

Д. т. н. А. В. Хмелёв (✉)

Рижский технический университет,
Институт силикатных материалов, Рига, Латвия

УДК 666.762.14+666.762.52]:66.046.44

СТИМУЛИРОВАНИЕ ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ СМЕСЕЙ ОКСИДНО-БЕЗОКСИДНЫХ КОМПОНЕНТОВ ДОБАВКОЙ ТВЕРДОГО РАСТВОРА TaB_2-NbC И ЧЕРЕЗ РАСПЛАВ НИКЕЛЯ В СМЕСЯХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ

Показано влияние смесей порошков Ni и Ta, Ni и Zr в сочетании со спеченным твердым раствором TaB_2-NbC в ходе плазменно-искрового спекания составов под нагрузкой прессования 60 МПа в интервале 1200–1600 °С на фазовый состав, процентное содержание Ti, Ta, Zr в сиалоне, микроструктуру, размеры зерен кристаллических фаз, относительную плотность, линейную усадку, физико-механические свойства, линейную корреляцию модуля упругости и ударной вязкости муллит- β -SiAlON-TiC, муллит- β -SiAlON-с-ZrO₂ образцов. Синтезированные порошки β -SiAlON и TiC характеризуются интенсивной кристаллизацией β -SiAlON и TiC. Спеченные плазменно-искровым способом с-ZrO₂ при 1400 °С и твердый раствор TaB_2-NbC при 1800 °С показывают интенсивную кристаллизацию фаз с-ZrO₂ и (Nb,Ta)C,B. Микроструктура твердого раствора TaB_2-NbC кристаллическая, частично неоднородная и практически полностью спекшаяся. Спеченные образцы с добавкой Ta и Zr показывают интенсивную муллитизацию, активную кристаллизацию β -SiAlON, (Nb,Ta)C,B, Ni(Nb,Ta), разную кристаллизацию фаз NiTi, NiTa, NiZr и NiZr₂ в интервале 1200–1600 °С. Микроструктура керамических фаз образцов с добавкой Ta более равномерно и плотно спекшаяся. Частицы NiTi и NiTa образцов с добавкой Ta однородно и плотно уплотненные, в отличие от частиц NiTi и NiZr, NiZr и NiZr₂ образцов с добавкой Zr. Спекание составов с добавкой Ta развивается равномерно и интенсивно с образованием полидисперсных составов зерен кристаллических фаз. Образцы с добавкой Ta показывают активный прирост и большие значения физико-механических свойств, трещиностойкости и линейной корреляции модуля упругости и ударной вязкости в интервале 1200–1600 °С.

Ключевые слова: муллит- β -SiAlON-TiC, муллит- β -SiAlON-с-ZrO₂, твердый раствор TaB_2-NbC , смеси порошков Ni и Ta, Ni и Zr, плазменно-искровое спекание.

ВВЕДЕНИЕ

Основной способ получения твердых и ударо-стойких керамических и керамометаллических материалов связан с плазменно-искровым твердофазным спеканием керамических и керамометаллических составов с добавкой порошка металла или их смесей [1–5]. Данное спекание развивается неравномерно, что влияет на фазовый состав и микроструктуру пограничных слоев оксидно-безоксидных, оксидно-безоксидно-металлических кристаллических фаз и, как следствие, по-разному сказывается на значениях модуля упругости, ударной вязкости и твердости данных материалов [2–5]. Взаимосвязь между фазовым составом, микроструктурой и свойствами пограничных слоев

областей кристаллических фаз обусловлена степенью кристалличности, хрупкостью или плотностью кристаллической фазы, однородностью микроструктуры, шириной, соотношением хрупких и упругих свойств пограничных слоев [2–5]. Менее плотные кристаллические фазы, в частности h -BN, β -WC, β -WB, β -Zr,Ta, формируют неоднородные, широкие и хрупкие промежуточные слои, а образующийся аморфный углерод интенсивно встраивается и накапливается между зернами. В результате этого снижаются пластические свойства данных пограничных слоев, инициируются области дислокаций, микротрещины в пограничных слоях, развивается хрупкость пограничной структуры зерен материалов [2, 3, 5]. Образующиеся плотные кристаллические фазы, например с-BN, β -MoC, β -MoB, β -Ta,Zr, формируют равномерные, узкие и прочные пограничные слои, способствующие однородному и полному распределению пластических свойств, распространению микротрещин по извилистой траектории с малой скоростью



А. В. Хмелёв

E-mail: aleksejs.hmelov44@gmail.com

или замедляющие продвижение микротрещин в пограничных слоях, в результате чего уплотняется и укрепляется пограничная структура зерен материалов [2–5]. Указанные свойства пограничных слоев важны, так как от них зависит, насколько интенсивно и равномерно керамические и керамометаллические материалы поглощают, накапливают и рассеивают энергию ударного воздействия, а также соотношение поглощения и рассеивания/накапливания энергии ударного воздействия разной величины [2–5].

Для уплотнения и укрепления пограничной структуры зерен применяют способ, в ходе которого в спекаемые плазменно-искровым методом керамические и керамометаллические составы добавляют $c\text{-ZrO}_2$ или твердый раствор TiC-ZrC [6–8]. Эффективность таких добавок низкая, так как данные компоненты имеют плотные структуры, вызывающие неравномерные и неполные твердофазные диффузионные процессы на границах спекаемых зерен [6–8]. Одновременно уплотнение и укрепление пограничной структуры зерен с добавкой твердого раствора TiC-ZrC существенно зависят от структуры и процентного содержания конкретного компонента в данном твердом растворе [7, 8].

Существует способ уплотнения и укрепления пограничной структуры зерен через получение твердого раствора $\text{ZrB}_2\text{-TaSi}_2$ в ходе плазменно-искрового спекания керамического состава $\text{ZrB}_2\text{-SiC-TaSi}_2$ [9]. В результате одновременно развивается спекание и формируется твердый раствор, что способствует более интенсивному и полному встраиванию кристаллической фазы твердого раствора в пограничную структуру зерен с образованием равномерных, узких пограничных слоев между безоксидными кристаллическими фазами и твердыми растворами, а также плотных промежуточных слоев между кристаллическими фазами твердых растворов [9]. Данный механизм уплотнения и укрепления пограничной структуры зерен реализуется через твердофазное спекание и зависит от структуры и процентного содержания конкретного компонента в твердом растворе [9].

Другой способ уплотнения и укрепления пограничной структуры зерен связан с плазменно-искровым спеканием керамометаллических составов через расплав никеля с добавкой порошка молибдена [10–12]. В результате ускоряются и равномерно развиваются диффузионные процессы через формирующуюся легкоплавкую эвтектику с образованием твердых растворов керамометаллических, металлических фаз разных состава и стехиометрии [10–12]. В спекаемых керамометаллических составах важно процентное соотношение Ni и Mo , которое определяет вид, механизм и скорость спекания, а также интенсивность побочных процессов, в частности рекристаллизации и коалесценции частиц

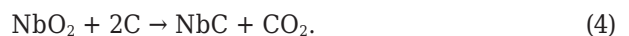
твердых растворов керамометаллических и металлических фаз [10–12]. В зависимости от особенностей спекания возникает охрупчивание (крошение) с образованием микротрещин или развивается уплотнение и укрепление пограничной структуры зерен материалов [10–12].

Цель работы — изучение влияния смесей порошков Ni и Ta , Ni и Zr в сочетании со спеченным твердым раствором $\text{TaB}_2\text{-NbC}$ в ходе плазменно-искрового спекания составов под нагрузкой прессования 60 МПа в интервале 1200–1600 °C на фазовый состав, процентное содержание Ti , Ta , Zr в сиалоне, микроструктуру, размеры зерен кристаллических фаз, относительную плотность, линейную усадку, физико-механические свойства и линейную корреляцию модуля упругости и ударной вязкости образцов муллит- $\beta\text{-SiAlON-TiC}$, муллит- $\beta\text{-SiAlON-c-ZrO}_2$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления смеси порошков Al_2O_3 и SiO_2 использовали Al_2O_3 (Aldrich, Бельгия, чистота 97,5 %) и SiO_2 (Merck, Германия, чистота 97,5 %). Данные компоненты тщательно взвешивали в весовой пропорции (табл. 1), отвечающей стехиометрии муллита, равной 3:2, перемешивали в планетарной мельнице (RETSCH PM 400) в течение ~ 10 мин.

Синтез порошков $\beta\text{-SiAlON}$, TiC , TaB_2 и NbC проводили в плазмохимической установке в вакууме при 1600 °C в течение 1 ч по реакциям:



Спеченный $c\text{-ZrO}_2$ получали плазменно-искровым способом в вакууме при 1400 °C под нагрузкой прессования 35 МПа в течение 2 мин с использованием исходных компонентов

Таблица 1. Характеристика исходных компонентов

Получаемый порошок	Исходные компоненты	Производитель	Степень чистоты, %
$\beta\text{-SiAlON}$	Si_3N_4 / AlN / Al_2O_3	Merck, Германия / Aldrich, Бельгия	97,5 / 99,5 / 98,5
TiC	TiO_2 / C	Merck, Германия / Aldrich, Бельгия	98,5 / 98,0
TaB_2	Ta / B_2O_3	Aldrich, Бельгия	99,0 / 98,5
NbC	NbO_2 / C	Merck, Германия / Aldrich, Бельгия	98,5 / 98,0
$c\text{-ZrO}_2$	ZrO_2 / Y_2O_3	Merck, Германия / Aldrich, Бельгия	98,5 / 99,5
Ni	Ni	Merck, Германия	99,5
Ta	Ta	Aldrich, Бельгия	99,5
Zr	Zr	Aldrich, Бельгия	99,0

(см. табл. 1) в соотношении, соответствующем диаграмме равновесия двухфазной системы $ZrO_2 - Y_2O_3$ (по Брауну и Оделлу, Фан Фукану и Келлеру) [13]. Масса компонентов (97 мол. % ZrO_2 / 3 мол. % Y_2O_3) 94,62/5,38 г на 100 г смеси, соотношение $ZrO_2/Y_2O_3 = 17,58/1$.

