

Д. т. н. **А. В. Хмелёв** (✉)

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

УДК 666.762.11:666.9.022.6

# ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВОЕ СПЕКАНИЕ ОКСИДНО-БЕЗОКСИДНЫХ КОМПОНЕНТОВ С ДОБАВКОЙ ТВЕРДОГО РАСТВОРА TiC–ZrC И РАЗНЫХ СМЕСЕЙ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ

Показано влияние добавки смесей порошков W и Mo, Zr и Ti в сочетании со спеченным твердым раствором TiC–ZrC 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, линейную корреляцию модуля упругости и ударной вязкости образцов муллит– $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>–c-BN. Синтезированные порошки  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и c-BN характеризуются интенсивной кристаллизацией  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и c-BN. Спеченный плазменно-искровым способом при 1800 °C твердый раствор TiC–ZrC имеет примерно равную кристаллизацию (Zr,Ti)C, (Ti,Zr)C и неоднородную не полностью спекшуюся кристаллическую микроструктуру. Спеченные образцы со смесью W и Mo, Zr и Ti показывают интенсивную муллитизацию, активную кристаллизацию  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, (Ti,Zr)C, твердых растворов Mo,W и W,Mo,  $\beta$ -Zr,Ti, меньшую кристаллизацию c-BN, (Zr,Ti)C,  $\beta$ -Ti,Zr в интервале 1200–1600 °C. Смесь W и Mo способствует формированию более равномерно и плотно спекшейся микроструктуры керамической фазы, примерно округлой формы частиц твердых растворов Mo,W и W,Mo в металлической фазе, более укрепленных границ областей керамической – металлической, металлических фаз и полидисперсного состава зерен кристаллических фаз в диапазоне 1400–1600 °C. В результате состав со смесью W и Mo спекается более равномерно и плавно, соответствующий образец показывает большие значения физико-механических свойств, трещиностойкость, линейную корреляцию модуля упругости и ударной вязкости в интервале 1200–1600 °C.

**Ключевые слова:** муллит– $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>–c-BN–TiC–ZrC, твердые растворы металлических фаз, плазменно-искровое спекание.

## ВВЕДЕНИЕ

**Р**азработка и внедрение в практическое применение плотных, твердых и ударостойких материалов, в частности на основе различных керамических и керамометаллических составов с добавкой порошка металла или смесей порошков металлов, сопряжены с проблемой уплотнения и укрепления пограничной структуры керамических и металлических частиц [1–5]. При спекании керамических составов данная проблема связана с шириной пограничного слоя, фазовой трансформацией, например c-BN → h-BN в пограничном слое, и его свойствами [1, 3]. В ходе спекания керамометаллических составов указанная проблема обусловлена совокупностью и сложно-

стью процессов (реакций), разнообразностью кристаллических фаз и различиями микроструктур пограничных слоев областей керамических и металлических фаз [4, 5]. Это требует акцентирования внимания на взаимодействиях, механизмах спекания частиц керамических и металлических порошков, формировании микроструктур и развитии свойств пограничных слоев областей керамических и металлических фаз материалов [4, 5]. Процессы и свойства микроструктур пограничных слоев определяют соотношение хрупких и упругих свойств, сопротивление трещинообразованию, значения модуля упругости, ударной вязкости, твердости и, как результат, разрушение или сохранение целостности керамометаллических материалов [1–5].

Образование менее плотного (хрупкого) и более широкого промежуточного слоя h-BN замедляет диффузионные процессы на пограничных участках спекаемых керамических частиц, вызывает неравномерное спекание, охрупчивание пограничной структуры керамических частиц с



А. В. Хмелёв

E-mail: aleksejs.hmelov44@gmail.com

развитием разных траекторий и длин микротрещин в данной пограничной структуре [1, 3].

В ходе спекания керамометаллического состава разнообразие и сложность происходящих реакций тем выше, чем активнее развито жидкофазное спекание данного состава, например смеси безоксидных компонентов WC и ZrC с добавкой никеля [6]. Так, при растворении WC и ZrC в расплаве никеля образуются твердые растворы металлических фаз разного состава и стехиометрии. Влияние этих фаз на свойства пограничных слоев сильно зависит от процентного содержания в спекаемой смеси конкретного компонента [6]. Реакции в ходе твердофазного спекания керамометаллических составов более простые, в частности при спекании смесей безоксидных компонентов и порошков тугоплавких металлов Mo, Ti и W, где добавка металла частично восстанавливает безоксидные компоненты с превращением Mo, Ti и W в соответствующие безоксидные соединения [4, 5, 7, 8]. Безоксидные соединения Mo и Ti в большей степени уплотняют и укрепляют структуру пограничных слоев областей керамических и металлических фаз, чем безоксидные соединения W [4, 5, 7, 8].

Решением указанных проблем служит получение твердого раствора TiC–ZrC в ходе плазменно-искрового спекания смеси оксидного и безоксидного порошков [9], а также добавление в спекаемые керамические составы спеченного твердого раствора TiC–ZrC [10]. Однако данные механизмы уплотнения и укрепления структуры пограничных слоев керамических фаз реализуются через твердофазное спекание [9, 10]. Более эффективным решением названных проблем является спекание керамометаллического состава, например ZrC и Mo в интервале 1850–1950 °C при нагрузке прессования ~8 ГПа, в ходе которого развивается эвтектическая реакция благодаря вязкому течению порошка Mo, стимулирующему активную интеркаляцию Mo в структуру ZrC с образованием в основном твердого раствора (Zr,Mo)C [11]. Однако частично формируется кристаллическая фаза MoC, которая является продуктом неполного встраивания Mo в структуру ZrC в ходе частичного твердофазного спекания [11]. В целом данное спекание

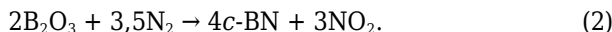
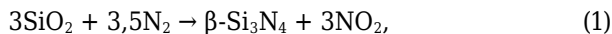
способствует равномерным, полным диффузионным процессам и формированию плотных, узких пограничных слоев на границах спекаемых частиц керамических и металлических порошков в структуре материала [11].

Цель работы — изучение влияния смесей порошков W и Mo, Zr и Ti в сочетании со спеченным твердым раствором TiC–ZrC 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 муллит-β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-с-BN-образцов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления смеси порошков Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> использовали Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aldrich, Бельгия, чистота 97,5 %) и SiO<sub>2</sub> (Merck, Германия, чистота 97,5 %). Данные компоненты взвешивали в весовой пропорции, отвечающей стехиометрии муллита, равной 3:2, перемешивали в планетарной мельнице (RETSCH PM 400) в течение ~10 мин.

Синтез порошков β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и c-BN проводили в плазмохимической установке в вакууме при 1600 °C в течение 1 ч с использованием исходных компонентов (табл. 1). Синтез β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и c-BN проводили по реакциям:



Спеченный твердый раствор TiC–ZrC получали плазменно-искровым способом в вакууме при 1800 °C с нагрузкой прессования 70 МПа в течение 5 мин с использованием TiC и ZrC в соотношении, указанном ниже:

|                                                                      |             |
|----------------------------------------------------------------------|-------------|
| Состав.....                                                          | 60TiC–40ZrC |
| Масса компонентов (TiC, мол. % / ZrC, мол. %), г на 100 г смеси..... | 46,73/53,27 |
| Соотношение TiC/ZrC.....                                             | 1/1,14      |

Спеченный твердый раствор TiC–ZrC измельчали в планетарной мельнице (RETSCH PM 400) в течение 30 мин до получения порошка с размерами частиц от 5 до 10 мкм.

Порошки β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, c-BN и твердого раствора TiC–ZrC со смесью добавок W и Mo, Zr и Ti перемешивали в весовых пропорциях (табл. 2) в планетарной мельнице (RETSCH PM 400) в течение ~10 мин.

Полученную смесь порошков Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> перемешивали с приготовленными двумя группами смесей порошков: β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/c-BN/TiC–ZrC/W/Mo и β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/c-BN/TiC–ZrC/Zr/Ti в планетарной мельнице (RETSCH PM 400) в течение ~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

Таблица 1. Характеристика исходных компонентов

| Получаемый порошок               | Исходные компоненты                           | Производитель      | Степень чистоты, % |
|----------------------------------|-----------------------------------------------|--------------------|--------------------|
| β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | SiO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>              | Merck, Германия    | 99,5               |
| c-BN                             | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /N <sub>2</sub> | Aldrich, Бельгия   | 99,0               |
| TiC                              | TiO <sub>2</sub> /C                           | Merck, Германия    | 99,5/              |
|                                  |                                               | / Aldrich, Бельгия | 98,0               |
| ZrC                              | ZrO <sub>2</sub> /C                           | Aldrich, Бельгия/  | 99,5/              |
|                                  |                                               | Aldrich, Бельгия   | 98,0               |
| W                                | W                                             | Merck, Германия    | 99,5               |
| Mo                               | Mo                                            | Aldrich, Бельгия   | 99,0               |
| Zr                               | Zr                                            | Aldrich, Бельгия   | 99,0               |
| Ti                               | Ti                                            | Merck, Германия    | 99,5               |

Таблица 2. Пропорции компонентов в исходных смесях порошков

| Показатели                                                                                                                                                                                                                                            | M20Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 5BN20W20Mo35(60TiC–40ZrC) | M20Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 5BN20Zr20Ti35(60TiC–40ZrC) |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Масса компонентов, г на 100 г смеси:                                                                                                                                                                                                                  |                                                             |                                                              |
| 20 мол. % β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> / 5 мол. % c-BN / 20 мол. % W / 20 мол. % Mo / 35 мол. % (60TiC–40ZrC)                                                                                                                                     | 24,96/1,07/32,63/17,12/24,22                                | –                                                            |
| 20 мол. % β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> / 5 мол. % c-BN / 20 мол. % Zr / 20 мол. % Ti / 35 мол. % (60TiC–40ZrC)                                                                                                                                    | –                                                           | 33,12/1,42/21,52/11,36/32,58                                 |
| Соотношение 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> / β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> / c-BN / W / Mo / 60TiC–40ZrC, 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> / β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> / c-BN / Zr / Ti / 60TiC–40ZrC | 4/93,45/3,06/5,84/4,12                                      | 3,02/70,4/4,64/8,8/3,07                                      |
| * Масса компонентов (3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /2SiO <sub>2</sub> ) составляет 71,8/28,2 на 100 г смеси.                                                                                                                                        |                                                             |                                                              |

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 определяли с помощью рентгенофазового анализа (PANalytical X'Pert PRO) с Cu K<sub>α</sub>-излучением, с интервалом сканирования 2θ = 10–60° и со скоростью вращения гониометра 2 град/мин.

