

Д. т. н. А. В. Хмелёв (✉)

Рижский технический университет, Институт силикатных материалов, г. Рига, Латвия

УДК 666.762.14+666.762.52]:66.046.44

РАЗРАБОТКА ПЛОТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВОМ СПЕКАНИЕМ ОКСИДНО-БЕЗОКСИДНЫХ КОМПОНЕНТОВ С РАЗНЫМИ СМЕСЯМИ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ

Показано влияние добавки порошков Zr и Mo, Zr и Ta на фазовый состав, микроструктуру, размеры зерен кристаллических фаз, относительную плотность, линейную усадку, физико-механические свойства и линейную корреляцию модуля упругости и ударной вязкости муллит- β -SiAlON-*c*-BN образцов в ходе их плазменно-искрового спекания при нагрузке прессования 60 МПа в интервале 1200–1600 °С. Синтезированные порошки β -SiAlON и *c*-BN характеризуются интенсивной кристаллизацией β -SiAlON и *c*-BN соответственно. Спеченные образцы со смесью Zr и Mo, Zr и Ta показывают интенсивную муллитизацию, активный прирост β -SiAlON и менее интенсивное развитие *c*-BN в интервале 1200–1600 °С. В образце с добавкой Zr и Mo заметно активное развитие кристаллических фаз β -Mo,Zr, Mo и Mo₂Zr, а в образце с добавкой Zr и Ta наблюдается интенсивный прирост кристаллических фаз β -Ta, Zr, α -Zr, Ta, α -Ta, Ta₃Zr и Ta₃Zr₂ с ростом температуры. Смесью Zr и Mo стимулируется формирование более равномерной и плотно спекшейся микроструктуры керамической фазы, округлой формы частиц металлического Mo, β -Mo,Zr, более укрепленных границ областей керамической – металлической, металлических фаз и способствует снижению размеров зерен кристаллических фаз в диапазоне 1400–1600 °С. Состав с добавкой Zr и Mo спекается более равномерно и плавно, соответствующий образец показывает лучшие значения физико-механических свойств, трещиностойкость с незначительным количеством микротрещин, а также большую линейную корреляцию модуля упругости и ударной вязкости в интервале 1200–1600 °С.

Ключевые слова: муллит- β -SiAlON-*c*-BN-Zr-Mo, муллит- β -SiAlON-*c*-BN-Zr-Ta, твердые растворы в металлических фазах, плазменно-искровое спекание, свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема хрупкости границ областей оксидно-безоксидных кристаллических фаз различных твердых и ударостойких керамических материалов широко распространена, важна для изучения механизмов и интенсивности спекания разнородных порошков, формирования фазового состава, микроструктуры, свойств в пограничных слоях и, как результат, разработки новых видов данных материалов [1–4]. Причина указанной проблемы — неравномерная диффузия на границах спекаемых частиц разнородных керамических компонентов, связанная с различием коэффициентов диффузии в спекаемых порошках с ростом температуры и нагрузки прессования [3, 4]. В результате в пограничных слоях областей кристаллических фаз образуются

участки дислокаций, вызывающие микротрещины разной траектории и длины, уменьшаются упругие свойства и повышается хрупкость, что снижает уплотнение и укрепление пограничных структур разнородных керамических частиц материалов [3, 4].

Для решения данных проблем применяются разные методы, например добавление в спекаемые плазменно-искровым способом смеси оксидного и безоксидного порошков сиалона [5], оксидных компонентов, в частности Y₂O₃ и Dy₂O₃, формирующих с оксидным и безоксидным порошками легкоплавкие эвтектики и твердые растворы [6, 7], кубического ZrO₂ [8], твердого раствора TiC-ZrC [9]. Данные добавки по-разному стимулируют диффузию оксидного и безоксидного компонентов на границах разнородных спекаемых частиц в жидкой и твердой фазах [5–9]. Указанные методы не всегда применимы на практике в силу особенностей и побочных процессов используемых добавок, влияющих на интенсивность и равномерность спекания смесей оксидного и безоксидного порошков, уплотнение и укрепление пограничной



А. В. Хмелёв

E-mail: aleksejs.hmelov44@gmail.com

структуры областей кристаллических фаз, значения физико-механических свойств материалов [5–9].

В то же время активно применяется метод, в ходе которого в спекаемые смеси безоксидных компонентов добавляют смеси порошков металлов, например Ni и Co, Ni и Mo [10–13]. Главной его особенностью является формирование твердых растворов металлических фаз и интерметаллических соединений в расплаве Ni и/или Co [10–13]. В ходе данного процесса исключается превращение порошков металлов в безоксидные компоненты [10–13] в отличие от спекаемых смесей безоксидных компонентов и порошка металла, где образующийся из порошка металла безоксидный компонент в зависимости от его свойств разрыхляет, разрушает или уплотняет, укрепляет пограничные структуры областей кристаллических фаз, а в результате по-разному влияет на соотношение хрупких и упругих свойств, значения модуля упругости, твердости и ударной вязкости материалов [14, 15]. Спекание смесей безоксидных компонентов со смесями порошков Ni и Co, Ni и Mo регулирует соотношение форм, размеров, спекаемость частиц твердых растворов керамической, металлической фаз и интерметаллических соединений, соотношение хрупкости/уплотнения и укрепления, трещиностойкость пограничных слоев областей керамической и металлической фаз [10–13].

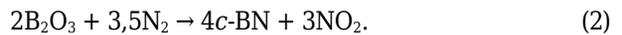
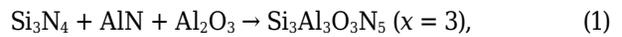
Цель работы — изучение влияния добавки порошков Zr и Mo, Zr и Ta на фазовый состав, микроструктуру, размеры зерен кристаллических фаз, относительную плотность, линейную усадку, физико-механические свойства и линейную корреляцию модуля упругости и ударной вязкости муллит-β-SiAlON-c-BN-образцов в ходе их плазменно-искрового спекания с нагрузкой прессования 60 МПа в интервале 1200–1600 °С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления смеси порошков Al₂O₃ и SiO₂ использовали Al₂O₃ (Aldrich, Belgium, чисто-

та 97,5 %) и SiO₂ (Merck, Germany, чистота 97,5 %). Данные компоненты взвешивали в весовой пропорции, отвечающей стехиометрии муллита, равной 3:2, и перемешивали в планетарной мельнице (RETSCH PM 400) около 10 мин. Синтез порошков β-SiAlON и c-BN проводили в плазмохимической установке в вакууме при 1600 °С в течение 1 ч с использованием исходных компонентов (табл. 1).

Синтез β-SiAlON и c-BN проводили по реакциям:



Порошки β-SiAlON и c-BN со смесью добавок Zr и Mo, Zr и Ta перемешивали в весовых пропорциях (табл. 2) в планетарной мельнице (RETSCH PM 400) в течение примерно 10 мин с получением двух различных групп однородных смесей (см. табл. 2).

Полученную смесь порошков Al₂O₃ и SiO₂ перемешивали с двумя приготовленными группами смесей порошков β-SiAlON/c-BN/Zr/Mo и β-SiAlON/c-BN/Zr/Ta в планетарной мельнице (RETSCH PM 400) в течение примерно 10 мин.

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 и выдержкой 2 мин в диапазоне 1200–1600 °С со скоростью нагрева 100 °С/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_{1c} определяли методами, описанными в статье [4]. Теоретическая плотность компонентов, г/см³: муллит 3,17, β-Si₃Al₃O₃N₅ 3,09, c-BN 3,49, h-BN 2,1, α-Mo,Zr 2,46, β-Mo,Zr 3,52, α-Ta,Zr 6,52, β-Ta,Zr 7,68, β-Zr,Ta 2,95, α-Zr,Ta 4,0, Mo 10,28, Ta 16,69, Mo₂Zr 3,89, Ta₃Zr 3,97, Ta₃Zr₂ 4,34.