Спеченный твердый раствор TaB_2-NbC получали плазменно-искровым способом в вакууме при 1800 °C под нагрузкой прессования 60 МПа в течение 5 мин с использованием TaB_2 и NbC . Масса компонентов (мол. % TaB_2 / мол. % NbC) 65,64/34,36 г на 100 г смеси, соотношение $TaB_2/NbC = 1,91/1$.

Спеченные $c-ZrO_2$ и твердый раствор TaB_2-NbC измельчали в планетарной мельнице (RETSCH PM 400) в течение 30 мин до получения порошков с размерами частиц от 5 до 10 мкм.

Порошки $\beta-SiAlON$, TiC и спеченные порошки $c-ZrO_2$, и твердого раствора TaB_2-NbC со смесью добавок Ni и Ta , Ni и Zr перемешивали в планетарной мельнице (RETSCH PM 400) в течение ~ 10 мин (табл. 2).

Полученную смесь порошков Al_2O_3 и SiO_2 перемешивали с приготовленными группами смесей порошков: $\beta-SiAlON/TiC/Ni/Ta/TaB_2-NbC$, $\beta-SiAlON/TiC/Ni/Zr/TaB_2-NbC$, $\beta-SiAlON/c-ZrO_2/Ni/Ta/TaB_2-NbC$ и $\beta-SiAlON/c-ZrO_2/Ni/Zr/TaB_2-NbC$ в планетарной мельнице (RETSCH PM 400) в течение ~ 10 мин для дальнейшего спекания.

Полученные смеси компонентов насыпали в графитовую пресс-форму диаметром 30 мм и спекали плазменно-искровым методом (SPS, Summimoto, model SPS 825. CE, Dr. Sinter, Япония) в вакууме (6 Па) под нагрузкой прессова-

ния 60 МПа с выдержкой 2 мин в диапазоне 1200–1600 °C со скоростью нагрева 100 °C/мин.

Фазовый состав синтезированных порошков и спеченных образцов, а также микроструктуру, относительную плотность $\rho_{отн}$, линейную усадку Δl , модуль упругости E , твердость по Виккерсу HV , ударную вязкость K_{Ic} определяли по известным методикам [7]. Теоретическая плотность компонентов, г/см³: муллит 3,17, $\beta-Si_3Al_3O_3N_5$ 3,09, TiC 4,93, $c-ZrO_2$ 6,27, TaB_2 11,70, NbC 7,82, Ni_3Ti 7,9, Ni_3Ta 12,0, Ni_3Zr 8,3, $NiTi$ 6,6, $NiTa$ 9,56, $NiZr$ 7,4, $NiZr_2$ 7,2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав синтезированных порошков $SiAlON$ и TiC представлен интенсивными дифракционными максимумами $\beta-SiAlON$ и TiC с незначительным количеством непрореагировавшего AlN и оксикарида титана соответственно (рис. 1). Кристаллическая фаза TiC_xO_y является нестехиометрическим составом TiC , она содержит непрореагировавшее количество TiO_2 и C . Полученные порошки TaB_2 и NbC состоят из развитых кристаллических фаз TaB_2 и NbC .

Спеченный $c-ZrO_2$ характеризуется развитыми дифракционными максимумами данной фазы (рис. 2). Это объясняется встраиванием (интеркаляцией) катионов Y^{3+} в кристаллическую структуру тетрагонального ZrO_2 , стимулирующего перестраивание тетрагональной структуры ZrO_2 в кубическую с образованием твердого раствора (кубического) ZrO_2 при 1400 °C и под нагрузкой прессования 35 МПа, исходя из фазовой диаграм-

Таблица 2. Весовые пропорции и соотношение компонентов в исходных смесях порошков*

Показатели	Состав			
	M20SiAl3TiC25Ni 25Ta27(50TaB ₂ - 50NbC)	M20SiAl3TiC25Ni 25Zr27(50TaB ₂ - 50NbC)	M20SiAl3ZrO ₂ 25Ni 25Ta27(50TaB ₂ - 50NbC)	M20SiAl3ZrO ₂ 25Ni 25Zr27(50TaB ₂ - 50NbC)
Масса компонентов, г на 100 г смеси:				
20 мол. % $\beta-Si_3Al_3O_3N_5$ / 3 мол. % TiC / 25 мол. % Ni / 25 мол. % Ta / 27 мол. % (50TaB ₂ -50NbC)	35,21 / 1,12 / 9,01 / 28,15 / 26,51	–	–	–
20 мол. % $\beta-Si_3Al_3O_3N_5$ / 3 мол. % TiC / 25 мол. % Ni / 25 мол. % Zr / 27 мол. % (50TaB ₂ -50NbC)	–	41,18 / 1,31 / 10,54 / 16,54 / 30,43	–	–
20 мол. % $\beta-Si_3Al_3O_3N_5$ / 3 мол. % $c-ZrO_2$ / 25 мол. % Ni / 25 мол. % Ta / 27 мол. % (50TaB ₂ -50NbC)	–	–	35,0 / 2,28 / 8,96 / 28,0 / 25,76	–
20 мол. % $\beta-Si_3Al_3O_3N_5$ / 3 мол. % ZrO_2 / 25 мол. % Ni / 25 мол. % Zr / 27 мол. % (50TaB ₂ -50NbC)	–	–	–	40,65 / 2,65 / 10,41 / 16,32 / 29,97
Соотношение $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ / $\beta-Si_3Al_3O_3N_5$ / TiC / Ni / Ta / 50TaB ₂ -50NbC, $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ / $\beta-Si_3Al_3O_3N_5$ / TiC / Ni / Zr / 50TaB ₂ -50NbC, $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ / $\beta-Si_3Al_3O_3N_5$ / $c-ZrO_2$ / Ni / Ta / 50TaB ₂ -50NbC, $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ / $\beta-Si_3Al_3O_3N_5$ / $c-ZrO_2$ / Ni / Zr / 50TaB ₂ -50NbC	2,84 / 89,28 / 11,1 / 3,55 / 3,77	2,42 / 76,33 / 9,48 / 6,04 / 3,28	2,85 / 43,86 / 11,16 / 3,57 / 3,88	2,46 / 37,73 / 9,60 / 6,12 / 3,34
* Масса компонентов ($3Al_2O_3$ / $2SiO_2$) составляет 71,8/28,2 г на 100 г смеси.				

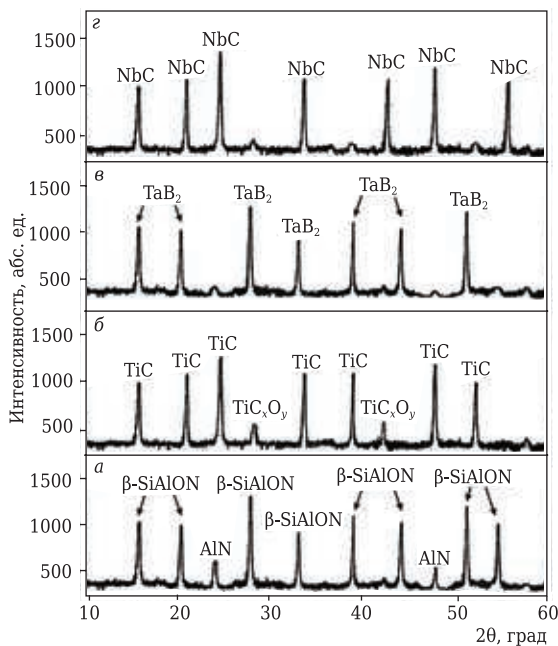


Рис. 1. Фазовый состав порошков β -SiAlON (а), TiC (б), TaB₂ (в), NbC (г), синтезированных плазмохимическим способом при 1600 °С: TiC_xO_y — оксикарбид титана

мы равновесия двухфазной системы ZrO₂–Y₂O₃ (по Брауну и Одделлу, Фан Фукану и Келлеру) [13].