Микроструктуру спеченных образцов, относительную плотность ρ<sub>отн</sub>, линейную усадку Δl, открытую пористость φ, модуль упругости E, твердость по Виккерсу HV, ударную вязкость K<sub>Ис</sub> определяли методами, описанными в статье [8]. Теоретическая плотность компонентов, г/см<sup>3</sup>: муллит 3,17, β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 3,17, c-BN 3,49, h-BN 2,1, W 19,3, Mo 10,28, Zr 6,52, Ti 4,5, TiC 4,93, ZrC 6,73.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав синтезированных порошков β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и c-BN представлен в основном интенсивными дифракционными максимумами β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и c-BN с незначительным количеством менее интенсивных дифракционных максимумов α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (рис. 1).

Рентгенограмма спеченного твердого раствора TiC–ZrC представлена почти равноинтенсивными дифракционными максимумами (Zr,Ti)C и (Ti,Zr)C, при этом интенсивность дифракционных максимумов (Zr,Ti)C немного больше, чем интенсивность (Ti,Zr)C (рис. 2). В целом это объ-

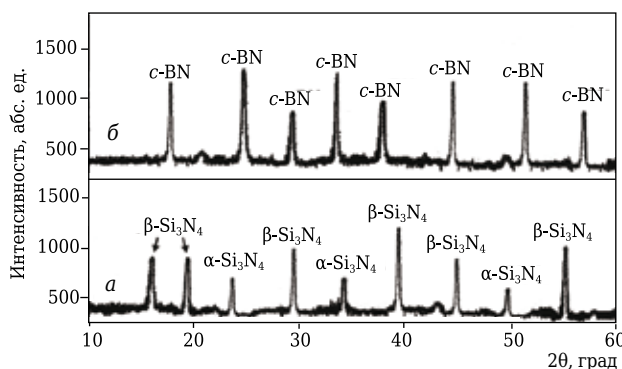


Рис. 1. Фазовый состав порошков β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (а) и c-BN (б), синтезированных плазмохимическим способом при 1600 °С: β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> — нитрид кремния; c-BN — кубический нитрид бора

ясняется примерно равным встраиванием (интеркаляцией) катионов Ti<sup>4+</sup> в структуру ZrC и катионов Zr<sup>4+</sup> в структуру TiC, как результат, более полным и примерно схожим структурированием твердых растворов в твердой фазе при нагрузке прессования 70 МПа. Большая развитость структурных процессов формирования кристаллической (Zr,Ti)C-фазы обусловлена интенсивным встраиванием малого катионного радиуса Ti<sup>4+</sup> в плотную (кубическую) структуру ZrC. В свою очередь, структурные процессы образования кристаллической (Ti,Zr)C-фазы менее развиты. Это обусловлено менее активным встраиванием Zr<sup>4+</sup> большего катионного радиуса в плотную (кубическую) структуру TiC. Влияние размеров катионных радиусов Ti<sup>4+</sup> и Zr<sup>4+</sup> пропорционально развитию кристаллических (Zr,Ti)C-, (Ti,Zr)C-фаз и соответствует соотношению TiC и ZrC (см. табл. 2) в отличие от соотношений TiC и ZrC, при которых различие катионных радиусов Ti<sup>4+</sup> и Zr<sup>4+</sup> обратно развитию твердых растворов [10].

Микроструктура спеченного твердого раствора TiC–ZrC кристаллическая, неоднородная и не полностью спекшаяся с наличием пор разных размеров в кристаллической области (Zr,Ti)C, в которой заметны плотно спекшиеся (Ti,Zr)C-частицы с кристаллической областью (Zr,Ti)C (рис. 3). Такая микроструктура объясняется развитой кристаллизацией фазы (Zr,Ti)C (см. рис. 2) и вызванным данным процессом замедлением твердофазного спекания в кристаллической области (Zr,Ti)C, частично на границах зерен (Zr,Ti)C и (Ti,Zr)C, менее развитой кристаллической фазой (Ti,Zr)C (см. рис. 2). В результате снижается уплотняющий и укрепляющий эффект частиц (Ti,Zr)C

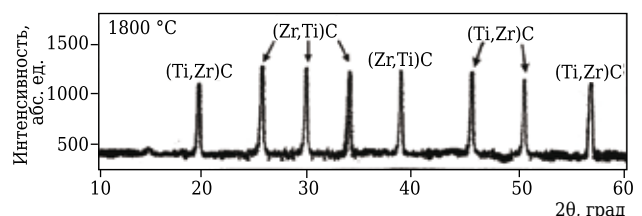
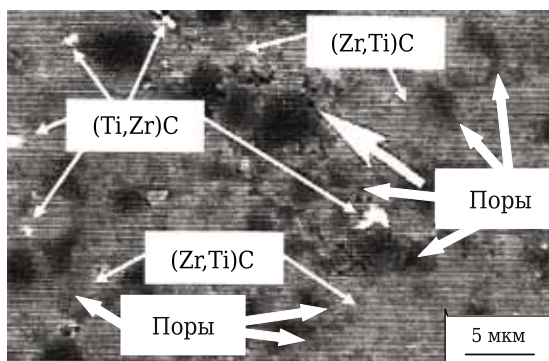


Рис. 2. Фазовый состав твердого раствора TiC–ZrC с соотношением 60TiC–40ZrC, спеченного плазменно-искровым способом при 1800 °С: (Zr,Ti)C — твердый раствор карбида титана; (Ti,Zr)C — твердый раствор карбида циркония



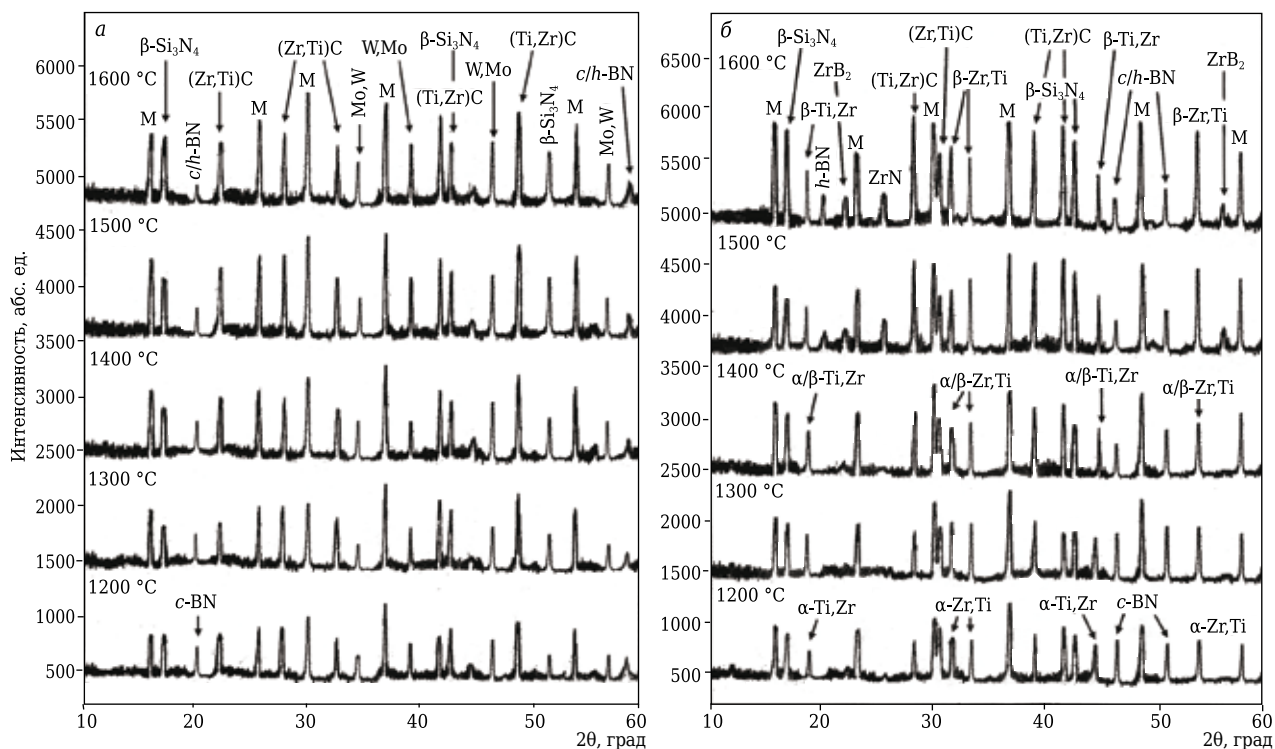
**Рис. 3.** Микроструктура твердого раствора TiC–ZrC с соотношением 60TiC–40ZrC, спеченного плазменно-искровым способом при 1800 °C