Таблица 1. Характеристика исходных компонентов

Получаемый порошок	Исходные компоненты	Производитель	Степень чистоты, %
β-SiAlON	Si ₃ N ₄ /AlN/Al ₂ O ₃	Merck, Germany/Aldrich, Belgium	97,5/99,5/98,5
c-BN	B ₂ O ₃ /N ₂	Merck, Germany/Aldrich, Belgium	99,5/98,5
Zr	Zr	Aldrich, Belgium	99,0
Mo	Mo	Merck, Germany	99,5
Ta	Ta	Aldrich, Belgium	99,5

Таблица 2. Пропорции компонентов в исходных смесях порошков*

Показатели	M30SiAlON10BN30Zr30Mo	M30SiAlON10BN30Zr30Ta
Масса компонентов 30 мол. % β-Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ / 10 мол. % c-BN / 30 мол. % Zr / 30 мол. % Mo	59,06 / 1,67 / 18,98/20,29	–
Масса компонентов 30 мол. % β-Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ / 10 мол. % c-BN / 30 мол. % Zr / 30 мол. % Ta	–	50,22/1,42/16,14/32,22
Соотношение 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ /β-Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ /c-BN/Zr/Mo, 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ /β-Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ /c-BN/Zr/Ta	1,69/59,88/5,26/4,92	1,99/70,42/6,19/3,10

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав синтезированных порошков сиалона и *c*-BN (рис. 1) представлен в основном интенсивными дифракционными максимумами β -SiAlON с незначительным количеством непрореагировавшего AlN и интенсивными дифракционными максимумами *c*-BN.

Фазовый состав образцов, спеченных плазменно-искровым методом в диапазоне 1200–1600 °С, показан на рис. 2.

Образцы со смесью Zr и Mo, Zr и Ta характеризуются интенсивной муллитизацией в интервале 1200–1600 °С. Это обусловлено активным структурированием муллита в ходе взаимодействия Al_2O_3 и SiO_2 и формированием его стехиометрического состава. Также наблюдается развитие β -SiAlON, примерно равное увеличению муллита в диапазоне 1200–1600 °С. Это связано со структурированием сиалона через вязкое течение данного компонента. Однако развитие *c*-BN менее интенсивное по сравнению с приростом муллита и β -SiAlON в интервале 1200–1600 °С. Это обусловлено плотной (кубической) структурой данного компонента с выраженными в *c*-BN ковалентными связями, развитой диффузией и структурированием *c*-BN в твердой фазе. В образцах заметно относительно активное формирование *h*-BN и связанное с этим снижение интенсивности дифракционных максимумов *c*-BN в интервале 1400–1600 °С. Это связано с частичной фазовой трансформацией *c*-BN → *h*-BN. При этом взаимодействия β -SiAlON с *c*-BN и *h*-BN не наблюдаются. На это указывает отсутствие дополнительных дифракционных максимумов в интервале 1200–1600 °С.

В образце M30SiAlON10BN30Zr30Mo наблюдается развитие кристаллических α -, β -Mo₂Zr, молибдена и Mo₂Zr фаз в интервале 1200–1600 °С. При 1200 °С в основном формируются малоинтенсивные дифракционные максимумы менее плотной структуры α -Mo, Zr и кристаллического Mo. Это связано с низкой растворимостью Zr в Mo и слабой кристаллизацией Mo в твердой

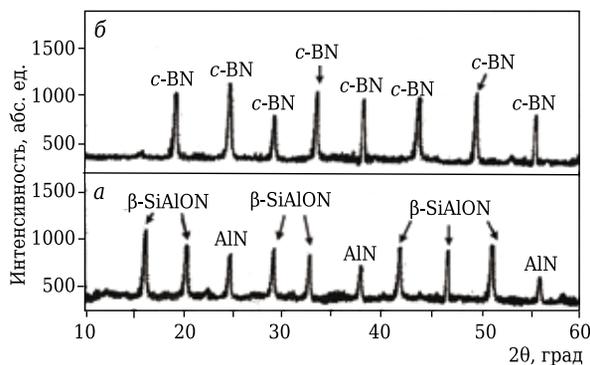


Рис. 1. Фазовый состав порошков β -SiAlON (а) и *c*-BN (б), синтезированных плазмохимическим способом при 1600 °С: β -SiAlON — сиалон, AlN — нитрид алюминия, *c*-BN — кубический нитрид бора

фазе. В образце заметна фазовая трансформация, в ходе которой менее плотная кристаллическая структура α -Mo₂Zr перестраивается в более плотную кристаллическую структуру β -Mo₂Zr в твердой фазе благодаря возрастанию растворения Zr в α -Mo, Zr и Mo до 1400 °С. Одновременно образуется кристаллическая фаза Mo₂Zr

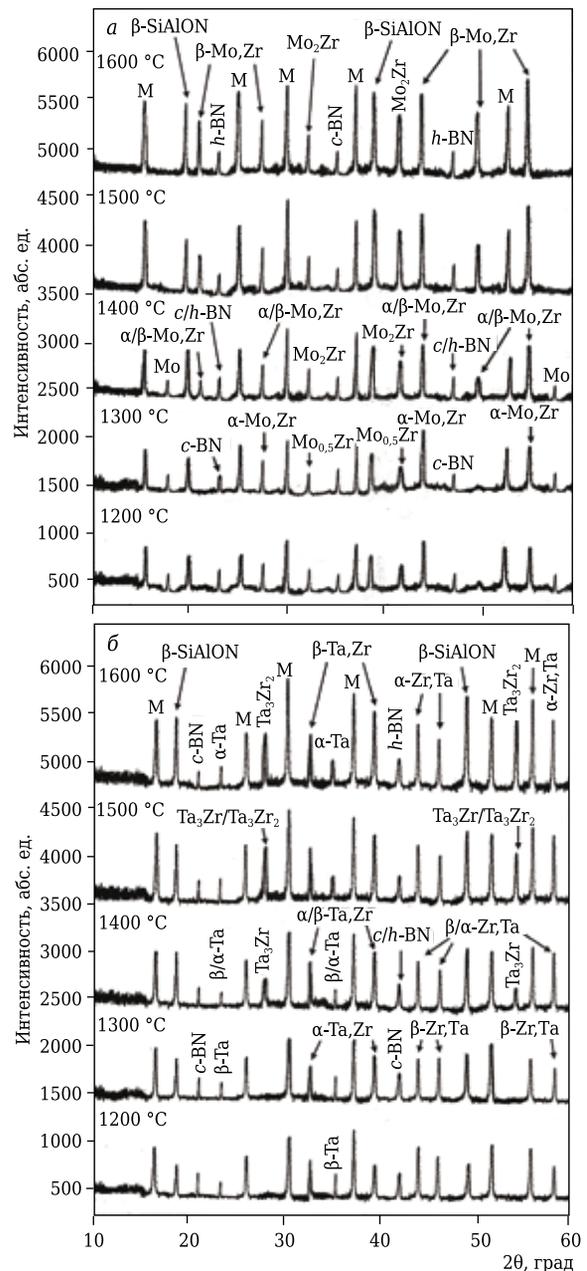


Рис. 2. Фазовый состав образцов M30SiAlON10BN30Zr30Mo (а) и M30SiAlON10BN30Zr30Ta (б), спеченных в интервале 1200–1600 °С: М — муллит ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$); *h*-BN — гексагональный нитрид бора; α -Mo₂Zr, α -Ta, Zr — твердый раствор гексагонального циркония; β -Mo₂Zr, β -Ta, Zr — твердый раствор кубического циркония; α -Zr, Ta — твердый раствор кубического тантала; β -Zr, Ta — твердый раствор тетрагонального тантала; Mo — молибден; α -Ta — кубический тантал; β -Ta — тетрагональный тантал; Mo_{0.5}Zr — молибден цирконий; Mo₂Zr — димолибден цирконий; Ta₃Zr₂ — тритантал цирконий; Ta₃Zr₂ — тритантал дицирконий