Рентгенограмма спеченного твердого раствора TaB₂–NbC представлена более интенсивными дифракционными максимумами (Nb,Ta)C,B и менее развитыми (Ta,Nb)B,C (рис. 3). Это объясняется более активным встраиванием (интеркаляцией) катиона Ta⁴⁺ малого размера в плотную (кубическую) структуру NbC по сравнению с менее интенсивным встраиванием катиона Nb⁴⁺ большего размера в менее плотную (гексагональную) структуру TaB₂. Различие интенсивностей дифракционных максимумов (Nb,Ta)C,B и (Ta,Nb)B,C объясняется большей разницей размеров катионов Ta⁴⁺ и Nb⁴⁺ и, как результат, разноразвитыми структурными процессами образования твердых растворов в твердой фазе под нагрузкой прессования 70 МПа. Влияние размеров катионов Ta⁴⁺ и Nb⁴⁺ пропорционально развитию кристаллических фаз (Nb,Ta)C,B, (Ta,Nb)B,C и соответствует соотношению TaB₂ и NbC. Микроструктура спеченного твердого раствора TaB₂–NbC кристаллическая, частично неоднородно спекшаяся и различно агломерированная с небольшим количеством пор разных размеров, в частности в кристаллической (Nb,Ta)C,B области, в которой заметны плотно спекшиеся частицы (Ta,Nb)B,C с кристаллической областью (Nb,Ta)C,B (рис. 4). Такая микроструктура обусловлена активным встраиванием малого катиона Ta⁴⁺ в плотную (кубическую) структуру NbC, в результате чего TaB₂ в меньшей степени стимулирует спекание и в основном расходуется на кристаллизацию фазы (Nb,Ta)C,B (см. рис. 3). Это замедляет твердофаз-

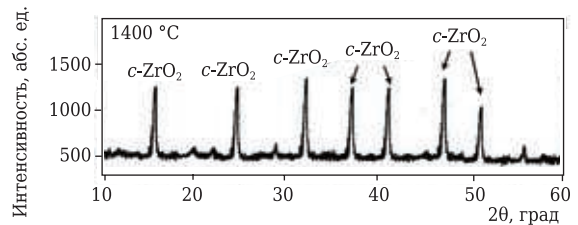


Рис. 2. Фазовый состав c-ZrO₂, спеченного плазменно-искровым способом при 1400 °С

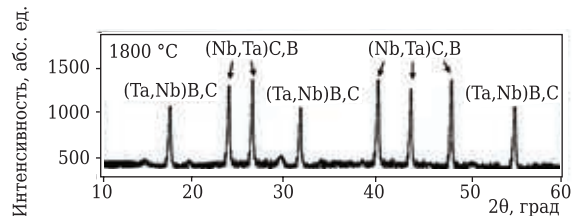


Рис. 3. Фазовый состав двойного твердого раствора TaB₂–NbC, спеченного плазменно-искровым способом при 1800 °С (соотношение 50TaB₂–50NbC): (Nb,Ta)C,B — твердый раствор борокарбида тантала; (Ta,Nb)B,C — твердый раствор карбоборида ниобия

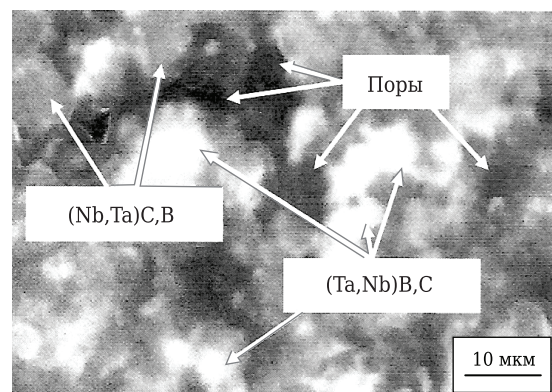


Рис. 4. Микроструктура твердого раствора TaB₂–NbC, спеченного плазменно-искровым способом при 1800 °С (соотношение 50TaB₂–50NbC), с указанием кристаллических областей (Nb,Ta)C,B и (Ta,Nb)B,C

ное спекание зерен (Nb,Ta)C,B и (Ta,Nb)B,C. Образование плотно спекшихся частиц (Ta,Nb)B,C с кристаллической областью (Nb,Ta)C,B связано с менее развитой кристаллизацией фазы (Ta,Nb)B,C (см. рис. 3), в ходе которой NbC в основном стимулирует спекание в сочетании с плотной компоновкой спекаемых частиц TaB₂ и NbC. В результате равномернее и интенсивнее спекаются частицы TaB₂ и NbC, уплотняются и укрепляются границы зерен данных твердых растворов по сравнению с формированием промежуточного слоя (Nb,Ta)C,B на пограничных участках спекаемых частиц TaB₂ и NbC, значительно снижается хрупкость и интенсивно развиваются упругие свойства на границах частиц (Nb,Ta)C,B и (Ta,Nb)B,C (рис. 5).

Фазовый состав образцов, спеченных плазменно-искровым методом в диапазоне 1200–1600 °С, показан на рис. 6.

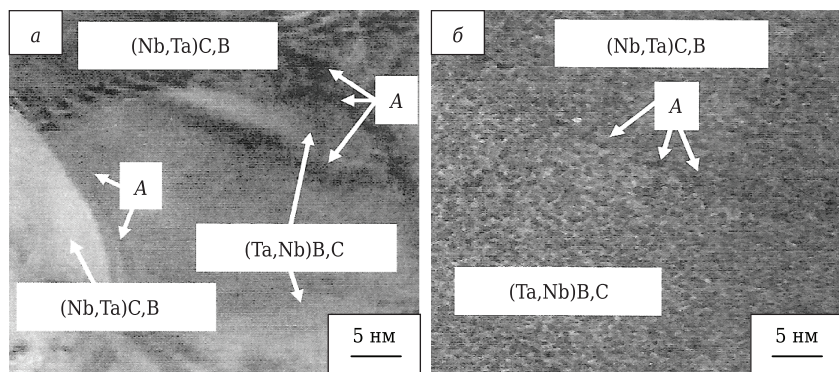


Рис. 5. Микроструктура спеченного при 1800 °C твердого раствора с соотношением 50TaB₂–50NbC с обозначением границ зерен (а), областей (б) (Nb,Ta)C,B и (Ta,Nb)B,C: А — пограничный слой (Nb,Ta)C,B

Образцы со смесью Ni и Ta, Ni и Zr характеризуются интенсивной муллитизацией и большей кристаллизацией фазы (Nb,Ta)C,B по сравнению с менее развитой кристаллической фазой (Ta,Nb)B,C в интервале 1400–1600 °C. Развитие муллита обусловлено активным растворением Al₂O₃ и SiO₂ в расплаве никеля с образованием и структурированием стехиометрического

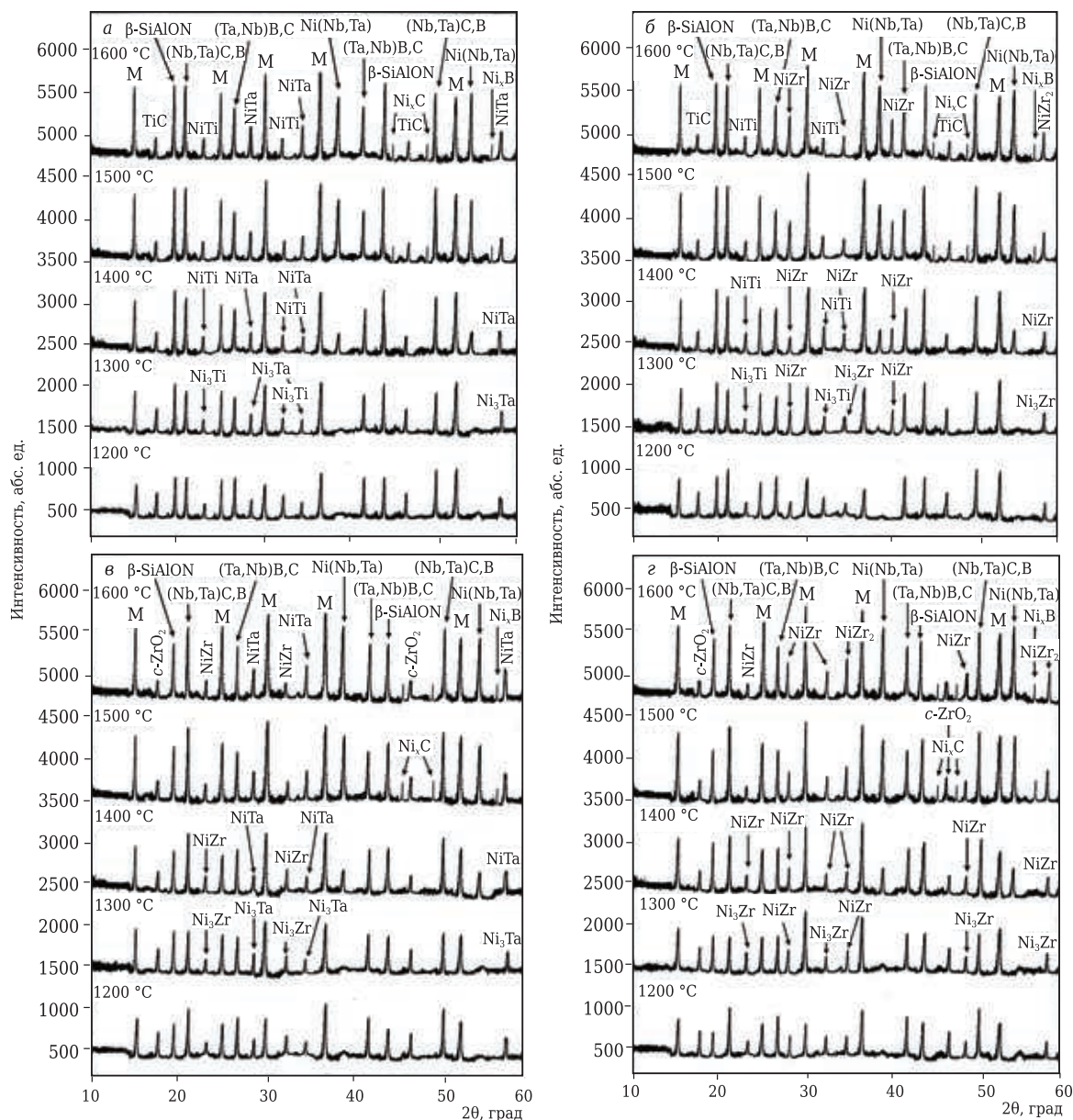
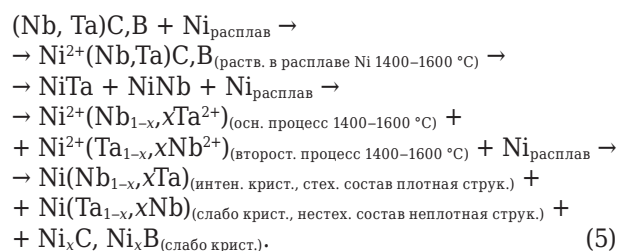