на формирующуюся кристаллическую область (Zr,Ti)C, незначительно на границах зерен (Zr,Ti)C и (Ti,Zr)C. Образование плотно спекшихся частиц (Ti,Zr)C с кристаллической областью (Zr,Ti)C связано с более развитыми диффузионными процессами на границах зерен (Zr,Ti)C и (Ti,Zr)C. Это объясняется плотной компоновкой спекаемых частиц TiC и ZrC, в результате активнее спекаются данные частицы и уплотняется структура по сравнению с формированием (Zr,Ti)C на пограничных участках спекаемых частиц TiC и ZrC, значительно снижая хрупкость и развивая

упругие свойства на границах кристаллической области (Zr,Ti)C и частиц (Ti,Zr)C.

Фазовый состав образцов, спеченных из смесей исходных компонентов плазменно-искровым методом в диапазоне 1200–1600 °C, показан на рис. 4.

Образцы со смесью W и Mo, Zr и Ti характеризуются интенсивной муллитизацией в интервале 1200–1600 °C. Это обусловлено активным структурированием муллита в ходе взаимодействия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  и формированием его стехиометрического состава. В образцах заметна примерно равная кристаллизация  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  и  $c\text{-BN}$  до 1400 °C, кристаллическая фаза  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  активнее развивается в интервале 1400–1600 °C. Это объясняется менее плотной (гексагональной) структурой  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  в отличие от плотной (кубической) структуры  $c\text{-BN}$ , способствуя более активной диффузии в  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . При этом прирост кристаллических фаз  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  и  $c\text{-BN}$  менее интенсивный по сравнению с развитием муллита. Это обусловлено более плотными структурами  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  и  $c\text{-BN}$  с выраженными в  $c\text{-BN}$  ковалентными связями, развитым структурированием  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  и  $c\text{-BN}$  в твердой фазе. В образцах заметно некоторое формирование  $h\text{-BN}$  и связанное с этим уменьшение развития  $c\text{-BN}$  в интервале 1400–1600 °C. Это связано с частичной фазовой трансформацией  $c\text{-BN} \rightarrow h\text{-BN}$  в твердой фазе. Взаимодействия



**Рис. 4.** Фазовый состав образцов составов  $\text{M}_{20}\text{Si}_3\text{N}_4\text{5BN}_{20}\text{W}_{20}\text{Mo}_{35}(60\text{TiC}-40\text{ZrC})$  (а) и  $\text{M}_{20}\text{Si}_3\text{N}_4\text{5BN}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{35}(60\text{TiC}-40\text{ZrC})$  (б), спеченных в диапазоне 1200–1600 °C: М — муллит ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ );  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  — нитрид кремния;  $c\text{-BN}$  — кубический нитрид бора;  $h\text{-BN}$  — гексагональный нитрид бора; (Zr,Ti)C — твердый раствор карбида титана; (Ti,Zr)C — твердый раствор карбида циркония;  $\alpha\text{-Zr,Ti}$  — твердый раствор тетрагонального титана;  $\beta\text{-Zr,Ti}$  — твердый раствор кубического титана;  $\alpha\text{-Ti,Zr}$  — твердый раствор тетрагонального циркония;  $\beta\text{-Ti,Zr}$  — твердый раствор кубического циркония; (Mo,W), (W,Mo) — твердые растворы вольфрама и молибдена;  $\text{ZrB}_2$  — диборид циркония;  $\text{ZrN}$  — нитрид циркония

$\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $c$ -BN не наблюдается. На это указывает отсутствие продуктов реакции, в частности химических соединений (кристаллических фаз) и твердых растворов. Как результат, на рентгенограммах образцов не образуются дополнительные и отсутствуют смещения, изменения форм (сужение или расширение) дифракционных максимумов  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $c$ -BN. Таким образом,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  не влияет на частичную фазовую трансформацию  $c$ -BN  $\rightarrow$   $h$ -BN в интервале 1400–1600 °C.

В данных образцах наблюдается различное структурирование твердых растворов (Zr,Ti)C и (Ti,Zr)C с большим приростом кристаллической фазы (Ti,Zr)C в интервале 1200–1600 °C. Более развитое кристаллическое строение (Ti,Zr)C обусловлено более плотной структурой ZrC в составе (Ti, Zr)C, что активнее и полнее стимулирует твердофазное структурирование кристаллической фазы (Ti,Zr)C в отличие от менее интенсивного развития кристаллической фазы (Zr,Ti)C в интервале 1200–1600 °C. В обоих случаях развиваются стабильные твердые растворы, не подверженные распаду в интервале 1200–1600 °C. Таким образом, отсутствует ряд побочных процессов и вызванных ими эффектов в структурах твердых растворов [10].

Одновременно в образце со смесью W и Mo наблюдается развитие стабильных твердых растворов W, Mo и Mo, W в металлической фазе, и прирост данных кристаллических фаз примерно схож в интервале 1200–1600 °C. Это указывает на одинаково активное и равномерное твердофазное растворение W в структуре Mo и наоборот благодаря схожим размерам катионных радиусов W и Mo. В образце отсутствуют фазовые трансформации данных твердых растворов. Эти результаты соответствуют области неограниченной твердофазной растворимости непрерывных твердых растворов в двухфазовой системе равновесия диаграммы W–Mo [12].

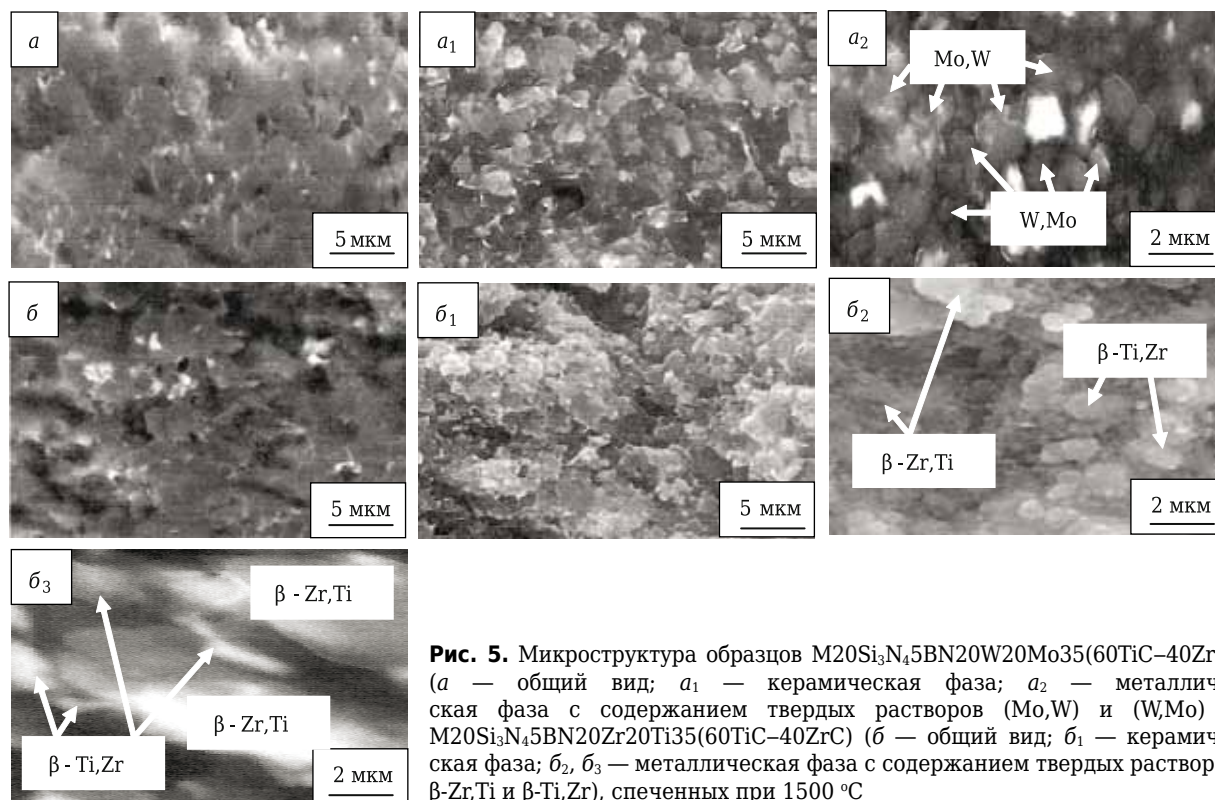
В образце со смесью Zr и Ti до 1400 °C наблюдаются менее интенсивные дифракционные максимумы тетрагональных структур твердых растворов  $\alpha$ -Zr,Ti и  $\alpha$ -Ti,Zr. Это связано с низкой взаимной растворимостью Ti и Zr и слабой кристаллизацией данных кристаллических фаз в твердой фазе. Однако при 1400 °C взаимное растворение этих компонентов возрастает с инициацией образования плотных (кубических) структур твердых растворов  $\beta$ -Zr,Ti и  $\beta$ -Ti,Zr. Развитие  $\beta$ -Zr,Ti больше по сравнению с увеличением  $\beta$ -Ti,Zr. Это объясняется более активным и полным твердофазным растворением Ti в структуре Zr в отличие от обратного процесса благодаря значительно меньшему размеру катионного радиуса Ti по сравнению с Zr. Выше 1400 °C активизируется твердофазное растворение Ti в  $\alpha/\beta$ -Zr,Ti и Zr в  $\alpha/\beta$ -Ti,Zr с насыщением и перестраиванием менее плотных в более плотные структуры твердых растворов кристаллических фаз при нагрузке прессования 60 МПа. Данные процессы способ-