через растворение промежуточной фазы $Mo_{0,5}Zr$ и кристаллического Mo в $\alpha-Mo,Zr$ в диапазоне 1200–1300 °С со структурированием Mo_2Zr при 1400 °С. Определенное количество $\beta-Mo,Zr$ при 1400 °С формируется через твердофазную реакцию $\alpha-Mo,Zr$ и Mo_2Zr в интервале 1200–1400 °С. На это указывает образование дифракционных максимумов $\alpha/\beta-Mo,Zr$ малой интенсивности при 2θ , равном 20,7 и 49,5°, а также небольшой их прирост при 2θ , равном 27,5, 44,6 и 54,6° при 1400 °С. Указанные процессы соответствуют температурной области эвтектики в двухфазовой системе равновесия диаграммы $Mo-Zr$ [16]. Более интенсивный прирост кристаллических $\beta-Mo,Zr$ и Mo_2Zr фаз наблюдается в интервале 1500–1600 °С. Это объясняется возрастающим жидкофазным растворением соответственно Zr и Mo в $\beta-Mo,Zr$ с активным структурированием кристаллических фаз $\beta-Mo,Zr$ и Mo_2Zr . Прирост кристаллической фазы $\beta-Mo,Zr$ объясняется также взаимодействием Mo_2Zr и жидкой фазы.

В образце со смесью Zr и Mo выше 1400 °С отсутствует кристаллическая фаза Mo (см. рис. 2, а). Это указывает на полное превращение Mo в кристаллические фазы $\beta-Mo,Zr$ и Mo_2Zr в интервале 1400–1600 °С (см. рис. 2, а). Указанные механизмы формирования кристаллических $\beta-Mo,Zr$ и Mo_2Zr фаз соответствуют температурной области эвтектики в интервалах 1543–1603 и 1583–1607 °С в двухфазовой системе равновесия диаграммы $Mo-Zr$ [16].

В образце $M30SiAlON10BN30Zr30Ta$ наблюдается развитие кристаллических фаз $\alpha-, \beta-Ta,Zr, \beta-, \alpha-Zr,Ta$ и $\beta-, \alpha-Ta$ в интервале 1200–1600 °С. При 1200 °С развитие менее плотных структур кристаллических фаз $\alpha-Ta,Zr, \beta-Zr,Ta$ и $\beta-Ta$ незначительное. Это объясняется ограниченной растворимостью Zr в $\beta-Ta, \beta-Ta$ в Zr и слабой кристаллизацией $\beta-Ta$ в твердой фазе. В образце со смесью Zr и Ta заметна фазовая трансформация, при которой менее плотные кристаллические структуры $\alpha-Ta,Zr, \beta-Zr,Ta$

и $\beta-Ta$ перестраиваются в более плотные $\beta-Ta,Zr, \alpha-Zr,Ta$ и $\alpha-Ta$ в твердой фазе благодаря трансформациям в кристаллических структурах Zr и Ta [17] и возрастанию растворения Zr в $\alpha-Ta,Zr, \beta-Ta$ в $\beta-Zr,Ta$ до 1400 °С при 60 МПа. В образце наиболее интенсивное развитие фаз $\beta-Ta, Zr, \alpha-Zr, Ta$ и $\alpha-Ta$ заметно в интервале 1500–1600 °С благодаря возрастающему растворению Zr в $\beta-Ta,Zr$ и $\alpha-Ta$ в $\alpha-Zr,Ta$ соответственно. Также активно кристаллизуются фазы Ta_3Zr и Ta_3Zr_2 в диапазоне 1400–1600 °С. Взаимодействие кристаллических фаз Ta_3Zr, Ta_3Zr_2 и жидкой фазы способствует активному развитию кристаллических фаз $\beta-Ta,Zr$ и $\alpha-Zr,Ta$. При этом Ta_3Zr формируется при 1400 °С и развивается до 1500 °С, а Ta_3Zr_2 образуется при 1500 °С и развивается до 1600 °С. Кристаллическая фаза Ta_3Zr образуется через жидкофазное растворение Zr и $\beta/\alpha-Ta$ соответственно в $\alpha/\beta-Ta,Zr$ и $\beta/\alpha-Zr,Ta$, а Ta_3Zr_2 формируется через жидкофазное растворение Ta_3Zr в $\beta-Ta,Zr, \alpha-Zr,Ta$ с рекристаллизацией Ta_3Zr_2 . Это соответствует температурной области эвтектики в двухфазовой системе равновесия диаграммы $Ta-Zr$ [17]. При этом заметно схожее развитие дифракционных максимумов кристаллических Mo, Mo_2Zr и $\alpha-Ta, Ta_3Zr, Ta_3Zr_2$ в интервале 1200–1600 °С. Это обусловлено примерно равным структурированием данных компонентов благодаря плотным структурам $Mo, \alpha-Ta$ и интерметаллических соедине-

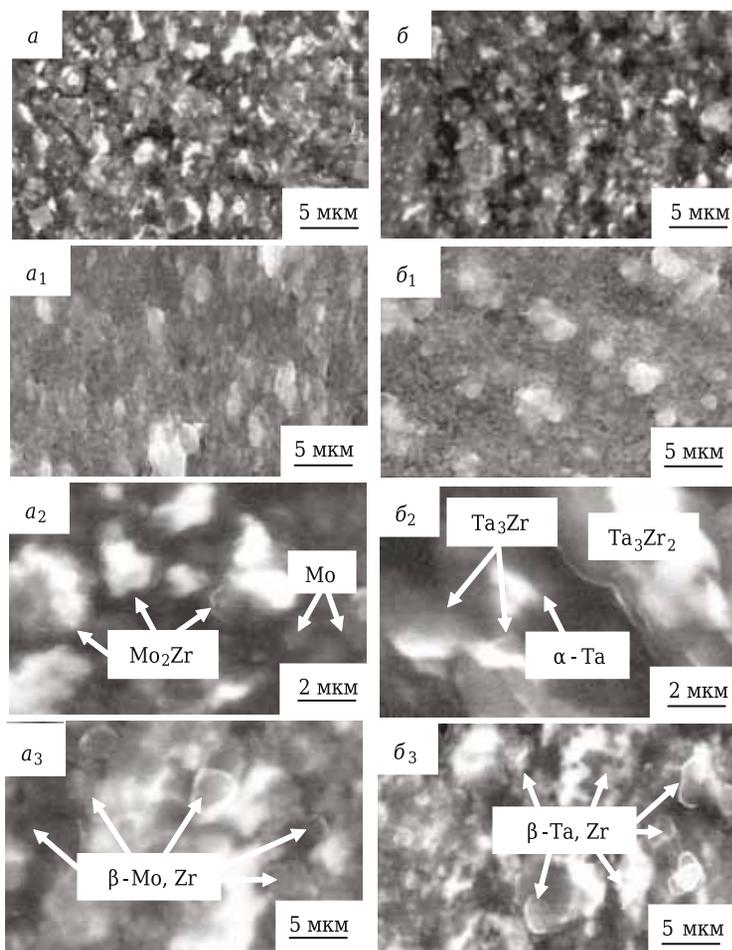


Рис. 3. Микроструктура образцов $M30SiAlON10BN30Zr30Mo$ (а — общий вид; a_1 — керамическая фаза; a_2 — металлическая фаза с содержанием кристаллического Mo и интерметаллического соединения Mo_2Zr ; a_3 — твердый раствор $\beta-Mo,Zr$) и $M30SiAlON10BN30Zr30Ta$ (б — общий вид; b_1 — керамическая фаза; b_2 — металлическая фаза с содержанием кристаллического $\alpha-Ta$ и интерметаллических соединений Ta_3Zr, Ta_3Zr_2 ; b_3 — твердый раствор $\beta-Ta,Zr$), спеченных при 1500 °С

ний. Одновременно не наблюдаются взаимодействия муллита, β -SiAlON и *c*-BN, со смесями Zr и Mo, Zr и Ta, интерметаллическими соединениями, так как отсутствуют продукты распада муллита, сиалона и продукты окисления *c*-BN, смесей порошков металлов и интерметаллических соединений в интервале 1200–1600 °С.