Рис. 6. Фазовый состав образцов составов M20SiAl3TiC25Ni25Ta27(50TaB₂–50NbC) (а), M20SiAl3TiC25Ni25Zr27(50TaB₂–50NbC) (б), M20SiAl3ZrO₂25Ni25Ta27(50TaB₂–50NbC) (в) и M20SiAl3ZrO₂25Ni25Zr27(50TaB₂–50NbC) (з), спеченных в диапазоне 1200–1600 °C: М — муллит (3Al₂O₃·2SiO₂); Ni(Nb,Ta) — твердый раствор никельниобийтантала; Ni₃C, Ni₃B — нестехиометрические составы карбида и бориды никеля; Ni₃Ti — триникельтитан; Ni₃Ta — триникельтантал; Ni₃Zr — триникельцирконий; NiTi — никельтитан; NiTa — никельтантал; NiZr — никельцирконий; NiZr₂ — никельдицирконий

состава муллита через данный расплав. Большая кристаллизация фазы (Nb,Ta)C,B объясняется более интенсивным растворением менее плотной структуры (Nb,Ta)C,B в расплаве никеля в интервале 1400–1600 °С. В образцах наблюдается интенсивная кристаллическая фаза Ni(Nb,Ta), развитие которой схоже по интенсивности с кристаллической фазой (Nb,Ta)C, B, также заметно отсутствие кристаллической фазы Ni(Ta,Nb) в интервале 1400–1600 °С (см. рис. 6, а–г). Это связано с низкой растворимостью (Ta,Nb)B,C в расплаве никеля. Кристаллическая фаза Ni(Nb,Ta) отличается по составу от (Nb,Ta)C,B в интервале 1400–1600 °С (см. рис. 6, а–г) и, в частности, содержит только компоненты металлической фазы. Отсюда, кристаллический Ni(Nb,Ta) — металлическая фаза. Фаза Ni(Nb,Ta) инициируется при 1400 °С в расплаве никеля, развивается через насыщенный (эвтектический) в интервале 1400–1500 °С и перенасыщенный (перизэвтектический) в интервале 1500–1600 °С расплав никеля под нагрузкой прессования 60 МПа по реакциям:



В образцах заметно разное развитие кристаллической фазы β -SiAlON, более интенсивное в образцах со смесью TiC и Ta, TiC и Zr, чем в образцах со смесью c-ZrO₂ и Ta, c-ZrO₂ и Zr в интервале 1200–1600 °С (см. рис. 6). Это обусловлено более активным встраиванием катионов Ti⁴⁺, Ta⁴⁺ меньших размеров и катиона Zr⁴⁺ большего размера в тетраэдрическую структуру AlN_xO_{4-x} и частично в тетраэдрическую структуру SiN_xO_{4-x} сиалона при более интенсивном растворении смесей TiC и Ta, TiC и Zr в расплаве никеля в отличие от постепенного растворения смесей c-ZrO₂ и Ta, c-ZrO₂ и Zr в расплаве никеля.

В образцах наблюдаются небольшой интенсивности кристаллические фазы Ni₃Ti, Ni₃Ta и Ni₃Zr в интервале 1200–1300 °С (см. рис. 6, а–г). Кристаллическая фаза Ni₃Ti образуется по реакции конгруэнтного плавления Ni₃Ti₃ + NiTi $\rightleftharpoons$ Ni₃Ti при 1140 °С, кристаллическая фаза Ni₃Ta — по реакции перизэвтектонидики Ni₈Ta $\rightleftharpoons$ Ni_{тв.} + Ni₃Ta при 1150 °С и эвтектической реакции Ni₈Ta_{расплав} $\rightleftharpoons$ Ni_{тв.} + Ni₃Ta при 1230 °С, кристаллическая фаза Ni₃Zr — по реакциям перизэвтектонидики Ni₇Zr₂ + Ni₂₁Zr₈ $\rightleftharpoons$ Ni₃Zr, Ni₇Zr₂ + Ni₅Zr₂ $\rightleftharpoons$ Ni₃Zr при 1170 °С в диаграммах равновесия двухфазных систем Ni–Ti, Ni–Ta и Ni–Zr [14–16]. В результате в образцах заметно некоторое замедление развития кристалличе-

ских фаз TiC и c-ZrO₂ в интервале 1200–1300 °С (см. рис. 6, а–г).

Небольшой прирост кристаллической фазы NiTi наблюдается в образцах в интервале 1500–1600 °С (см. рис. 6, а, б), она формируется по перизэвтектической реакции расплав + Ni₃Ti $\rightleftharpoons$ NiTi при 1400 °С. Это соответствует диаграмме равновесия двухфазной системы Ni–Ti [14]. Слабое развитие кристаллической фазы NiTi обусловлено наиболее активным встраиванием катионов Ti⁴⁺ в тетраэдрическую структуру AlN_xO_{4-x} сиалона (см. рис. 6, а, б).

Интенсивная кристаллическая фаза NiTa наблюдается в образцах в интервале 1500–1600 °С (см. рис. 6, а, в), она образуется по эвтектической реакции расплав $\rightleftharpoons$ Ni₂Ta + NiTa при 1350 °С с инициацией кристаллизации NiTa при 1400 °С. Развитию данной реакции способствует растворение Ni₃Ta в расплаве с образованием Ni₂Ta по перизэвтектической реакции расплав + Ni₃Ta $\rightleftharpoons$ Ni₂Ta при 1400 °С. Данные процессы коррелируют с диаграммой равновесия двухфазной системы Ni–Ta [15, 17].

Однако заметны дифракционные максимумы NiZr меньшей интенсивности в образцах в интервале 1400–1600 °С (см. рис. 6, б–г). Данная фаза инициируется по эвтектической реакции Ni₁₁Zr₉ $\rightleftharpoons$ Ni₁₀Zr₇ + NiZr в интервале 1200–1300 °С и развивается через эвтектическую реакцию Ni₃Zr + расплав $\rightleftharpoons$ NiZr в диапазоне 1300–1400 °С (см. рис. 6). Кристаллизация фазы NiZr по эвтектической реакции более интенсивна по сравнению с развитием кристаллической фазы Ni₃Zr до 1300 °С (см. рис. 6, б, г). Это связано с разными реакциями образования кристаллических фаз Ni₃Zr и NiZr в твердой фазе. Выше 1400 °С замедляется кристаллизация фазы NiZr и инициируется кристаллизация фазы NiZr₂ (см. рис. 6, б, г) через эвтектическую реакцию расплав $\rightleftharpoons$ NiZr + NiZr₂ при 1400 °С с формированием данного расплава по эвтектическим реакциям Ni₇Zr₂ + Ni₁₁Zr₉ $\rightleftharpoons$ расплав и Ni₁₀Zr₇ + Ni₂₁Zr₈ $\rightleftharpoons$ расплав. Кристаллическая фаза NiZr₂ более развита по сравнению с кристаллизацией фазы NiZr в интервале 1500–1600 °С (см. рис. 6, б, г). Это связано с растворением NiZr в эвтектических расплавах с образованием расплава состава Ni₁₁Zr₉ по перитектической реакции расплав + NiZr $\rightleftharpoons$ Ni₁₁Zr₉ при 1500 °С. Данные реакции соответствуют диаграмме равновесия двухфазной системы Ni–Zr [16, 18].

Не обнаружено взаимодействие муллита, β -SiAlON, c-ZrO₂ с TiC, твердыми растворами и интерметаллическими соединениями разных составов, поскольку отсутствуют продукты распада муллита и сиалона, окисления сиалона, TiC, (Nb,Ta)C,B, Ni(Nb,Ta), (Ta,Nb)B,C, NiTi, NiTa, NiZr и NiZr₂ в интервале 1200–1600 °С. Также не наблюдается реакций между TiC, c-ZrO₂, (Nb,Ta)C,B, (Ta,Nb)B,C и порошками Ta, Zr. Это обусловле-

но более развитым растворением порошков Ta и Zr в расплаве никеля. В результате отсутствуют дополнительные дифракционные максимумы и их смещения в интервале 1200–1600 °С.

Состав, интенсивность пиков элементов кристаллических фаз и влияние катионов Ti^{4+} , Ta^{4+} , Zr^{4+} на развитие пиков Si и Al в сиалоне спеченных при 1500 °С образцов, исследуемых методом рентгеновской спектроскопии рассеянных энергий, показаны на рис. 7.