ствуют фазовым трансформациям  $\alpha$ -Zr,Ti  $\rightarrow$   $\beta$ -Zr,Ti и  $\alpha$ -Ti,Zr  $\rightarrow$   $\beta$ -Ti,Zr. Это соответствует области неограниченной твердофазной растворимости непрерывных твердых растворов в двухфазовой системе равновесия диаграммы Zr–Ti [13]. В результате заметно существенное различие интенсивностей дифракционных максимумов  $\beta$ -Zr,Ti и  $\beta$ -Ti,Zr. Дифракционные максимумы  $\beta$ -Zr,Ti более узкие и интенсивные в отличие от  $\beta$ -Ti,Zr в интервале 1400–1600 °C. Это связано соответственно с большим твердофазным растворением Ti в  $\beta$ -Zr,Ti, чем Zr в  $\beta$ -Ti,Zr и с более развитым твердофазным структурированием  $\beta$ -Zr,Ti. Менее активное развитие  $\beta$ -Ti,Zr связано с взаимодействием кристаллических фаз  $\beta$ -Ti,Zr,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $h$ -BN с образованием побочных кристаллических фаз  $\text{ZrB}_2$  и  $\text{ZrN}$  разной интенсивности в интервале 1500–1600 °C.

В целом не отмечено взаимодействия муллит-а,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $c$ -BN со смесями порошков W и Mo, Zr и Ti, а также с их твердыми растворами в интервале 1200–1600 °C.

Микроструктура спеченных плазменно-искровым способом при 1500 °C образцов показана на рис. 5.

Микроструктура образца со смесью W и Mo более равномерно спекшаяся с меньшими количеством и размерами пор (см. рис. 5, а), чем микроструктура образца со смесью Zr и Ti, частично состоящая из отдельных различно спекшихся агломератов (см. рис. 5, б). Это связано с разным влиянием диффузионных процессов в металлических фазах смесей W и Mo, Zr и Ti на спекание основных компонентов. Микроструктура керамической фазы образца со смесью W и Mo более равномерно и плотно спекшаяся с небольшим количеством пор (см. рис. 5, а<sub>1</sub>) в отличие от микроструктуры керамической фазы образца со смесью Zr и Ti, состоящей из отдельных, различно агломерированных областей частиц  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $c$ -BN, (Ti,Zr)C, (Zr,Ti)C и пор больших размеров (см. рис. 5, б<sub>1</sub>). Данные особенности микроструктуры обусловлены интенсивными диффузионными процессами в ходе образования  $\beta$ -Zr,Ti в металлической фазе (см. рис. 5, б<sub>3</sub>), снижающими активность твердофазного спекания на границах контактов частиц исходных компонентов и усиливающими влияние пограничных слоев  $h$ -BN, (Zr,Ti)C на замедление твердофазного спекания частиц. Уменьшение интенсивности твердофазного спекания связано с активной диффузией катионов Ti через менее плотные структуры пограничных слоев  $h$ -BN и (Zr,Ti)C с образованием плотной структуры разной ширины промежуточного слоя  $\beta$ -Zr,Ti на границах спекаемых частиц и пограничных участках областей кристаллических фаз, а замедление твердофазного спекания обусловлено образованием промежуточных слоев  $h$ -BN, (Zr,Ti)C и  $\beta$ -Zr,Ti на границах спекаемых частиц и пограничных участках областей кристаллических фаз (рис. 6,



**Рис. 5.** Микроструктура образцов  $M_{20}Si_3N_4B_{20}W_{20}Mo_{35}(60TiC-40ZrC)$  ( $a$  — общий вид;  $a_1$  — керамическая фаза;  $a_2$  — металлическая фаза с содержанием твердых растворов  $(Mo,W)$  и  $(W,Mo)$  и  $M_{20}Si_3N_4B_{20}Zr_{20}Ti_{35}(60TiC-40ZrC)$  ( $б$  — общий вид;  $б_1$  — керамическая фаза;  $б_2, б_3$  — металлическая фаза с содержанием твердых растворов  $\beta-Zr,Ti$  и  $\beta-Ti,Zr$ ), спеченных при 1500 °C

$б_2-б_5$ ). Это влияет на развитие спекания состава со смесью Zr и Ti (рис. 7).

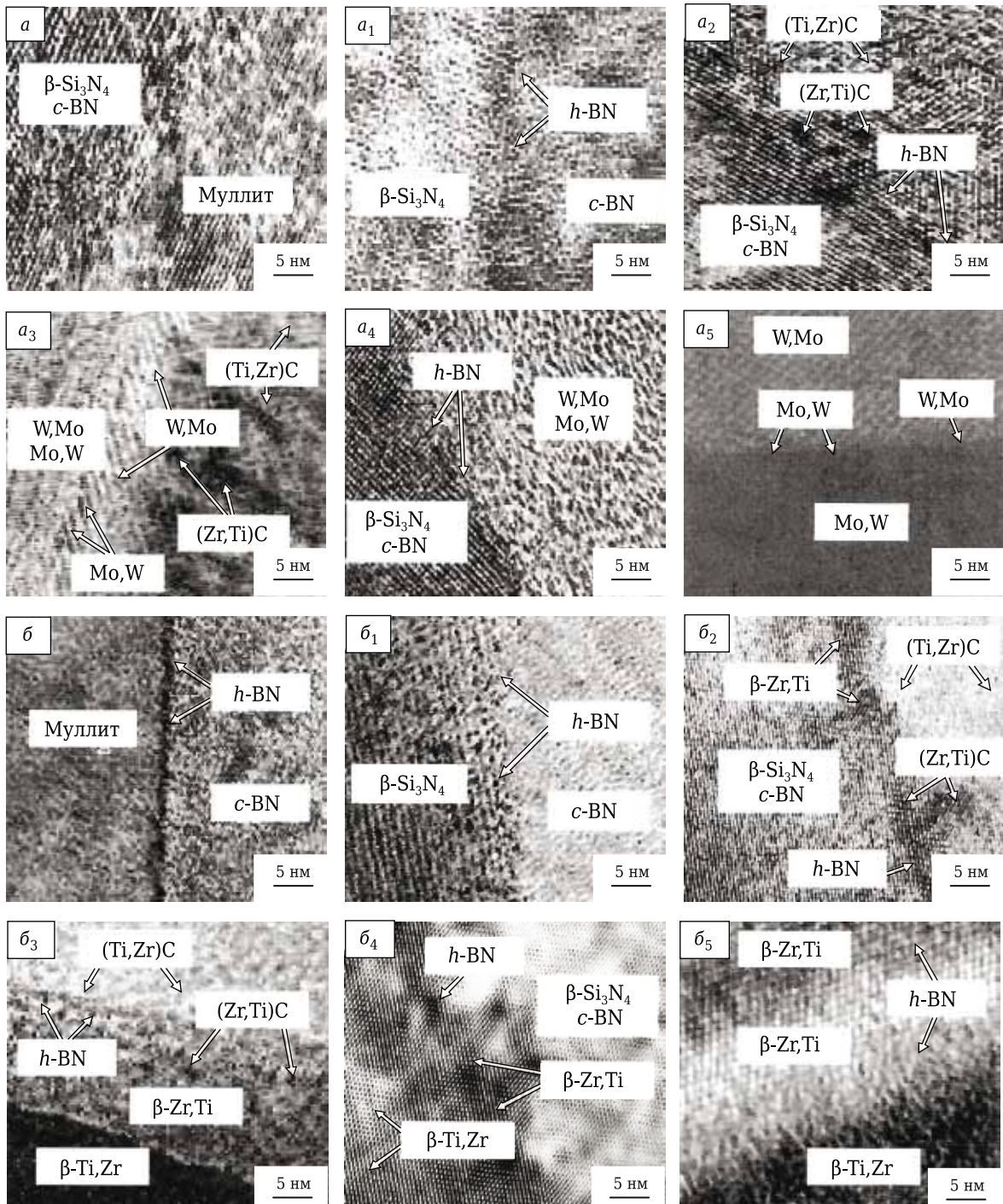
Микроструктура металлических фаз, в частности твердых растворов  $Mo,W$  и  $W,Mo$ , представлена относительно равномерно и плотно спекшимися кристаллическими частицами твердых растворов  $Mo,W$  и  $W,Mo$  примерно округлой формы с размерами 2–3 мкм (см. рис. 5,  $a_2$ ). Частицы твердого раствора  $Mo,W$  более плотно спекшиеся и немного агломерированы, в отличие от менее спекшихся индивидуальной формы частиц твердого раствора  $W,Mo$ , между которыми заметны отдельные поры разных размеров. Это связано с немного меньшим катионным радиусом W по сравнению с Mo, следовательно, более активной диффузией и встраиванием катионов W в структуру Mo. В целом микроструктура твердых растворов  $Mo,W$  и  $W,Mo$  относительно спекшаяся и плотная, что объясняется равноинтенсивным и полным формированием данных твердых растворов (см. рис. 4,  $a$ ), стимулирующим равномерное твердофазное спекание данного состава (см. рис. 7).