Микроструктура спеченных плазменно-искровым способом при 1500 °С образцов показана на рис. 3. Микроструктура образца M30SiAlON10BN30Zr30Mo (см. рис. 3, а) более равномерно и плотно спекшаяся с незначительным содержанием слабоспекшихся участков и пор небольших размеров по сравнению с микроструктурой образца M30SiAlON10BN30Zr30Ta (см. рис. 3, б). Это объясняется разным влиянием диффузионных процессов в металлических фазах смесей порошков металлов Mo и Zr, Zr и Ta на спекание основных компонентов. В то же время в образцах наблюдаются равномерно и плотно спекшиеся микроструктуры керамической фазы с почти полным отсутствием пор, содержащие различное количество агломерированных частиц (см. рис. 3, а₁, б₁). Это обусловлено равномерным спеканием составов через вязкое течение сиалона и наиболее полным твердофазным спеканием частиц *c*-BN и *h*-BN. Микроструктура металлических фаз Mo и Mo₂Zr состоит из частиц кристаллического Mo округлой формы размером около 1 мкм и кристаллических формирований Mo₂Zr в виде мягких агломератов размерами от 2 до 3,5 мкм (см. рис. 3, а₂). Это объясняется растворением твердого раствора Mo в β -Mo₂Zr и развитым структурированием Mo₂Zr через жидкую фазу в интервале 1500–1600 °С (см. рис. 2, а).

Микроструктура металлических фаз α -Ta, Ta₃Zr представлена слабо спеченными, неравномерно уплотненными кристаллическими формированиями α -Ta, Ta₃Zr размерами 2–3 мкм по сравнению с монолитной кристаллической структурой Ta₃Zr₂ размером около 8 мкм, состоящей в основном из плотно «сплавленных» кристаллических формирований Ta₃Zr и менее плотно спекшихся частиц α -Ta (см. рис. 3, б₂). Такая структура Ta₃Zr₂ объясняется соответствующим образованием кристаллической фазы Ta₃Zr₂ (см. рис. 2, б). В целом структурные различия кристаллических формирований α -Ta, Ta₃Zr и Ta₃Zr₂ обусловлены особенностями образования данных кристаллических фаз в ходе различных диффузионных процессов в спекаемом составе (см. рис. 2, б). Наблюдаются значительные поры между кристаллическими формированиями α -Ta и Ta₃Zr₂, Ta₃Zr и Ta₃Zr₂ (см. рис. 3, б₂). Это является результатом различных диффузионных процессов. Исходя из этого кристаллическая структура Ta₃Zr₂ более твердая по сравнению с кристаллическими структурами α -Ta и Ta₃Zr. Также формируются разные микроструктуры β -Mo₂Zr и β -Ta₂Zr фаз (см.

рис. 3, а₃, б₃). Микроструктура фазы β -Mo₂Zr более равномерно и плотно спекшаяся с частицами β -Mo₂Zr округлой формы (см. рис. 3, а₃), в отличие от кристаллических формирований β -Ta₂Zr в виде различно агломерированных частиц разной формы (см. рис. 3, б₃).

Размер зерен кристаллических фаз в интервале 1400–1600 °С, $\rho_{отн}$, Δl в диапазоне 1200–1600 °С, микроструктуры границ областей оксидных и безоксидных кристаллических фаз при 1500 °С, а также физико-механические свойства в интервале 1200–1600 °С и фото отпечатков вдавливания при 1500 °С образцов показаны на рис. 4–8.

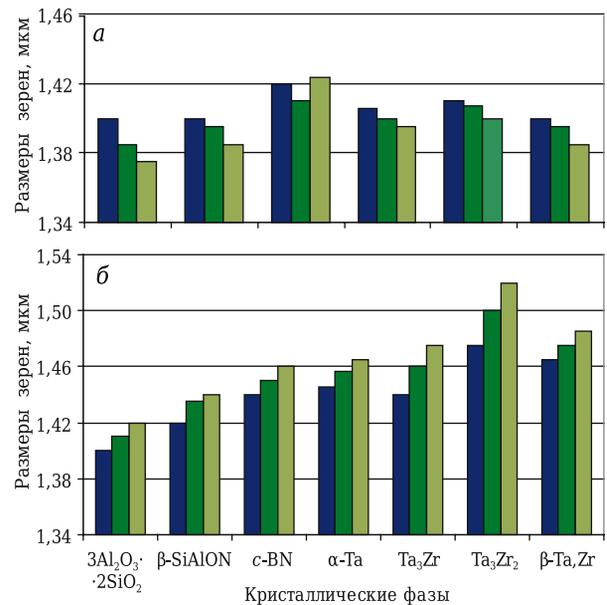


Рис. 4. Размеры зерен кристаллических фаз образцов M30SiAlON10BN30Zr30Mo (а) и M30SiAlON10BN30Zr30Ta (б) в интервале 1400–1600 °С: ■ — 1400 °С; ■ — 1500 °С; ■ — 1600 °С

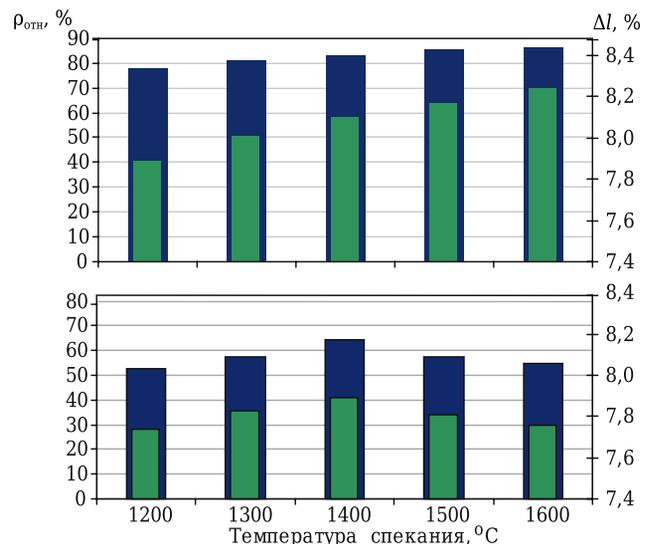


Рис. 5. Изменение $\rho_{отн}$ (■) и Δl (■) образцов M30SiAlON10BN30Zr30Mo (а) и M30SiAlON10BN30Zr30Ta (б) в интервале 1200–1600 °С

Состав M30SiAlON10BN30Zr30Mo спекается равномерно в интервале 1200–1600 °С. Это обусловлено интенсивным развитием кристаллических фаз β -Mo, Zr и Mo_2Zr через жидкую фазу (см. рис. 2, а), формированием в целом равномерной и плотно спекшейся микроструктуры (см. рис. 3, а), плотной микроструктуры керамической фазы с меньшим содержанием агломерированных частиц (см. рис. 3, а₁), образованием слабо сплавленных и уплотненных кристаллических формирований Mo_2Zr в виде мягких агломератов (см. рис. 3, а₂) и развитием полидисперсного со-

става зерен кристаллических фаз в интервале 1400–1600 °С (см. рис. 4).