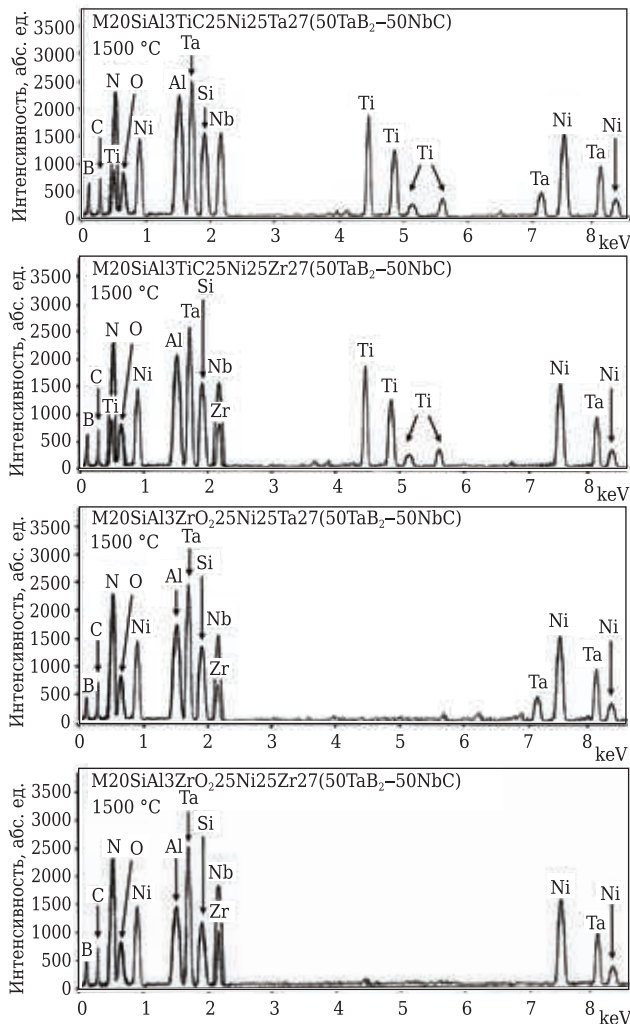


Рис. 7. Состав и интенсивность пиков элементов кристаллических фаз образцов, спеченных при 1500 °С

Интенсивности пиков элементов кристаллических фаз (см. рис. 7) соответствуют развитию кристаллических фаз образцов при 1500 °С (см. рис. 6, а–г). Формирование пиков Si и Al разной интенсивности в спеченных при 1500 °С образцах связано с активным структурированием кристаллических фаз муллита и сиалона через расплав никеля (см. рис. 6, а–г). Расположение пиков Si и Al в составе муллита и сиалона совпадает, поскольку в обоих соединениях катионы Si и Al равнокоординированные и находятся в схожих видоэдрических позициях кристаллических структур данных фаз. С другой стороны, наиболее активное встраивание катионов Ti^{4+} и Ta^{4+} , Ti^{4+} и Zr^{4+} в тетраэдрическую структуру AlN_xO_{4-x} сиалона через интенсивное растворение смесей TiC и Ta, TiC и Zr в расплаве никеля способствует формированию интенсивных пиков Si и Al, в отличие от меньшей интенсивности пиков Si и Al при менее активном встраивании катионов Zr^{4+} и Ta^{4+} , Zr^{4+} и Zr^{4+} в тетраэдрическую структуру AlN_xO_{4-x} сиалона через постепенное растворение смесей c-ZrO₂ и Ta, c-ZrO₂ и Zr в расплаве никеля. Интенсивный пик титана (4,5 keV) связан с активным встраиванием катиона Ti^{4+} в тетраэдрическую структуру AlN_xO_{4-x} сиалона. В результате в сиалоне образцов со смесью TiC и Ta, TiC и Zr заметно большее процентное содержание Si и Al, Ti/Ta, Ti/Zr в отличие от процентного содержания Si и Al, Zr/Ta, Zr/Zr в сиалоне образцов со смесью c-ZrO₂ и Ta, c-ZrO₂ и Zr (табл. 3). Интенсивный пик Ta (1,70 keV) и менее интенсивный пик Nb (2,2 keV) обусловлены соответственно интенсивной кристаллизацией фаз (Nb,Ta)C,B, Ni(Nb,Ta) и менее кристаллической фазой (Ta,Nb)B,C при 1500 °С (см. рис. 6, а–г). Большая интенсивность пиков Ni (0,85, 7,5 keV) в сочетании со средней интенсивностью пика Ti (0,5, 4,9 keV), Ta (8,18 keV) и Zr (2,2 keV) обусловлена соответственно образованием кристаллических фаз NiTi, NiTa и NiZr при 1500 °С (см. рис. 6, а–г). В образце со смесью c-ZrO₂ и Zr заметен более узкий пик Zr большей интенсивности (2,2 keV). Это объясняется растворением NiZr в эвтектических расплавах, образованных из $Ni_7Zr_2 + Ni_{11}Zr_9$ и $Ni_{10}Zr_7 + Ni_{21}Zr_8$, с формированием перитектического расплава состава $Ni_{11}Zr_9$, через который кристаллизуется фаза

Таблица 3. Процентное содержание Si и Al, Ti, Ta, Zr в сиалоне*

Состав	Содержание, %						
	Si	Al	O	N	Ti / Ta	Ti / Zr	Zr / Ta
M20SiAl3TiC25Ni25Ta27(50TaB ₂ -50NbC)	19,35	42,60	12,22	11,70	6,40/7,73	–	–
M20SiAl3TiC25Ni25Zr27(50TaB ₂ -50NbC)	18,82	40,68	11,82	11,64	–	10,47/6,57	–
M20SiAl3ZrO ₂ 25Ni25Ta27(50TaB ₂ -50NbC)	17,94	38,97	11,60	11,25	–	–	11,95/8,29
M20SiAl3ZrO ₂ 25Ni25Zr27(50TaB ₂ -50NbC)	16,82	36,73	11,46	11,12	–	–	11,64/12,23

* Процентное содержание Si, Al, O, N и Ti, Ta, Zr в сиалоне определялось из интенсивностей дифракционных максимумов сиалона и (Nb,Ta)C,B, Ni(Nb,Ta), (Ta,Nb)B,C, NiTi, NiTa, NiZr, NiZr₂ при 1500 °С (рис. 6, а–г), погрешность содержания которых составляла соответственно ±0,3; ±0,35; ±0,2; ±0,31 и ±0,31; ±0,35; ±0,38. Общее содержание Si, Al, O, N и Ti, Ta, Zr в сиалоне при 1500 °С образцов равно 100 %.

NiZr_2 при 1500 °C (см. рис. 6, з). Одновременно в образцах интенсивность пика Nb (2,2 keV) выше интенсивности пика Zr (2,2 keV). Это обусловлено большей кристаллизацией (Ta,Nb)B,C по сравнению с менее развитой кристаллизацией NiZr и NiZr_2 при 1500 °C (см. рис. 6, б–з). В то же время, наблюдаемые пики Ti (5,17, 5,52 keV) и Ta (7,18 keV) малой интенсивности связаны соответственно с малой и неполной кристаллизацией фаз NiTi и NiTa при 1500 °C (см. рис. 6, а–в), вызванной интенсивным встраиванием катионов Ti^{4+} и Ta^{4+} в тетраэдрическую структуру $\text{AlN}_x\text{O}_{4-x}$ сиалона в ходе растворения TiC и Ta в расплаве никеля при 1500 °C (см. рис. 6, а–в).

Разное влияние катионов Ti^{4+} , Ta^{4+} и Zr^{4+} на развитие пиков Si и Al в сиалоне по-разному влияет на процентное содержание Si и Al, Ti, Ta, Zr в сиалоне образцов при 1500 °C (см. табл. 3).

Микроструктура керамической фазы образца со смесью TiC и Ta более равномерно и плотно спекшаяся, мелкозернистая, с отсутствием пор (рис. 8, а). Это обусловлено равноинтенсивным и полным встраиванием катионов Ti^{4+} и Ta^{4+} в тетраэдрическую структуру $\text{AlN}_x\text{O}_{4-x}$ сиалона (см. рис. 6, а), что способствует интенсивной диффузии через оксидный компонент сиалона и равномерному спеканию частиц сиалона с частицами (Ta,Nb)B,C, (Nb,Ta)C,B и Ni(Nb,Ta). Примерно схожая микроструктура керамической

фазы наблюдается в образце со смесью $c\text{-ZrO}_2$ и Ta (рис. 8, в), содержащая отдельно расположенные агломераты разных размеров и немного большее количество мелких пор. Более мелкие агломераты состоят из слабо спекшихся частиц сиалона и (Ta,Nb)B,C, а крупные агломераты — из сильно спекшихся частиц сиалона, (Nb,Ta)C,B и Ni(Nb,Ta). Образование данных агломератов объясняется более неоднородным спеканием указанных частиц, вызванным менее активной диффузией через оксидный компонент сиалона в ходе неравномерного встраивания катионов Zr^{4+} и Ta^{4+} в тетраэдрическую структуру $\text{AlN}_x\text{O}_{4-x}$ сиалона (см. рис. 6, в). Такое спекание приводит к неполному заполнению пор.