Микроструктуры металлических фаз  $\beta-Ti,Zr$  и  $\beta-Zr,Ti$  существенно различаются (см. рис. 5,  $б_2, б_3$ ). Так, микроструктура фазы  $\beta-Ti,Zr$  представлена относительно равномерно и плотно спекшими кристаллическими формированиями  $\beta-Ti,Zr$  с размерами 2–3 мкм и отдельными, плотно спекшими  $\beta-Zr,Ti$  с размерами до 3,0–3,5 мкм (см. рис. 5,  $б_2$ ). Однако микроструктура фазы  $\beta-Zr,Ti$  состоит из слабо спекшихся, монолитных, плотных кристаллических формирований  $\beta-Zr,Ti$

размерами 5–10 мкм и различно спекшихся  $\beta-Zr,Ti$  и  $\beta-Ti,Zr$  (см. рис. 5,  $б_3$ ). Таким образом, кристаллические формирования  $\beta-Zr,Ti$  более твердые структуры по сравнению с  $\beta-Ti,Zr$ . Такая разница микроструктур объясняется значительно меньшим размером катионного радиуса Ti по сравнению с Zr, что обуславливает более активное и полное твердофазное растворение Ti в структуре  $\alpha/\beta-Zr, Ti$  (см. рис. 4,  $a$ ) по сравнению с менее развитым твердофазным растворением Zr в структуре  $\alpha/\beta-Ti,Zr$  (см. рис. 4,  $б$ ).

Размер зерен кристаллических фаз в интервале 1400–1600 °C,  $\rho_{отн}$ ,  $\Delta l$  в диапазоне 1200–1600 °C, микроструктура границ областей оксидных и безоксидных кристаллических фаз при 1500 °C, физико-механические свойства в интервале 1200–1600 °C и фото отпечатков вдавливания при 1500 °C образцов со смесью W и Mo, Zr и Ti показаны на рис. 6–10.

Изменение  $\rho_{отн}$  и  $\Delta l$  образца со смесью W и Mo равномерное и плавное в интервале 1200–1600 °C. Это обусловлено равноинтенсивной кристаллизацией твердых растворов  $Mo,W$  и  $W,Mo$ , примерно равным твердофазным структурированием кристаллических фаз  $(Zr,Ti)C$  и  $(Ti,Zr)C$  (см. рис. 4,  $a$ ), формированием в целом равномерной, плотно спекшейся микроструктуры (см. рис. 5,  $a$ ), относительно плотных микроструктур керамической и металлической фаз (см. рис. 5,  $a_1, a_2$ ), возрастанием спекания порошка твердого раствора  $TiC-ZrC$  с заполнением пор в неоднородно спекшейся области  $(Zr,Ti)C$  (см. рис. 3) и разви-

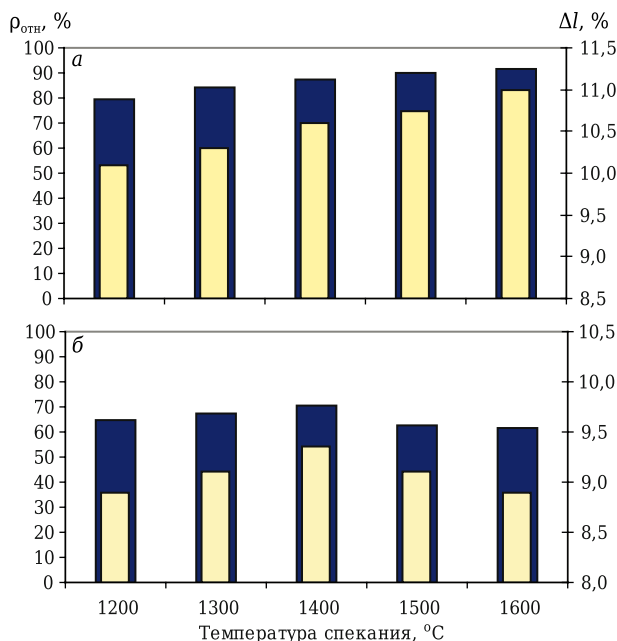


**Рис. 6.** Микроструктуры границ областей муллита,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $c$ -BN,  $(\text{Ti,Zr})\text{C}$ ,  $(\text{Zr,Ti})\text{C}$ ,  $(\text{Mo,W})$ ,  $(\text{W,Mo})$ ,  $\beta$ -Ti,Zr,  $\beta$ -Zr,Ti образцов  $\text{M}_{20}\text{Si}_3\text{N}_{4.5}\text{BN}_{20}\text{W}_{20}\text{Mo}_{35}(60\text{TiC}-40\text{ZrC})$  (а-а<sub>5</sub>) и  $\text{M}_{20}\text{Si}_3\text{N}_{4.5}\text{BN}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{35}(60\text{TiC}-40\text{ZrC})$  (б-б<sub>5</sub>), спеченных при 1500 °C

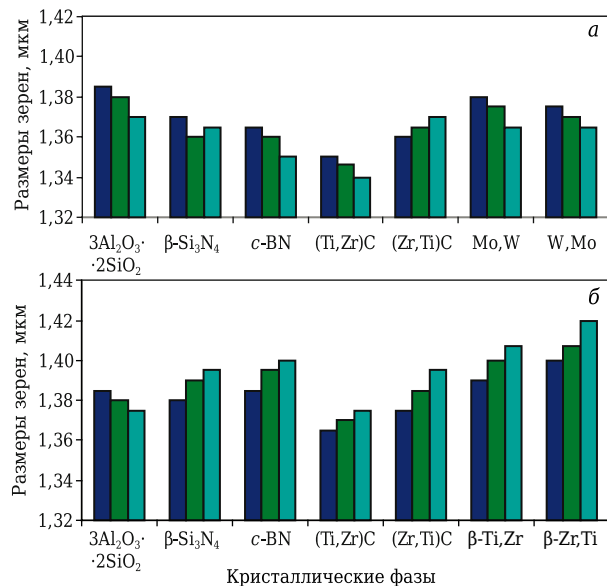
тием полидисперсного состава зерен кристаллических фаз в интервале 1400–1600 °C (см. рис. 8). Данный образец показывает значения  $\rho_{\text{отн}}$  90 и 91,5 % в диапазоне 1500–1600 °C. Это связано с развитым твердофазным спеканием мелкодисперсных частиц  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $c$ -BN, твердых растворов  $(\text{Ti,Zr})\text{C}$ ,  $\text{Mo,W}$  и  $\text{W,Mo}$ , стимулирующих активное и более равномерное заполнение пор в интервале 1500–1600 °C.

Образец со смесью Zr и Ti показывает неоднородный рост  $\rho_{\text{отн}}$  и  $\Delta l$  в интервале 1200–1600 °C. Рост спекания состава со смесью Zr и Ti наблюдается до 1400 °C и снижается в диапазоне 1400–1600 °C. Увеличение  $\rho_{\text{отн}}$  и  $\Delta l$  образца до 1400 °C объясняется твердофазным развитием кристаллических фаз  $\alpha$ -Zr,Ti,  $\alpha$ -Ti,Zr и  $c$ -BN (см. рис. 4, б), инициацией спекания порошка твердого раствора TiC–ZrC и формированием относительно по-

лидисперсного состава зерен кристаллических фаз при 1400 °С (см. рис. 8). Уменьшение  $\rho_{\text{отн}}$  и  $\Delta l$  образца в интервале 1400–1600 °С связано с активным твердофазным развитием кристаллической фазы  $\beta\text{-Zr,Ti}$  (см. рис. 4, б), формированием в целом неоднородно спекшейся микроструктуры (см. рис. 5, б), различно агломерированной микроструктуры керамической фазы (см. рис. 5, б<sub>1</sub>), слабо спекшимися, монолитными, плотными кристаллическими формированиями  $\beta\text{-Zr,Ti}$  в