Одновременно на развитие такого спекания влияет колебание размеров зерен *c*-BN (см. рис. 4), связанное с образованием *h*-BN при 1400 °С (см. рис. 2, а). Уменьшение размеров зерен муллита и β -SiAlON (см. рис. 4) незначительно влияет на интенсивность спекания данного состава. Это объясняется активным ростом зерен *c*-BN и в определенной степени большими размерами зерен Mo_2Zr (см. рис. 4), замедляющими диффузию на границах спекаемых зерен муллита, β -SiAlON и *c*-BN/*h*-BN, муллита, β -SiAlON и Mo_2Zr , а также спекание на границах зерен *c*-BN/*h*-BN и Mo_2Zr . Это коррелирует с результатами анализа микроструктуры границ областей кристаллических фаз (см. рис. 6, а–а₃).

Состав M30SiAlON10BN30Zr30Ta спекается неоднородно в интервале 1200–1600 °С. Рост спекания состава наблюдается до 1400 °С и снижается в диапазоне 1400–1600 °С. Увеличение спекания до 1400 °С обусловлено твердофазным взаиморастворением Zr в β -Ta, β -Ta в Zr в интервале 1200–1300 °С с инициацией твердофазного взаиморастворения Zr в α -Ta, α -Ta в Zr, а также растворением Zr и β/α -Ta, в твердых растворах α -Ta,Zr и β/α -Zr,Ta при 1400 °С и развитием кристаллического *c*-BN (см. рис. 2, б). Однако увеличение спекания данного состава до 1400 °С намного меньше по сравнению с увеличением спекания состава M30SiAlON10BN30Zr30Mo. Это связано с неравномерно спекшейся в целом микроструктурой, содержащей больше пор (см. рис. 3, б), и менее плотной микроструктурой керамической фазы с большим количеством агломерированных частиц (см. рис. 3, б₁). Снижение спекания в интервале 1400–1600 °С обусловлено более активным фазовым переходом *c*-BN в *h*-BN (см. рис. 2, б), образованием различно уплотненных кристаллических структур α -Ta, Ta_3Zr и Ta_3Zr_2 через частичную рекристаллизацию α -Ta, Ta_3Zr и полную рекристаллизацию Ta_3Zr_2 в жидкой фазе, состоящих из плотно сплавленных агломератов в металлической фазе (см. рис. 3, б₂), формированием разноспекшихся и агломерированных частиц β -Ta,Zr разной формы (см. рис. 3, б₃), плавным ростом зерен α -Ta, более активным ростом зерен β -Ta,Zr, особенно интенсивным ростом зерен Ta_3Zr , Ta_3Zr_2 с развитием монодисперсного состава кристаллических фаз в интервале 1400–1600 °С (см. рис. 4). В результате уменьшается влия-

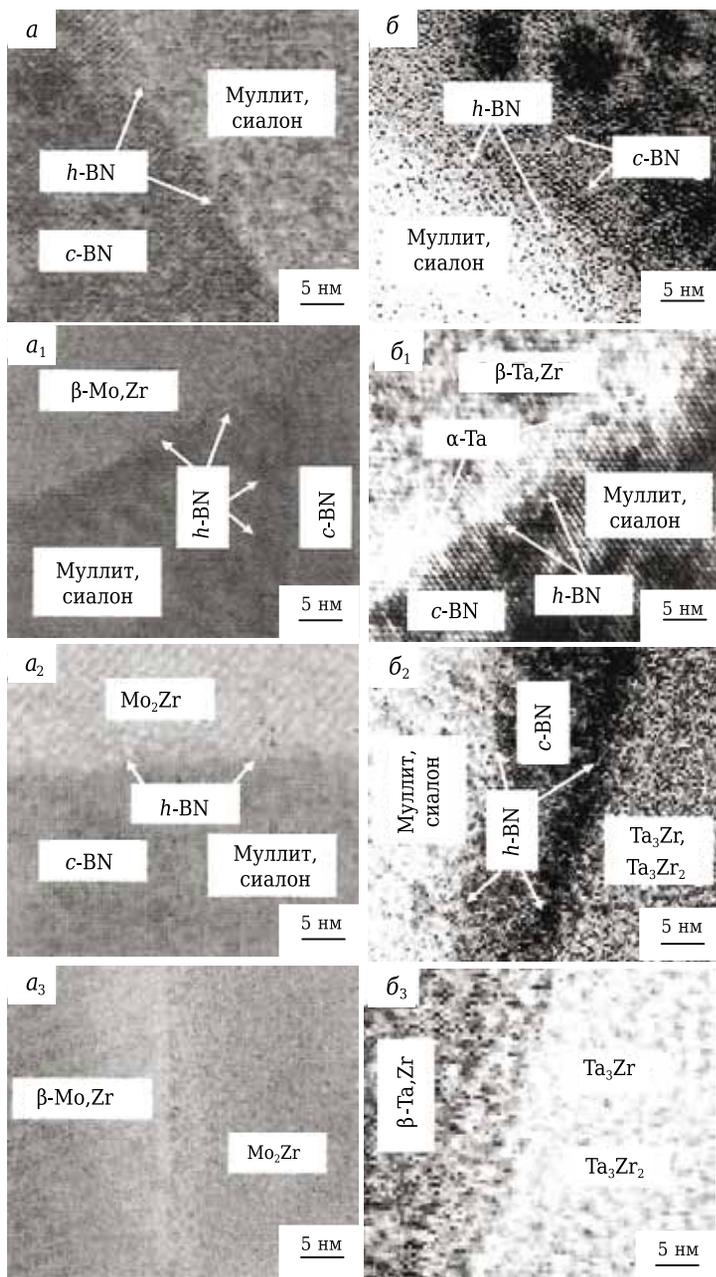


Рис. 6. Микроструктура границ областей муллита, β -SiAlON, *c*-BN, *h*-BN, β -Mo,Zr, Mo_2Zr , β -Ta,Zr, Ta_3Zr и Ta_3Zr_2 образцов M30SiAlON10BN30Zr30Mo (а–а₃) и M30SiAlON10BN30Zr30Ta (б–б₃), спеченных при 1500 °С

ние образующихся кристаллических фаз α -Ta, Zr и β/α -Zr, Ta на стимулирование спекания данного состава.