В образцах со смесью TiC и Zr, $c\text{-ZrO}_2$ и Zr заметна более неоднородно спекшаяся микроструктура керамических фаз со значительным содержанием агломератов разных размеров, состоящих из различно спекшихся частиц (Nb,Ta)C,B, Ni(Nb,Ta) и (Ta,Nb)B,C и пор больших размеров (рис. 8, б, з). При этом образуются более плотные, монолитные агломераты (Nb,Ta)C,B и Ni(Nb,Ta) размерами до 5–8 мкм в отличие от менее плотных агломератов (Ta,Nb)B,C размерами 2,5–5 мкм. Это связано с разной интенсивностью рекристаллизации частиц (Nb,Ta)C,B, Ni(Nb,Ta) и (Ta,Nb)B,C, растворения порошка Zr с TiC и $c\text{-ZrO}_2$ в расплаве никеля, в ходе которого формируются

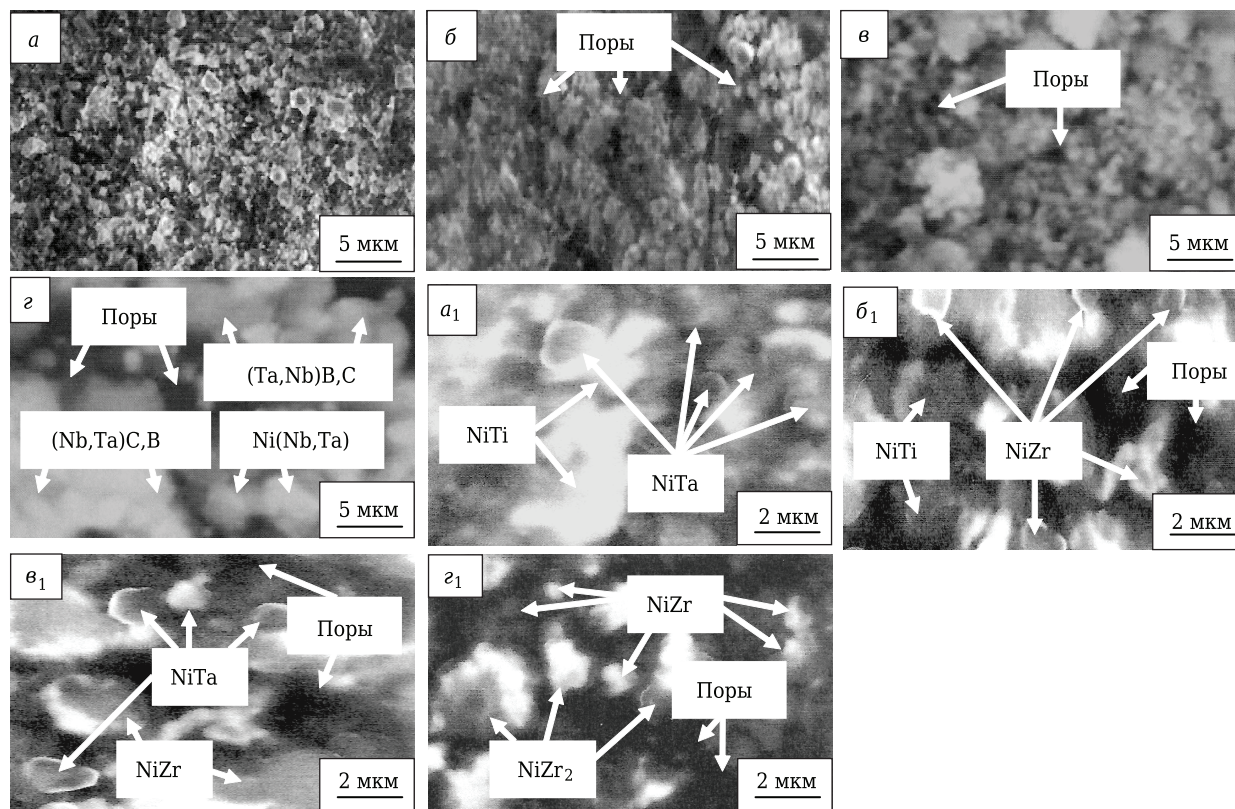


Рис. 8. Микроструктура керамических (а–в) и металлических фаз (а₁–з₁) образцов составов M20SiAl3TiC25Ni25Ta27(50TaB₂–50NbC) (а, а₁), M20SiAl3TiC25Ni25Zr27(50TaB₂–50NbC) (б, б₁), M20SiAl3ZrO₂25Ni25Ta27(50TaB₂–50NbC) (в, в₁) и M20SiAl3ZrO₂25Ni25Zr27(50TaB₂–50NbC) (з, з₁), спеченных при 1500 °C

разной вязкости эвтектический расплав NiZr и перитектический расплав NiZr₂ в спекаемых составах со смесью TiC и Zr, c-ZrO₂ и Zr. Это влияет на равномерность и интенсивность диффузионных процессов через расплав никеля, а значит, на активность рекристаллизации частиц и однородность форм, размеров агломератов твердых растворов керамической и металлической фаз. В результате микроструктура керамической фазы образца со смесью c-ZrO₂ и Zr более неравномерная и сильно агломерированная (см. рис. 8, з).

Микроструктура металлических фаз (см. рис. 8, а₁, в₁) соответствует микроструктуре керамических фаз образцов со смесью TiC и Ta, c-ZrO₂ и Ta (см. рис. 8, а, в). Однако в микроструктуре металлических фаз заметны некоторые отличия, в частности, при растворении TiC и c-ZrO₂ в расплаве никеля частицы NiTi более плотно спекшиеся в виде мягких агломератов размерами 2–5 мкм (см. рис. 8, а₁), в отличие от отдельно расположенных, крупных частиц NiZr размерами 2–2,5 мкм, между которыми наблюдаются поры (см. рис. 8, в₁).

В ходе растворения порошка Ta в расплаве никеля формируются частично спекшиеся частицы NiTa в виде мягких агломератов, состоящих из более мелких частиц NiTa (см. рис. 8, а₁), по сравнению с отдельно расположенными, мелкими частицами NiTa более округлой формы (см. рис. 8, в₁). Различия структур и форм частиц NiTi, NiZr и NiTa обусловлены разными реакциями образования кристаллических фаз NiTi, NiZr и NiTa в соответствующих периевтектическом расплаве NiTi и эвтектических расплавах NiZr и NiTa при 1500 °C.

В свою очередь, микроструктуры металлических фаз (см. рис. 8, б₁, г₁) более неоднородны и содержат большее количество пор по сравнению с микроструктурами керамических фаз образцов со смесью TiC и Zr, c-ZrO₂ и Zr (см. рис. 8, б, г). При растворении TiC и c-ZrO₂ в расплаве никеля в микроструктуре металлических фаз заметны слабо спекшиеся частицы NiTi в виде мягких агломератов размерами ~ 2,5 мкм (см. рис. 8, б₁) в отличие от частиц NiZr более округлой формы меньших размеров 0,5–1 мкм (см. рис. 8, г₁). Частицы NiTi и NiZr разделены между собой порами. Различия структур и форм частиц NiTi и NiZr связаны с разными реакциями образования кристаллических фаз NiTi и NiZr/NiZr₂ в перитектическом расплаве NiTi и эвтектическом/перитектическом расплавах NiZr/NiZr₂ при 1500 °C. В результате развивается неравномерная диффузия вещества между спекаемыми частицами NiTi и NiZr с неоднородным и неполным заполнением пор (см. рис. 8, б₁, г₁).

В ходе растворения порошка Zr в расплаве никеля формирующиеся в присутствии NiTi частицы NiZr более округлой формы и мелких размеров до 1 мкм (см. рис. 8, б₁) по сравнению

с частицами NiZr более агломерированной формы и больших размеров 1–1,5 мкм при наличии NiZr (см. рис. 8, г₁). Это объясняется отличиями реакций образования кристаллических фаз NiTi и NiZr/NiZr₂ в перитектическом расплаве NiTi и эвтектическом/перитектическом расплавах NiZr/NiZr₂ при 1500 °C. В образце со смесью c-ZrO₂ и Zr наблюдаются отдельно расположенные, плотные агломераты NiZr₂ разных размеров (см. рис. 8, г₁). Это связано с растворением частиц кристаллической фазы NiZr в эвтектических расплавах при 1300 °C с образованием перитектического расплава состава Ni₁₁Zr₉ при 1500 °C, в котором развивается неравномерная рекристаллизация (рост) частиц NiZr₂, наиболее замедляющая спекание частиц NiZr и NiZr₂, а также вызывающая неоднородное и неполное заполнение пор.

Размеры зерен кристаллических фаз, $\rho_{\text{отн}}$ и Δl в интервале 1200–1600 °C, микроструктуры границ областей оксидных и безоксидных кристаллических фаз при 1500 °C, физико-механических свойств в диапазоне 1200–1600 °C, фото отпечатков вдавливания при 1500 °C образцов со смесью TiC и Ta, c-ZrO₂ и Ta, TiC и Zr, c-ZrO₂ и Zr показаны на рис. 9–13.