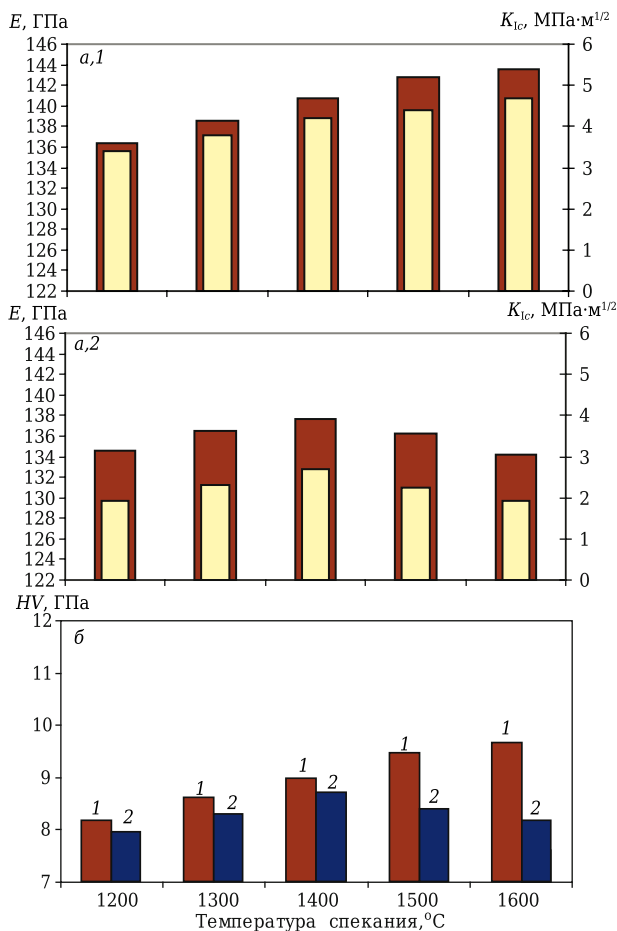
**Рис. 7.** Изменение  $\rho_{\text{отн}}$  (■) и  $\Delta l$  (□) образцов  $\text{M20Si}_3\text{N}_4\text{5BN20W20Mo35(60TiC-40ZrC)}$  (а) и  $\text{M20Si}_3\text{N}_4\text{5BN20Zr20Ti35(60TiC-40ZrC)}$  (б) в интервале 1200–1600 °С



**Рис. 8.** Размеры зерен кристаллических фаз образцов  $\text{M20Si}_3\text{N}_4\text{5BN20W20Mo35(60TiC-40ZrC)}$  (а) и  $\text{M20Si}_3\text{N}_4\text{5BN20Zr20Ti35(60TiC-40ZrC)}$  (б) в интервале 1400–1600 °С: ■ — 1400 °С; ■ — 1500 °С; ■ — 1600 °С

металлической фазе (см. рис. 5, б<sub>3</sub>) и развитием монодисперсного состава зерен кристаллических фаз с увеличением размеров зерен  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , c-BN, (Zr,Ti)C,  $\beta\text{-Ti,Zr}$ ,  $\beta\text{-Zr,Ti}$  в интервале 1400–1600 °С (см. рис. 8). Влияние кристаллической фазы  $\beta\text{-Zr,Ti}$  на снижение спекания данного состава обусловлено образованием плотной структуры разной ширины промежуточного слоя  $\beta\text{-Zr,Ti}$  на пограничных участках спекаемых частиц (см. рис. 6, б<sub>2</sub>–б<sub>5</sub>), замедляющего диффузию вещества между спекаемыми частицами, заполнение пор и снижающего спекание порошка твердого раствора TiC–ZrC.

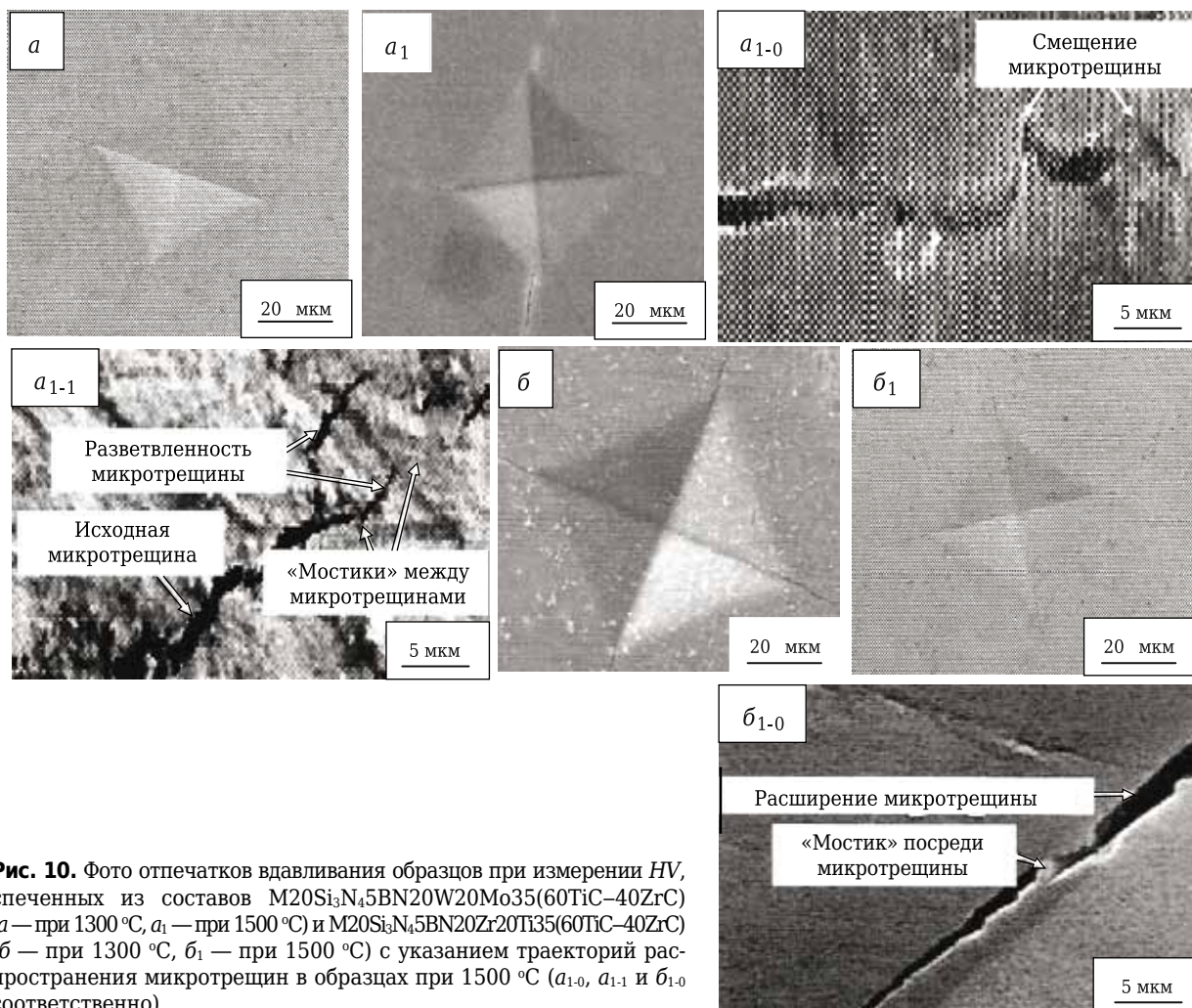
Изменение физико-механических свойств образцов соответствует спеканию данных составов в интервале 1200–1600 °С. Рост упругих свойств образца со смесью W и Mo равномерный и интенсивный, что коррелирует с изменением  $K_{\text{Ic}}$  и  $HV$  образца в диапазоне 1200–1600 °С. Прирост  $K_{\text{Ic}}$  немного больше увеличения  $HV$  образца со смесью W и Mo. В целом данные результаты образца со смесью W и Mo обусловлены равноинтенсивным и полным формированием твердых растворов Mo,W и W,Mo (см. рис. 4, а), способствующим развитию равномерно и плотно спек-



**Рис. 9.** Изменение  $E$  и  $K_{\text{Ic}}$  (а, ■ и □ соответственно), а также  $HV$  (б) образцов  $\text{M20Si}_3\text{N}_4\text{5BN20W20Mo35(60TiC-40ZrC)}$  (1) и  $\text{M20Si}_3\text{N}_4\text{5BN20Zr20Ti35(60TiC-40ZrC)}$  (2) в интервале 1200–1600 °С

шейся микроструктуры керамической фазы (см. рис. 5,  $a_1$ ), образованию относительно равномерно и плотно спекшихся кристаллических частиц твердых растворов Mo,W и W,Mo примерно округлой формы в металлической фазе (см. рис. 5,  $a_2$ ), формированию полидисперсного состава зерен кристаллических фаз (см. рис. 8), возрастанию спекания порошка твердого раствора TiC–ZrC с заполнением пор в неоднородно спекшейся области (Zr,Ti)C (см. рис. 3). В результате данных процессов уплотняется и укрепляется граница областей кристаллических фаз и твердых растворов W,Mo и Mo,W со слабо заметными пограничными слоями *h*-BN (см. рис. 6,  $a$ – $a_5$ ). При этом пограничные слои твердого раствора W,Mo более узкие с отдельными прерывистыми участками пограничных слоев твердого раствора Mo,W (см. рис. 6,  $a_3$ ,  $a_5$ ). Одновременно пограничные слои твердых растворов W,Mo и Mo,W по-разному укрепляют пограничную структуру областей кристаллических фаз в зависимости от отсутствия или наличия пограничного слоя *h*-BN. В отсутствие промежуточного слоя *h*-BN образец показывает значительную трещиностойкость без видимых микротрещин вокруг отпечатка