Изменение физико-механических свойств образцов соответствует спеканию данных составов в интервале 1200–1600 °С. Рост упругих свойств образца M30SiAlON10BN30Zr30Mo равномерный и интенсивный, что коррелирует с увеличением K_{Ic} и HV образца в диапазоне 1200–1600 °С. При этом различается прирост K_{Ic} и HV образца в данном температурном интервале. Это связано с образованием неравномерно и не полностью уплотненных кристаллических формирований Mo_2Zr в виде мягких агломератов небольших размеров в металлической фазе (см. рис. 3, a_2), значительным приростом размеров зерен c -BN и большими размерами зерен Mo_2Zr (см. рис. 4). В результате в определенной степени снижается укрепление на границах контактов зерен c -BN/h-BN и Mo_2Zr с развитием на данных участках хрупких и снижением упругих свойств. Это уменьшает сопротивление образца действию внешней нагрузки. Такой образец характеризуется меньшей трещиностойкостью при 1500 °С по сравнению с трещиностойкостью при 1300 °С (см. рис. 8, a, a_1). В целом коррелирующие результаты данных свойств объясняются наличием частиц β -Mo, Zr округлой формы (см. рис. 3, a_3), полидисперсным составом зерен кристаллических фаз (см. рис. 4), наличием тонкого промежуточного слоя h-BN на пограничных участках областей оксидно-безоксидных и безоксидных кристаллических фаз (см. рис. 6, a – a_3),

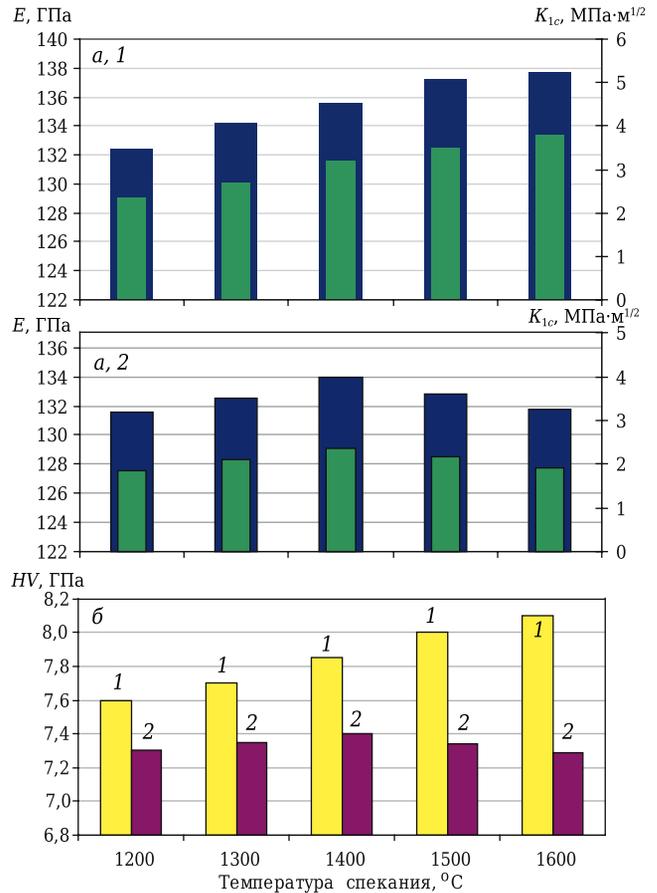


Рис. 7. Изменение E и K_{Ic} (a, \blacksquare и \blacksquare соответственно), а также HV (b) образцов M30SiAlON10BN30Zr30Mo (1) и M30SiAlON10BN30Zr30Ta (2) в интервале 1200–1600 °С

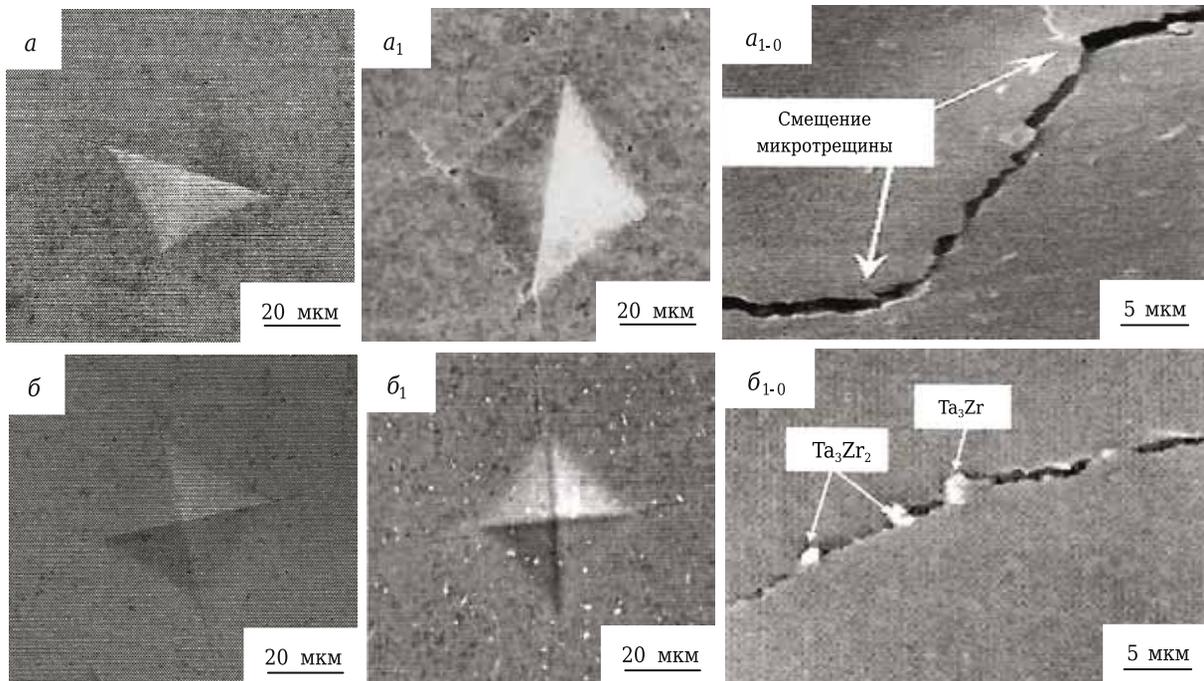


Рис. 8. Фото отпечатков вдавливания при измерении HV спеченных образцов M30SiAlON10BN30Zr30Mo (a — при 1300 °С; a_1 — при 1500 °С) и M30SiAlON10BN30Zr30Ta (b — при 1300 °С; b_1 — при 1500 °С) с указанием траекторий распространения микротрещин (a_{1-0}) и (b_{1-0}) при 1500 °С соответственно

укрепляющих структуру образца. Как результат, полностью компенсируются вышеуказанные побочные эффекты, ограниченно и прерывисто распространяются микротрещины в нескольких направлениях вокруг отпечатка вдавливания (см. рис. 8, a_1) по извилистой траектории (рис. 8, a_{1-0}) с замедлением и приостановлением продвижения микротрещин по границам зерен кристаллических фаз. В целом это связано со взаимодействием распространяющихся микротрещин и указанных форм, размеров частиц и/или локальных областей напряжений вокруг данных частиц, в результате равномерно рассеиваются напряжения впереди распространяющихся микротрещин благодаря развитым упругим свойствам на границах контактов частиц, обусловленным укрепляющим эффектом на границах областей оксидно-безоксидных и безоксидных кристаллических фаз (см. рис. 6, $a-a_3$), полидисперсным составом зерен (см. рис. 4), соответственно придающим жесткость на границах областей кристаллических фаз и структуры, повышающих сопротивление образца действию внешней нагрузки.