Изменение $\rho_{\text{отн}}$ и Δl образцов со смесью TiC и Ta, c-ZrO₂ и Ta интенсивное и равномерное в интервале 1200–1600 °C. Это обусловлено активной кристаллизацией β -SiAlON, примерно равной кристаллизацией фаз (Nb,Ta)C,B и Ni(Nb,Ta) (см. рис. 6, а, в), однородным спеканием частиц сиалона, TiC, c-ZrO₂ с частицами (Nb,Ta)C,B, Ni(Nb,Ta) и (Ta,Nb)B,C, формированием равномерно, плотно спекшихся микроструктур керамических фаз в расплаве никеля (см. рис. 8, а, в) и развитием полидисперсного состава зерен кристаллических фаз (см. рис. 9). Состав со смесью TiC и Ta спекается немного интенсивнее с большим приростом значений $\rho_{\text{отн}}$ и Δl , чем состав со смесью c-ZrO₂ и Ta. Это коррелирует с некоторыми различиями микроструктуры керамических и металлических фаз (см. рис. 8, а, в, а₁, в₁) и распределением размеров зерен кристаллических фаз (см. рис. 9). Указанные отличия объясняются более развитыми диффузионными процессами в перитектическом расплаве NiTi и эвтектическом расплаве NiTa, в отличие от менее активных данных процессов в эвтектических расплавах NiZr и NiTa. В результате различно заполняются поры в керамических и металлических фазах спекаемых составов (см. рис. 8, а, в, а₁, в₁). Значения $\rho_{\text{отн}}$ и Δl образца со смесью c-ZrO₂ и Ta близки к значениям свойств образца со смесью TiC и Ta в интервале 1500–1600 °C. Этому способствует формирование частиц NiZr и NiTa разной формы (см. рис. 8, в₁), более полидисперсного состава зерен кристаллических фаз (см. рис. 9) по сравнению с частицами NiTi и NiTa в виде мягких агломератов (см. рис. 8, а₁).

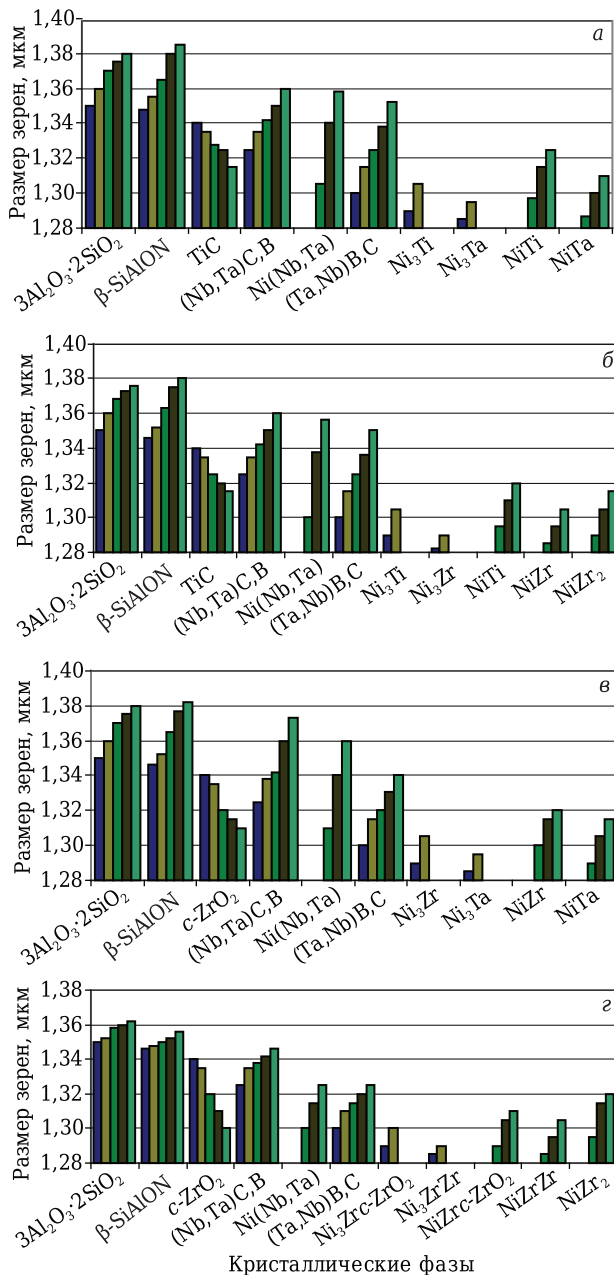


Рис. 9. Размеры зерен кристаллических фаз образцов $M_{20}SiAl_3TiC_{25}Ni_{25}Ta_{27}(50TaB_2-50NbC)$ (а), $M_{20}SiAl_3TiC_{25}Ni_{25}Zr_{27}(50TaB_2-50NbC)$ (б), $M_{20}SiAl_3ZrO_2_{25}Ni_{25}Ta_{27}(50TaB_2-50NbC)$ (в) и $M_{20}SiAl_3ZrO_2_{25}Ni_{25}Zr_{27}(50TaB_2-50NbC)$ (г), спеченных в интервале 1200–1600 °С: ■ — 1200 °С; ■ — 1300 °С; ■ — 1400 °С; ■ — 1500 °С; ■ — 1600 °С

Образец со смесью TiC и Zr показывает постепенный рост $\rho_{отн}$ и Δl в интервале 1200–1600 °С. Это связано с неравномерными и неполными диффузионными процессами в твердой фазе в ходе реакций конгруэнтного плавления с Ni_3Ti_3 и реакций перитектики с Ni_7Zr_2 и $Ni_{21}Zr_8$, Ni_7Zr_2 и Ni_5Zr_2 в интервале 1200–1300 °С, формированием неоднородно спекшейся микроstructures керамической фазы с агломератами и множеством пор разных размеров (см. рис. 8, б), менее развитыми диффузионными процессами

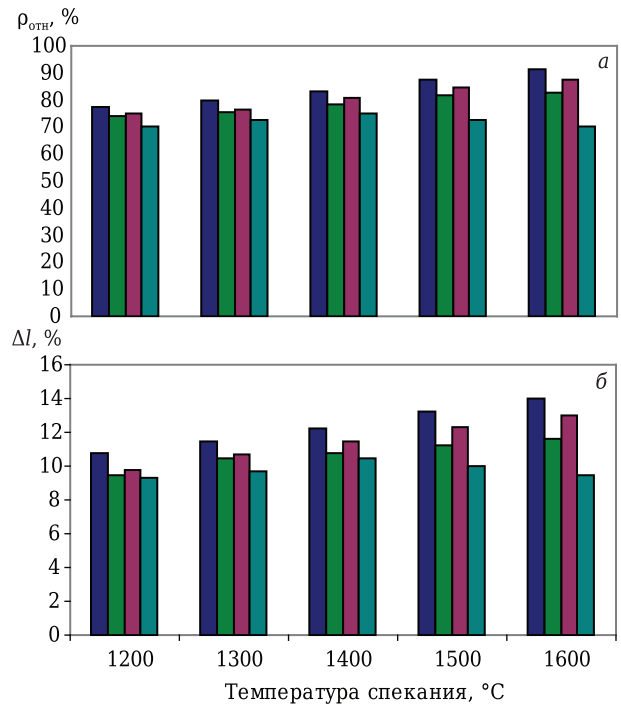


Рис. 10. Развитие $\rho_{отн}$ (а) и Δl (б) образцов $M_{20}SiAl_3TiC_{25}Ni_{25}Ta_{27}(50TaB_2-50NbC)$ (■), $M_{20}SiAl_3TiC_{25}Ni_{25}Zr_{27}(50TaB_2-50NbC)$ (■), $M_{20}SiAl_3ZrO_2_{25}Ni_{25}Ta_{27}(50TaB_2-50NbC)$ (■) и $M_{20}SiAl_3ZrO_2_{25}Ni_{25}Zr_{27}(50TaB_2-50NbC)$ (■), спеченных в интервале 1200–1600 °С

в металлической фазе с образованием разноспекшихся частиц $NiTi$ и $NiZr$ разных форм и размеров (см. рис. 8, б₁) и формированием относительно моносиперного состава зерен кристаллических фаз (см. рис. 9).

Образец со смесью $c-ZrO_2$ и Zr показывает неоднородное развитие $\rho_{отн}$ и Δl , в частности плавное увеличение значений свойств до 1400 °С и их уменьшение в интервале 1400–1600 °С. Плавный рост свойств до 1400 °С вызван неравномерными и неполными диффузионными процессами в твердой фазе в ходе реакций перитектики с Ni_7Zr_2 и $Ni_{21}Zr_8$, Ni_7Zr_2 и Ni_5Zr_2 в интервале 1200–1300 °С. Уменьшение значений $\rho_{отн}$ и Δl в интервале 1400–1600 °С обусловлено формированием более неравномерно спекшейся микроstructures керамической фазы с рекристаллизацией частиц $(Nb,Ta)C,B$, $Ni(Nb,Ta)$ и $(Ta,Nb)B,C$ (см. рис. 8, з), наименее активными диффузионными процессами в металлической фазе с частичной рекристаллизацией частиц $NiZr$, интенсивной рекристаллизацией частиц $NiZr_2$ (см. рис. 8, з₁), а также с образованием более моносиперного состава зерен кристаллических фаз (см. рис. 9).