вдавливания при 1300 °C (см. рис. 10,  $a$ ). Это обусловлено максимальным укреплением структуры границ областей кристаллических фаз пограничными слоями твердых растворов W,Mo и Mo,W. Однако в присутствии пограничного слоя *h*-BN в образце заметно распространение микротрещины по относительно извилистой траектории с продвижением на небольшие расстояния с приостановлением продвижения микротрещин вокруг отпечатка вдавливания при 1500 °C (см. рис. 10,  $a_1$ ). В данном случае траектории продвижения микротрещины соответственно связаны со смещением (см. рис. 10,  $a_{1-0}$ ) и на некоторых участках с прерывистой разветвленностью микротрещины, формируя узкие и широкие мостики между микротрещинами, расположенными в поперечном и продольном направлениях относительно распространения микротрещин (см. рис. 10,  $a_{1-1}$ ). Это обусловлено разными факторами: полидисперсным составом зерен кристаллических фаз (см. рис. 8), незначительным охрупчивающим эффектом пограничного слоя *h*-BN в сочетании с большим укрепляющим влиянием пограничных слоев твердых растворов W,Mo и Mo,W на структуру границ областей кристаллических



**Рис. 10.** Фото отпечатков вдавливания образцов при измерении HV, спеченных из составов  $M_{20}Si_3N_4B_{20}W_{20}Mo_{35}(60TiC-40ZrC)$  ( $a$  — при 1300 °C,  $a_1$  — при 1500 °C) и  $M_{20}Si_3N_4B_{20}Zr_{20}Ti_{35}(60TiC-40ZrC)$  ( $б$  — при 1300 °C,  $б_1$  — при 1500 °C) с указанием траекторий распространения микротрещин в образцах при 1500 °C ( $a_{1-0}$ ,  $a_{1-1}$  и  $б_{1-0}$  соответственно)

фаз. Данные процессы обусловлены активным взаимодействием микротрещины с частицами и рассеиванием напряжений впереди распространяющихся микротрещин, нейтрализуя локальные области напряжений вокруг частиц, вдоль которых продвигаются микротрещины. Механизмы укрепления пограничной структуры, в частности прерывистая разветвленность микротрещины с образованием мостиков между микротрещинами при 1500 °C придает большую жесткость и упругие свойства пограничной структуре твердых растворов W,Mo и Mo,W улучшает сопротивление образца действию внешней нагрузки. Это объясняет немного больший прирост  $K_{Ic}$  по сравнению с увеличением  $HV$  образца со смесью W и Mo.

Образец со смесью Zr и Ti показывает неоднородное развитие физико-механических свойств, в частности плавное увеличение до 1400 °C и активное уменьшение в интервале 1400–1600 °C. Плавное увеличение физико-механических свойств связано с формированием  $\alpha$ -Zr,Ti,  $\alpha$ -Ti,Zr, укрепляющим эффектом в ходе фазового перехода менее плотных (тетрагональных) структур данных твердых растворов в более плотные (кубические) структуры  $\beta$ -Zr,Ti,  $\beta$ -Ti,Zr и кристаллического c-BN в твердой фазе (см. рис. 4, б), инициацией спекания порошка твердого раствора TiC–ZrC и относительно полидисперсным составом зерен кристаллических фаз при 1400 °C (см. рис. 8). Как результат, повышается трещиностойкость данного образца с извилистой траекторией распространения микротрещин вокруг отпечатка вдавливания при 1300 °C (см. рис. 10, б), наиболее укрепляющей пограничную структуру и в целом структуру образца. Однако активное уменьшение физико-механических свойств объясняется интенсивным твердофазным образованием кристаллической фазы  $\beta$ -Zr,Ti (см. рис. 4, б), вызывающим формирование слабо спекшихся, монолитных и плотных кристаллических формирований  $\beta$ -Zr,Ti (см. рис. 5, б<sub>3</sub>), значительный рост зерен  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, c-BN,  $\beta$ -Ti,Zr и  $\beta$ -Zr,Ti с развитием монодисперсного состава зерен кристаллических фаз и снижением спекания порошка твердого раствора TiC–ZrC в интервале 1400–1600 °C (см. рис. 8). В результате активно образуются отдель-

ный пограничный слой  $\beta$ -Zr,Ti плотной структуры и разной ширины, различно спекшиеся пограничные слои h-BN и  $\beta$ -Zr,Ti на границах областей безоксидных кристаллических фаз (см. рис. 6, б<sub>2</sub>–б<sub>5</sub>). Менее плотный пограничный слой h-BN вызывает локальные напряжения, существенное охрупчивание в пограничном слое h-BN и на границах промежуточных слоев h-BN и  $\beta$ -Zr,Ti, иницируя образование микротрещин на данных участках. Как результат, снижается уплотнение и укрепление границ областей безоксидных кристаллических фаз. Данные процессы наиболее активны в случае широких пограничных слоев h-BN (см. рис. 6, б<sub>3</sub>, б<sub>5</sub>), влияние которых в определенной степени усиливает менее плотно спекшаяся область (Zr,Ti)C (см. рис. 6, б<sub>3</sub>). В результате значительно снижается трещиностойкость данного образца с прямолинейной траекторией распространения микротрещин вокруг отпечатка вдавливания при 1500 °C (см. рис. 10, б<sub>1</sub>). При этом наблюдается расширение микротрещины в направлении от границ промежуточных слоев h-BN и  $\beta$ -Zr,Ti, т. е. мест локализации микротрещин, к областям безоксидных кристаллических фаз с расположенным в продольном направлении мостиком относительно распространения микротрещины (см. рис. 10, б<sub>1,0</sub>). Более узкая часть микротрещины связана с продвижением ее через менее широкие пограничные слои h-BN и  $\beta$ -Zr,Ti (см. рис. 6, б<sub>2</sub>, б<sub>4</sub>), а расширение микротрещины вызвано ее распространением через более широкие пограничные слои h-BN и  $\beta$ -Zr,Ti (см. рис. 6, б<sub>3</sub>, б<sub>5</sub>). Такой результат обусловлен разным развитием этих процессов на границах промежуточных слоев h-BN и  $\beta$ -Zr,Ti. Таким образом, данный мостик посреди микротрещины не замедляет, а ускоряет продвижение микротрещины (см. рис. 10, б<sub>1,0</sub>) и является местом инициации хрупкости на границах широких промежуточных слоев h-BN,  $\beta$ -Zr,Ti и областей безоксидных кристаллических фаз (см. рис. 6, б<sub>3</sub>, б<sub>5</sub>). Такое распространение микротрещины обусловлено слабым и неравномерным взаимодействием микротрещины с частицами, неоднородным рассеиванием напряжений впереди продвигающихся микротрещин. В целом указанные процессы вызывают активное развитие хрупких и снижение упругих свойств структуры разной ширины пограничных слоев h-BN,  $\beta$ -Zr,Ti и областей безоксидных кристаллических фаз с уменьшением сопротивления образца действию внешней нагрузки.

Результаты линейной корреляции  $E$  и  $K_{Ic}$  спеченных образцов показаны на рис. 11. При сравнении показателей величины  $R^2$  образцов со смесью W и Mo, Zr и Ti заметно незначительное различие данной величины (~0,01), которая больше в образце со смесью W и Mo. Одновременно отклонение линейной прямой относительно значений  $E$  и  $K_{Ic}$  образца со смесью W и Mo меньше по сравнению со смесью Zr и Ti в интервале 1200–1600 °C. Расположение линейных пря-

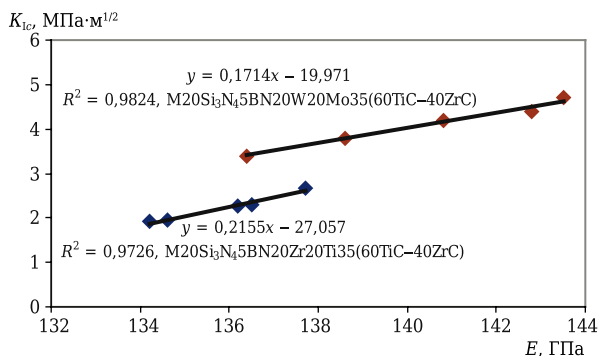


Рис. 11. Линейная корреляция  $E$  и  $K_{Ic}$  образцов в интервале 1200–1600 °C

мых образцов относительно друг друга примерно схоже в интервале 1200–1600 °C.

Корреляция значений свойств образца со смесью W и Mo относительно линейной прямой более точная в интервале 1200–1400 °C по сравнению с менее точной корреляцией значений свойств при 1500 и 1600 °C. Данный результат до 1400 °C обусловлен стабильностью кристаллической фазы *c*-BN, равноинтенсивной и полной кристаллизацией твердых растворов Mo,W и W,Mo, примерно равной кристаллизацией (Zr,Ti)C и (Ti,Zr)C (см. рис. 4, а). Отклонение линейной прямой относительно значений свойств при 1500 и 1600 °C вызвано частичной фазовой трансформацией *c*-BN → *h*-BN, меньшим структурированием и развитием (Zr,Ti)C по сравнению с более активным приростом (Ti,Zr)C (см. рис. 4, а). Данное искажение корреляций значений свойств относительно линейной прямой незначительно влияет на показатель величины  $R^2$  образца. Это объясняется равномерно и плотно спекшейся микроструктурой керамической фазы (см. рис. 5, а<sub>1</sub>), относительно равномерно и плотно спекшимися кристаллическими, примерно округлой формы частицами твердых растворов Mo,W и W,Mo (см. рис. 5, а<sub>2</sub>), возрастанием спекания порошка твердого раствора TiC–ZrC и полидисперсным составом зерен кристаллических фаз (см. рис. 8), как результат, существенным укреплением границы областей кристаллических фаз с тонким пограничным слоем *h*-BN (см. рис. 6, а<sub>1</sub>, а<sub>2</sub>, а<sub>4</sub>) и более узким промежуточным слоем твердого раствора W,Mo, содержащим отдельные прерывистые участки пограничного слоя твердого раствора Mo,W (см. рис. 6, а<sub>3</sub>, а<sub>5</sub>), упрочняющие структуру через механизмы, развивающиеся в ходе распространяющихся микротрещин (см. рис. 10, а<sub>1-0</sub>, а<sub>1-1</sub>). Данные процессы повышают корреляционную точность значений  $E$  и  $K_{Ic}$  образца.