Образец M30SiAlON10BN30Zr30Ta показывает неоднородное развитие физико-механических свойств, в частности плавный рост до 1400 °C и активное снижение в интервале 1400–1600 °C. Плавный рост физико-механических свойств связан с формированием фаз α -Ta,Zr, β -Zr,Ta, укрепляющим эффектом на структуру образца в ходе фазового перехода менее плотных структур данных твердых растворов в более плотные структуры β -Ta,Zr α -Zr,Ta, кристаллического c-BN в твердой фазе (см. рис. 2, б) и относительно полидисперсного состава зерен кристаллических фаз при 1400 °C (см. рис. 4) на структуру образца. Наблюдается некоторое охрупчивание структуры образца на фото отпечатка вдавливания с указанием прямолинейной траектории распространения микротрещин при 1300 °C (см. рис. 8, б). Причиной этому является образование менее плотных кристаллических фаз α -Ta,Zr, β -Zr,Ta (см. рис. 2, б). Однако активное уменьше-

ние физико-механических свойств объясняется охрупчивающим эффектом образовавшихся различно уплотненных кристаллических структур α -Ta, Ta₃Zr и Ta₃Zr₂, состоящих из плотно «сплавленных» агломератов в металлической фазе (см. рис. 3, б₂), существенным ростом зерен кристаллических фаз и практически монодисперсным составом зерен кристаллических фаз (см. рис. 4), широкими пограничными слоями h-BN и α -Ta на границах областей оксидно-безоксидных и безоксидных кристаллических фаз (см. рис. 6, б–б₂). Как результат, значительно снижается укрепление на границах областей указанных кристаллических фаз (см. рис. 6, б–б₃). Это увеличивает хрупкость, уменьшает упругие свойства и сопротивление образца действию внешней нагрузки. Такой образец характеризуется меньшей трещиностойкостью с прямолинейной траекторией распространения микротрещины при 1500 °C (см. рис. 8, б₁), на пути продвижения которой располагаются частицы Ta₃Zr и Ta₃Zr₂ (см. рис. 8, б₁₋₀). При этом микротрещина в основном продвигается по поверхности частиц Ta₃Zr и Ta₃Zr₂, а не вглубь данных частиц, с незначительным их растрескиванием. Это связано с образованием на поверхности Ta₃Zr и Ta₃Zr₂ частиц хрупких пограничных слоев h-BN и α -Ta по сравнению с более плотными, твердыми кристаллическими структурами Ta₃Zr и Ta₃Zr₂ (см. рис. 3, б₂). Данные результаты соответствуют процессам формирования кристаллических структур Ta₃Zr, Ta₃Zr₂ (см. рис. 3, б₂) и микроструктурам пограничных областей оксидно-безоксидных и безоксидных кристаллических фаз (см. рис. 6, б–б₃). Исходя из вышесказанного, распространяющиеся микротрещины наименее активно взаимодействуют с частицами кристаллических фаз монодисперсного состава зерен, а значит, неравномерно и не полностью рассеиваются напряжения впереди продвигающихся микротрещин, активно распространяясь по границам зерен кристаллических фаз.

Результаты линейной корреляции E и K_{1c} спеченных образцов показаны на рис. 9. При сравнении показателей величины R^2 образцов заметно незначительное различие данной величины (~0,01), которая больше в образце M30SiAlON10BN30Zr30Mo. Одновременно отклонение линейных прямых относительно значений E и K_{1c} данных образцов практически идентичное в диапазоне 1200–1600 °C. Расположение линейных прямых образцов относительно друг друга примерно схоже в интервале 1200–1600 °C.

Корреляция значений свойств образца M30SiAlON10BN30Zr30Mo относительно линейной прямой немного меньше при 1300, 1500 и 1600 °C по сравнению с более точной корреляцией значений свойств относительно линейной прямой при 1200 и 1400 °C. Данный результат при 1300 °C объясняется слабо укрепленной

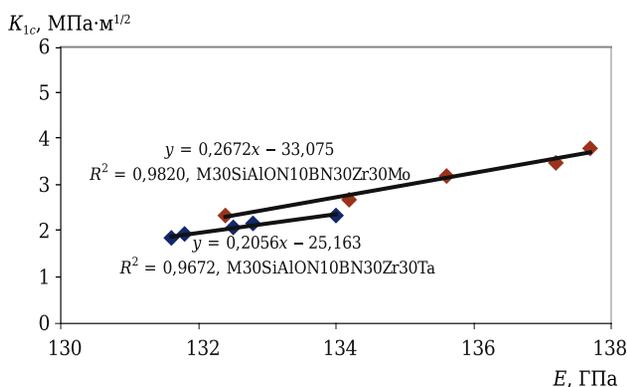


Рис. 9. Линейная корреляция E и K_{1c} образцов в интервале 1200–1600 °C

структурой образца из-за менее плотной кристаллической фазы α -Mo,Zr и мало развитой фазы *c*-BN (см. рис. 2, *a*), а при 1500 и 1600 °C — неравномерно и не полностью уплотненной микроструктурой, вызванной образованием слабо «сплавленных» и уплотненных кристаллических формирований Mo₂Zr небольших размеров в виде мягких агломератов в металлической фазе (см. рис. 3, *a*₂), активизацией роста зерен *c*-BN и большими размерами зерен Mo₂Zr (см. рис. 4), развитием небольшой хрупкости на границах областей оксидно-безоксидных и безоксидных кристаллических фаз благодаря тонкому промежуточному слою *h*-BN на пограничных областях кристаллических фаз (см. рис. 6, *a*-*a*₃). При этом меньшая корреляция значений свойств образца относительно прямой существенно не влияет на показатель величины R^2 , а значит, на упругие свойства и ударную вязкость (см. рис. 7). Это обусловлено формированием частиц β -Mo,Zr округлой формы (см. рис. 3, *a*₃), полидисперсного состава зерен кристаллических фаз (см. рис. 4) и извилистой траекторией распространения небольшого количества микротрещин (см. рис. 8, *a*₁, *a*_{1.0}), что в целом компенсирует вышеуказанные побочные процессы и укрепляет структуру образца. Более точная корреляция значений свойств образца относительно линейной прямой при 1200 и 1400 °C связана с меньшим влиянием и инициацией развития вышеуказанных процессов в ходе спекания данного состава.

Одновременно наблюдается нарушение корреляции значений свойств образца M30SiAlON10BN30Zr30Ta относительно линейной прямой при 1300, 1500 и 1600 °C по сравнению с более точной корреляцией значений свойств относительно линейной прямой при 1200 и 1400 °C. Менее точная корреляция значений свойств образца относительно линейной прямой при 1300 °C связана с его слабо укрепленной структурой из-за менее плотных кристаллических фаз α -Ta,Zr, β -Zr,Ta и мало развитой фазы *c*-BN (см. рис. 2, *b*). Однако меньшая корреляция значений свойств образца относительно линейной прямой при 1500 и 1600 °C обусловлена неоднородной, агломерированной и пористой микроструктурой, вызванной образованием различно уплотненных кристаллических структур α -Ta, Ta₃Zr и Ta₃Zr₂, состоящих из плотно «сплавленных» агломератов в металлической фазе (см. рис. 3, *b*₂), формированием монодисперсного состава зерен кристаллических фаз (см. рис. 4), развитием значительной хрупкости на границах областей оксидно-безоксидных и безоксидных кристаллических фаз, вызванной широкими пограничными слоями *h*-BN и α -Ta (см. рис. 6, *b*-*b*₂), прямолинейной траекторией распространения большого количества микротрещин (см. рис. 8, *b*₁, *b*_{1.0}). Указанные причины и связанная с ними менее точная корреляция значений свойств об-

разца относительно линейной прямой уменьшают показатель величины R^2 . Это указывает на снижение упругих и увеличение хрупких свойств образца (см. рис. 7). В то же время более точная корреляция значений свойств образца относительно линейной прямой при 1200 и 1400 °C соответственно связана с меньшим влиянием и инициацией развития вышеуказанных процессов в ходе спекания данного состава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано влияние смесей порошков Zr и Mo, Zr и Ta в ходе плазменно-искрового спекания составов при нагрузке прессования 60 МПа в интервале 1200–1600 °C на фазовый состав, микроструктуру, размеры зерен кристаллических фаз, $\rho_{\text{отн}}$, Δl , физико-механические свойства и линейную корреляцию E и K_{1c} вязкости муллит- β -SiAlON-*c*-BN образцов. Синтезированные порошки β -SiAlON и *c*-BN характеризуются интенсивной кристаллизацией β -SiAlON и *c*-BN соответственно.

