен кристаллических фаз при максимальной температуре (см. рис. 4), эффективнее укрепляющих структуру материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано влияние добавок порошков W и Mo в ходе плазменно-искрового спекания составов при нагрузке прессования 60 МПа в интервале 1200–1600 °C на фазовый состав, микроструктуру, размеры зерен кристаллических фаз, относительную плотность, линейную усадку, физико-механические свойства и линейную корреляцию модуля упругости и ударной вязкости муллит – ZrB₂ – β -SiC – TaC образцов. Синтезированные порошки ZrB₂, β -SiC и TaC характеризуются

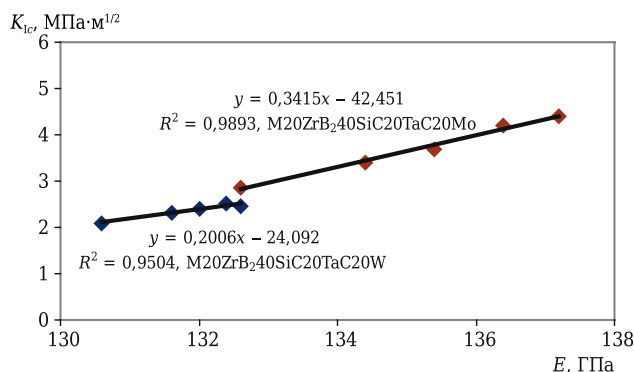


Рис. 9. Линейная корреляция E и K_{Ic} образцов в интервале 1200–1600 °C

ются соответственно интенсивной кристаллизацией ZrB_2 , β -SiC и $TaC_{\text{куб}}$.

Спеченные образцы с добавками порошков W и Mo показывают интенсивную муллитизацию, активную кристаллизацию β -SiC, (Zr, Ta)B, C по сравнению с меньшей кристаллизацией (Ta, Zr)C, B в интервале 1200–1600 °C. Одновременно образец с добавкой W показывает более интенсивное развитие кристаллических фаз β -WC и β -WB по сравнению с меньшей кристаллизацией β -MoC и β -MoB, MoB_2 в образце, содержащем добавку Mo, в диапазоне 1400–1600 °C. Микроструктура образца с добавкой Mo при 1500 °C более равномерно и плотно спекшаяся,

кристаллическая, содержит меньшее количество пор и слабоспекшихся участков, более укреплена на границах областей окисно-безоксидных и безоксидных кристаллических фаз. Такой образец характеризуется полидисперсным составом зерен кристаллических фаз в диапазоне 1400–1600 °C. Как результат, образец с добавкой Mo показывает равномерный рост $\rho_{\text{отн}}$ и Δl , физико-механических свойств с большими их значениями, большую стойкость к трещинообразованию с распространением микротрещин по извилистой траектории, а также большую линейную корреляцию E и K_{Ic} в интервале 1200–1600 °C.

Библиографический список

1. **Hotta, M.** Spark plasma sintering of TiN – cubic BN composites / M. Hotta, T. Goto // J. Ceram. Soc. Jap. — 2010. — Vol. 118, № 2. — P. 137–140.
2. **Silvestroni, L.** Densification of ZrB_2 - $TaSi_2$ and HfB_2 - $TaSi_2$ ultra-high temperature ceramic composites / L. Silvestroni, S. Diletta // J. Am. Ceram. Soc. — 2011. — Vol. 94, № 6. — P. 1920–1930.
3. **Chunfeng, H.** Microstructure and properties of ZrB_2 -SiC composites prepared by spark plasma sintering using $TaSi_2$ as sintering additive / H. Chunfeng, S. Yoshio, T. Hidehiko // J. Eur. Ceram. Soc. — 2010. — Vol. 30, № 4. — P. 2625–2631.
4. **Liu, X.** Effect of B_4C on the mechanical properties and microstructure of ZrB_2 -SiC based ceramics / X. Liu, Q. Xu, S. Zhu // Adv. Mat. Res. — 2010. — Vol. 105/106, № 2. — P. 218–221.
5. **Hmelov, A. V.** Preparation of mullite-TiC-TiN materials by a plasma spark method and their properties / A. V. Hmelov // Refrac. Indust. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 4. — P. 418–425.
6. **Хмелёв, А. В.** Получение муллит-TiC-TiN-материалов плазменно-искровым способом и их свойства / А. В. Хмелёв // Новые огнеупоры. — 2017. — № 8. — С. 22–30.
7. **Zhang, X.** Effect of Y_2O_3 on microstructure and mechanical properties of ZrB_2 -SiC / X. Zhang, X. Li, J. Han, W. Han // J. All. Comp. — 2008. — Vol. 465, № 1/2. — P. 506–511.
8. **Zhang, X.** Microstructure and mechanical properties of ZrB_2 -based composites reinforced and toughened by zirconia / X. Zhang, W. Li, C. Hong, W. Han // Inter. J. Appl. Ceram. Techn. — 2008. — Vol. 5, № 5. — P. 499–504.
9. **Zhang, J.** Spark plasma sintering and characterization of WC-Co-c-BN composites / J. Zhang, R. Tu, T. Goto // Eng. Mat. — 2014. — Vol. 616, № 4. — P. 194–198.
10. **Ren, X.** Spark plasma sintered WC-Ni carbides with various contents of ZrC nanopowder / X. Ren, Z. Peng, Y. Peng, C. Wang // Eng. Mat. — 2014. — Vol. 591, № 3. — P. 75–78.
11. **Sugiyama, S.** Preparation of WC-WB-W₂B composites from B_4C -W-WC powders and their mechanical properties / S. Sugiyama, H. Taimatsu // Mat. Trans. — 2002. — Vol. 43, № 5. — P. 1197–1201.
12. **Anupam, P.** Development of ZrB_2 -SiC-Ti by multi stage spark plasma sintering at 1600 °C / P. Anupam, M. Ragini, K. Nagarajan // J. Ceram. Soc. Jap. — 2016. — Vol. 124, № 4. — P. 393–402.
13. **Jianxin, D.** Microstructure and mechanical properties of hot-pressed B_4C /TiC/Mo ceramic composites / D. Jianxin, S. Junlong // Ceram. Int. — 2009. — Vol. 35, № 2. — P. 771–778.
14. **Vedant, R.** Development of ZrB_2 - B_4C -Mo ceramic matrix composite for high temperature applications / R. Vedant // A thesis submitted to National Institute of Technology Rourkela. — 2014. — P. 1–61. ■

Получено 16.12.19

© А. В. Хмелёв, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



IFEX 2020

16-я Международная выставка литейных технологий, оборудования, материалов и услуг

28 февраля – 1 марта 2020 г.

г. Ченнай, Индия

www.ifexindia.com