Отклонение линейной прямой относительно значений свойств образца со смесью Zr и Ti немного больше в интервале 1200–1400 °C в отличие от меньшего нарушения корреляции значений свойств относительно линейной прямой при 1500 и 1600 °C. Корреляционная точность значений свойств относительно линейной прямой до 1400 °C разная — больше при 1200 и 1300 °C, немного меньше при 1400 °C. С одной стороны, это связано с отсутствием фазовых трансформаций кристаллических фаз до 1400 °C, а с другой стороны, объясняется инициацией фазовых переходов при 1400 °C, в частности *c*-BN → *h*-BN,  $\alpha$ -Zr,Ti →  $\beta$ -Zr,Ti,  $\alpha$ -Ti,Zr →  $\beta$ -Ti,Zr в твердой фазе (см. рис. 4, б), не влияющих на развитие физико-механических свойств (см. рис. 9). Это связано с относительно полидисперсным составом зерен кристаллических фаз при 1400 °C (см. рис. 8). Корреляция значений свойств относительно линейной прямой при 1500 °C немного больше, чем при 1600 °C. В целом это объясняется развиты-

ми кристаллическими фазами  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, (Zr,Ti)C, (Ti,Zr)C и  $\beta$ -Zr,Ti (см. рис. 4, б), разным приростом зерен кристаллических фаз в монодисперсном составе зерен образца, который наименьший у зерен (Zr,Ti)C и (Ti,Zr)C (см. рис. 8), наличием узких пограничных слоев *h*-BN и  $\beta$ -Zr,Ti (см. рис. 6, б–б<sub>2</sub>, б<sub>4</sub>), неоднородным расширением микротрещины через разной ширины промежуточные слои *h*-BN и  $\beta$ -Zr,Ti (см. рис. 10, б<sub>1-0</sub>). Снижение корреляционной точности значений  $E$  и  $K_{Ic}$  относительно линейной прямой при 1600 °C вызвано возрастающим фазовым переходом *c*-BN → *h*-BN, образующимися побочными кристаллическими фазами ZrB<sub>2</sub> и ZrN (см. рис. 4, б), формированием более монодисперсного состава зерен кристаллических фаз (см. рис. 8), образованием широких пограничных слоев *h*-BN и  $\beta$ -Zr,Ti с развитием микротрещин и возрастанием охрупчивания на границах данных промежуточных слоев образца (см. рис. 6, б<sub>3</sub>, б<sub>5</sub>).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано влияние смесей порошков W и Mo, Zr и Ti в сочетании со спеченным твердым раствором TiC–ZrC в ходе плазменно-искрового спекания составов при нагрузке прессования 60 МПа в интервале 1200–1600 °C на фазовый состав, микроструктуру, размеры зерен кристаллических фаз,  $\rho_{\text{отн}}$ ,  $\Delta l$ , физико-механические свойства, линейную корреляцию  $E$  и  $K_{Ic}$  образцов муллит- $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-*c*-BN.

Синтезированные порошки  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и *c*-BN характеризуются интенсивной кристаллизацией  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и *c*-BN. Спеченный при 1800 °C плазменно-искровым способом твердый раствор TiC–ZrC показывает примерно равную кристаллизацию (Zr,Ti)C, (Ti,Zr)C и неоднородно спекшуюся кристаллическую микроструктуру.

Спеченные образцы со смесью W и Mo, Zr и Ti показывают интенсивную муллитизацию, активную кристаллизацию  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, (Ti,Zr)C, твердых растворов Mo,W и W,Mo,  $\beta$ -Zr,Ti, меньшую кристаллизацию *c*-BN, (Zr,Ti)C,  $\beta$ -Ti,Zr в интервале 1200–1600 °C. Смесью W и Mo способствует формированию более равномерно и плотно спекшейся микроструктуры керамической фазы, примерно округлой формы частиц твердых растворов Mo,W и W,Mo в металлической фазе, более укрепленных границ областей керамической – металлической, металлических фаз и полидисперсного состава зерен кристаллических фаз в диапазоне 1400–1600 °C. В результате состав со смесью W и Mo спекается более равномерно и плавно, соответствующий образец показывает большие значения физико-механических свойств, трещиностойкость и линейную корреляцию  $E$  и  $K_{Ic}$  в интервале 1200–1600 °C.

## Библиографический список

1. Hotta, M. Densification and microstructure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-*c*-BN composites prepared spark plasma sintering / M. Hotta, T.

Goto // J. Ceram. Soc. Jap. — 2008. — Vol. 116, № 6. — P. 744–748.

2. **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.

3. **Hmelov, A. V.** Mullite-TiC-c-BN-c-ZrO<sub>2</sub> materials produced by spark-plasma sintering and their properties / A. V. Hmelov // Refract. Indust. 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-ZrO<sub>2</sub> материалов / А. В. Хмелёв // Новые огнеупоры. — 2019. — № 2. — С. 23–29.

4. **Vedant, R.** Development of  $\text{ZrB}_2\text{-B}_4\text{C-Mo}$  ceramic matrix composite for high temperature applications / R. Vedant // A thesis submitted to National institute of technology Rourkela. — 2014. — P. 1–61.

5. **Balaji, V. S.** Densification and microstructural studies of titanium – boron carbide ( $\text{B}_4\text{C}$ ) powder mixture during spark plasma sintering / V. S. Balaji, S. Kumaran // Pow. Techn. — 2014. — Vol. 264, № 4. — P. 536–540.

6. **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.

7. **Anupam, P.** Development of  $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Ti}$  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.

8. **Hmelov, A. V.** Development of oxide-free oxide materials under spark-plasma sintering conditions of a mixture of oxide-free components and various metal powder additives / A. V. Hmelov // Refract. Indust. Ceram. — 2020. — Vol. 61, № 1. — P. 73–81.

**Хмелёв, А. В.** Разработка оксидно-безоксидных материалов в условиях плазменно-искрового спекания смеси безоксидных компонентов и добавки различного порошка металла / А. В. Хмелёв // Новые огнеупоры. — 2020. — № 2. — С. 18–24.

9. **Hmelov, A. V.** Preparation of mullite-TiC-ZrC ceramic materials by a plasma-ARC method and their properties / A. V. Hmelov // Refract. Indust. Ceram. — 2017. — Vol. 57, № 6. — P. 645–650.

**Хмелёв, А. В.** Получение муллит-TiC-ZrC керамических материалов плазменно-искровым методом и их свойства / А. В. Хмелёв // Новые огнеупоры. — 2016. — № 12. — С. 36–41.

10. **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 // Refract. Indust. 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.

11. **Yung, D.-L.** Ultra high-pressure spark plasma sintered ZrC-Mo and ZrC-TiC composites / D.-L. Yung, S. Cygan, M. Antonov, L. Jaworska // Inter. J. Ref. Met. Hard Mater. — 2016. — Vol. 61, № 2. — P. 201–206.

12. **Predel, B.** Phase equilibria, crystallographic and thermodynamic data of binary alloy's of Landolt-Bornstein — group IV physical chemistry / B. Predel // Springer Materials. — 1997. — Vol. 5. — P. 1, 2. ■

Получено 25.08.20  
© А. В. Хмелёв, 2020 г.

#### НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



### IX Межвузовская конференция-конкурс «Физическая химия — основа новых технологий и материалов»

18 ноября 2020 г., Санкт-Петербург (издание включено в РИНЦ)

**IX Межвузовская конференция-конкурс имени чл. корр. АН СССР А. А. Яковкина «Физическая химия — основа новых технологий и материалов»** на лучшую научную работу студентов, обучающихся по химическим, химико-технологическим, биотехнологическим, биомедицинским, материаловедческим направлениям и специальностям имеет статус конференции-конкурса студентов высших учебных заведений России с международным участием.

Научные работы, представляемые на конкурс, должны быть экспериментального или теоретического характера в рамках тематики конкурса и соответствовать следующим секциям:



**Секция 1.** Физико-химические аспекты разработки новых технологий

**Секция 2.** Физическая химия в конструировании, синтезе и анализе материалов

**Секция 3.** Физическая химия в медицине, фармакологии и биотехнологии

**Секция 4.** Физико-химические аспекты развития зеленой энергетики

**Секция 5.** Физико-химические аспекты безопасности атомной энергетики



При обращении к организаторам мероприятия обязательно ссылайтесь на сайт «Конференции.ru» как на источник информации. Последний день подачи заявки — 31 октября 2020 г.

Контактная информация: Еникеева Мария Олеговна <https://yakovkin.technolog.edu.ru/>

Эл. почта: [yakovkin@technolog.edu.ru](mailto:yakovkin@technolog.edu.ru)