В спеченных образцах наблюдается интенсивная муллитизация, активный прирост β -SiAlON и менее интенсивное развитие *c*-BN в интервале 1200–1600 °C. В образце M30SiAlON10BN30Zr30Mo заметно активное развитие кристаллических фаз β -Mo, Zr, Mo и Mo₂Zr, а в образце M30SiAlON10BN30Zr30Ta заметен интенсивный прирост кристаллических фаз β -Ta,Zr, α -Zr,Ta, α -Ta, Ta₃Zr и Ta₃Zr₂ с ростом температуры. Смесью Zr и Mo стимулируется формирование более равномерно и плотно спекшейся микроструктуры керамической фазы, частиц металлического Mo, β -Mo,Zr округлой формы, слабо сплавленных кристаллических формирований Mo₂Zr и более укрепленных границ областей керамической-металлической, металлических фаз, а также способствует снижению размеров зерен муллита, β -SiAlON, *c*-BN, кристаллических фаз Mo, Mo₂Zr и β -Mo,Zr в диапазоне 1400–1600 °C. Как результат, состав M30SiAlON10BN30Zr30Mo спекается более равномерно. Данный образец показывает большие значения физико-механических свойств, большую трещиностойкость с незначительным количеством микротрещин, а также большую линейную корреляцию E и K_{1c} в интервале 1200–1600 °C.

Библиографический список

1. **Hotta, M.** Densification and microstructure of Al₂O₃-*c*BN composites prepared spark-plasma sintering / *M. Hotta, T. Goto // J. Ceram. Soc. Jap.* — 2008. — Vol. 116, № 6. — P. 744–748.
2. **Hotta, M.** Densification, phase transformation and hardness of mullite-cubic BN composites prepared by spark plasma sintering / *M. Hotta, T. Goto // J. Ceram. Soc. Jap.* — 2010. — Vol. 118, № 2. — P. 157–160.
3. **Chakravarty, D.** Microstructure, mechanical properties and machining performance of spark

plasma sintered $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiCN}$ nanocomposites / *D. Chakravarty, G. Sundararajan* // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2013. — Vol. 33, № 13/14. — P. 2597–2607.

4. **Hmelov, A. V.** Preparation of mullite-TiC-TiN materials by a plasma spark method and their properties / *A. V. Hmelov* // *Refrac. Ind. Ceram.* — 2017. — Vol. 58, № 4. — P. 418–425.

Хмелёв, А. В. Получение муллит-TiC-TiN материалов плазменно-искровым способом и их свойства / *А. В. Хмелёв* // *Новые огнеупоры.* — 2017. — № 8. — С. 22–30.

5. **Hmelov, A. V.** Producing and properties of mullite-sialon-ZrB₂ materials obtained using a spark-plasma technique / *A. V. Hmelov* // *Refrac. Indust. Ceram.* — 2019. — Vol. 59, № 6. — P. 633–641.

Хмелёв, А. В. Получение муллит-сиалон-ZrB₂ материалов плазменно-искровым способом и их свойства / *А. В. Хмелёв* // *Новые огнеупоры.* — 2018. — № 12. — С. 22–30.

6. **Guo, S.** High-strength zirconium diboride-based ceramic composites consolidated by low temperature hot pressing / *S. Guo, Y. Kagawa* // *Sci. Techn. Adv. Mat.* — 2012. — Vol. 13, № 4. — P. 1–6.

7. **Hmelov, A. V.** Sintering a mixture of powders in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-}\beta\text{-SiAlON-TiC-Dy}_2\text{O}_3$ system by the spark-plasma method with high compaction loading / *A. V. Hmelov* // *Refrac. Ind. Ceram.* — 2019. — Vol. 60, № 3. — P. 284–290.

Хмелёв, А. В. Спекание смеси порошков в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-}\beta\text{-SiAlON-TiC-Dy}_2\text{O}_3$ плазменно-искровым методом при высокой нагрузке прессования / *А. В. Хмелёв* // *Новые огнеупоры.* — 2019. — № 6. — С. 28–34.

8. **Hmelov, A. V.** Mullite-TiC-c-BN-c-ZrO₂ materials produced by spark-plasma sintering and their properties / *A. V. Hmelov* // *Refrac. Ind. Ceram.* — 2019. — Vol. 60, № 1. — P. 86–91.

Хмелёв, А. В. Плазменно-искровое спекание смесей оксидного и безоксидного порошков с получением и изучением свойств муллит-TiC-c-BN-c-ZrO₂ материалов / *А. В. Хмелёв* // *Новые огнеупоры.* — 2019. — № 2. — С. 23–29.

9. **Hmelov, A. V.** Strengthening oxide-oxide-free materials by incorporation of TiC-ZrC solid solutions into their structure during spark plasma sintering of initial

powder mixtures under high compression load / *A. V. Hmelov* // *Refrac. Ind. Ceram.* — 2020. — Vol. 60, № 5. — P. 486–494.

Хмелёв, А. В. Укрепление оксидно-безоксидных материалов внедрением в их структуру твердых растворов TiC-ZrC в ходе плазменно-искрового спекания исходных смесей порошков при высокой нагрузке прессования / *А. В. Хмелёв* // *Новые огнеупоры.* — 2019. — № 10. — С. 18–26.

10. **Ren, X.** Spark plasma sintered WC-Ni carbides with various contents of ZrC nanopowder / *X. Ren, Z. Peng, Y. Peng, C. Wang* // *Key Eng. Mat.* — 2014. — Vol. 591, № 1. — P. 75–78.

11. **Verma V.** Processing of TiCN-WC-Ni/Co cermets via conventional and spark plasma sintering technique / *V. Verma, M. Kumar* // *Trans. Ind. Inst. Met.* — 2017. — Vol. 70, № 3. — P. 843–853.

12. **Yang, T.** Effect of (Ni, Mo) and (W, Ti)C on the microstructure and mechanical properties of TiB₂ ceramic tool materials / *T. Yang, C. Huang, H. Liu, B. Zou* // *Mat. Sci. For.* — 2012. — Vol. 723, № 4. — P. 233–237.

13. **Zhang, G.** Effect of Mo addition on microstructure and mechanical properties of (Ti,W)C solid solution based cermets / *G. Zhang, W. Xiong, Q. Yang, Z. Yao* // *Int. J. Refrac. metals and hard materials.* — 2014. — Vol. 43. — P. 77–82.

14. **Vedant, R.** Development of ZrB₂-B₄C-Mo ceramic matrix composite for high temperature applications / *R. Vedant* // A thesis submitted to National institute of Technology Rourkela. — 2014. — P. 1–61.

15. **Purwar, A.** Development of ZrB₂-SiC-Ti by multi stage spark plasma sintering at 1600 °C / *A. Purwar, R. Mukherjee, K. Ravikumar, S. Ariharan* // *J. Ceram. Soc. Jap.* — 2016. — Vol. 124, № 4. — P. 393–402.

16. **Zinkevich, M.** Thermodynamic assessment of the Mo-Zr system / *M. Zinkevich, N. Mattern* // *J. Phase Equilib.* — 2002. — Vol. 23, № 2. — P. 156–162.

17. **Guillermot, A. F.** Phase diagram and thermochemical properties of the Ta-Zr system. An assessment based on Gibbs energy modelling / *A. F. Guillermot* // *J. All. Comp.* — 1995. — Vol. 226, № 1/2. — P. 174–184. ■

Получено 16.04.20
© А. В. Хмелёв, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