Развитие физико-механических свойств образцов с добавкой Ta и Zr соответствует спеканию данных составов в интервале 1200–1600 °С. Наибольший прирост E и K_{Ic} имеют образцы со смесью TiC и Ta, $c-ZrO_2$ и Ta. В образцах со

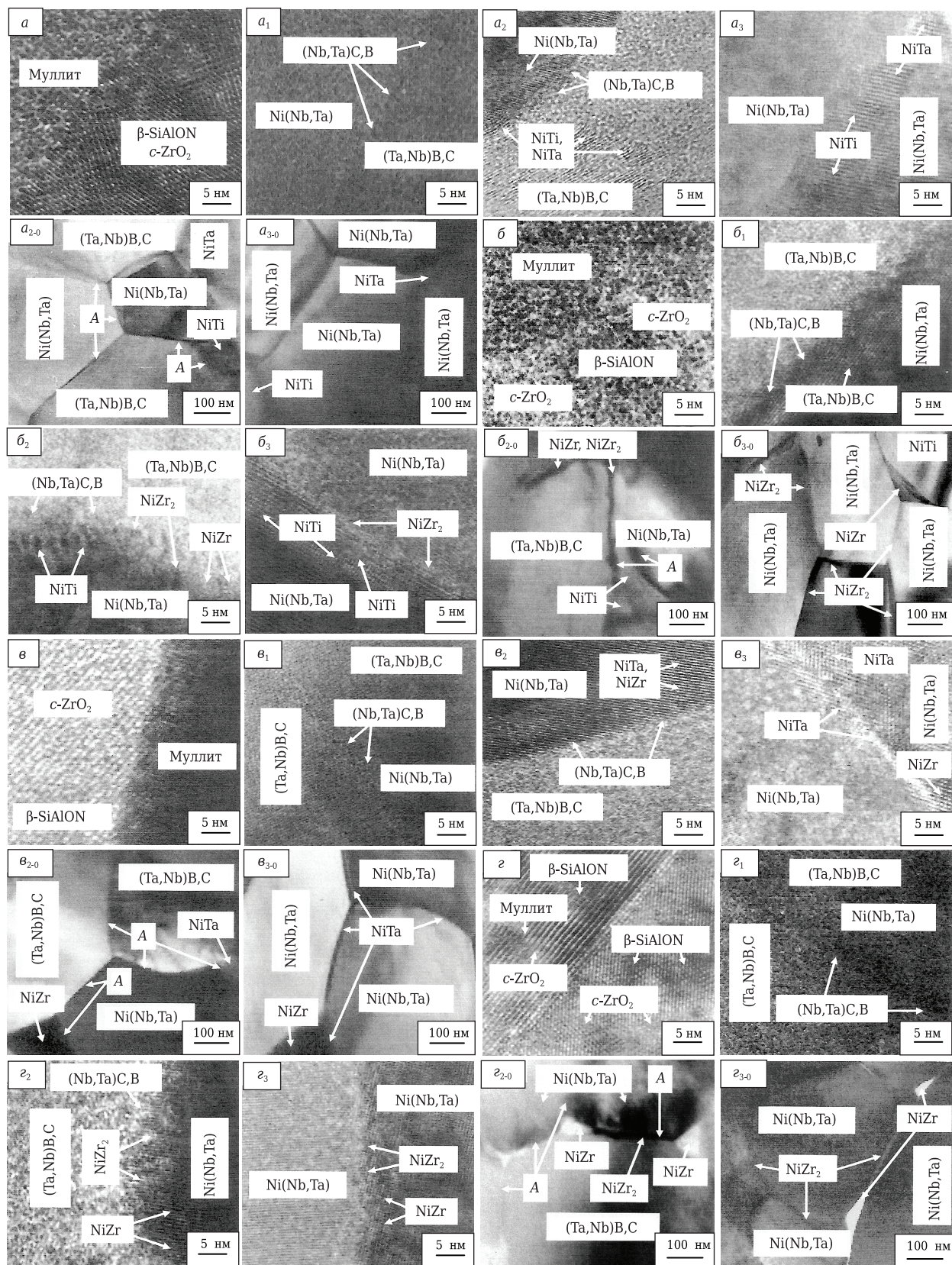


Рис. 11. Микроструктура границ областей муллита, β -SiAlON, c -ZrO₂, (Nb,Ta)C,B, (Ta,Nb)B,C, Ni(Nb,Ta), NiTi, NiTa, NiZr, NiZr₂ и границ зерен керамических и металлических фаз образцов составов M20SiAl3TiC25Ni25Ta27(50TaB₂-50NbC) (a - a_3 , a_{2-0} , a_{3-0}), M20SiAl3TiC25Ni25Zr27(50TaB₂-50NbC) ($б$ - $б_3$, $б_{2-0}$, $б_{3-0}$), M20SiAl3ZrO₂25Ni25Ta27(50TaB₂-50NbC) ($в$ - $в_3$, $в_{2-0}$, $в_{3-0}$) и M20SiAl3ZrO₂25Ni25Zr27(50TaB₂-50NbC) ($з$ - $з_3$, $з_{2-0}$, $з_{3-0}$), спеченных при 1500 °C: А — пограничный слой (Nb,Ta)C,B

смесью TiC и Zr наблюдается постепенный и примерно равномерный прирост с небольшими различиями значений HV . Заметно существенное различие значений E , которое менее выражено для K_{Ic} данных образцов. Неоднородное развитие свойств показывает образец со смесью $c\text{-ZrO}_2$ и Zr в интервале 1200–1600 °C.

Наиболее развитые E и K_{Ic} образцов со смесью TiC и Ta, $c\text{-ZrO}_2$ и Ta обусловлены разнообразием кристаллических формирований, различием форм и размеров частиц NiTi, NiTa и NiZr (см. рис. 8, a_1 , b_1), полидисперсным составом зерен кристаллических фаз (см. рис. 9), расположением областей NiTi, NiTa и NiZr разных размеров в кристаллических структурах керамической и металлической фаз, в их пограничных слоях (см. рис. 11, a_2 , a_3 , b_2 , b_3), на границах зерен в виде тонких промежуточных слоев, отдельных областей и зерен между ними (см. рис. 11, a_{2-0} , a_{3-0} , b_{2-0} , b_{3-0}). Равномерные микроstructures (см. рис. 8, a_1 , b_1) и полидисперсный состав зерен кристаллических фаз (см. рис. 9) способствуют уплотнению частиц разнородных размеров и увеличивают жесткость структур. Мелкодисперсные частицы с плотными структурами NiTi (кубический), NiTa и NiZr (ромбоэдрический) придают твердость областям керамической и металлической фаз, пограничным слоям, а также стимулируют наиболее однородное, полное рассеивание напряжений на границах частиц керамической и металлической фаз, равномерное распределение пластических свойств в структурах областей кристаллических фаз NiTi, NiTa, NiZr и в пограничных слоях. В результате наблюдаются однородные и узкие пограничные слои муллит- β -SiAlON- $c\text{-ZrO}_2$, (Ta,Nb)B,C-(Nb,Ta)C,B-Ni(Nb,Ta) (см. рис. 11, $a-a_2$, $b-b_2$), способствующие уплотнению, укреплению и развитию пластических свойств данных пограничных слоев. В ходе наиболее равномерного и полного рассеивания напряжений на границах частиц керамической и металлической фаз распространяющиеся микротрещины интенсивно взаимодействуют с частицами данных фаз, NiTi и NiTa в виде мягких агломератов, в отличие от менее активного взаимодействия микротрещин с отдельно расположенными частицами NiTa и NiZr крупных размеров. В образце со смесью TiC и Ta заметна большая трещиностойкость с отсутствием микротрещин (см. рис. 13, a_1) по сравнению с небольшими повреждениями и некоторыми мелкими сколами вокруг отпечатка вдавливания образца со смесью $c\text{-ZrO}_2$ и Ta (см. рис. 13, b_1). Трещиностойкость данных образцов при 1500 °C намного выше чем у образцов при 1300 °C, где наблюдается активное распространение нескольких микротрещин по прямолинейной (см. рис. 13, a) и извилистой траекториям с крупными сколами вокруг отпечатков вдавливания (см. рис. 13, b). Это

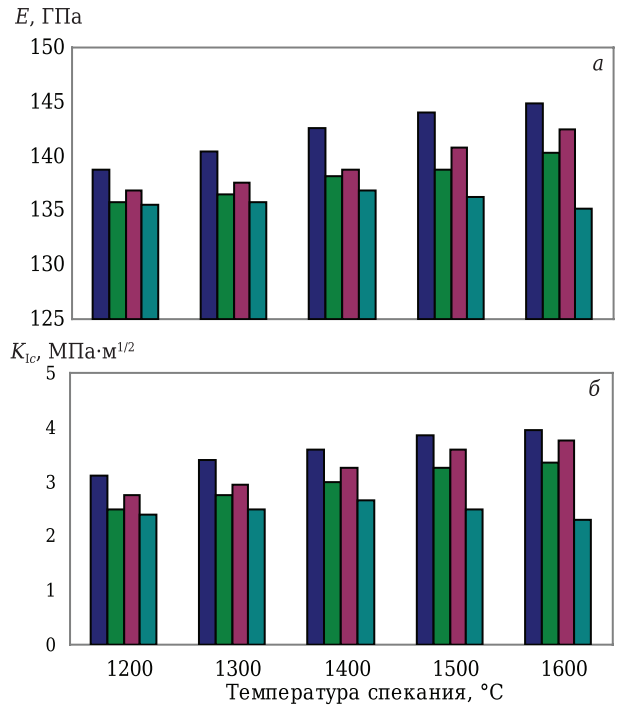


Рис. 12. Изменение E (а), K_{Ic} (б) и HV (в) образцов M20SiAl3TiC25Ni25Ta27(50TaB2-50NbC) (■), M20SiAl3TiC25Ni25Zr27(50TaB2-50NbC) (■), M20SiAl3ZrO225Ni25Ta27(50TaB2-50NbC) (■) и M20SiAl3ZrO225Ni25Zr27(50TaB2-50NbC) (■), спеченных в интервале 1200–1600 °C

связано с неравномерными и неполными твердофазными диффузионными процессами через реакции конгруэнтного плавления с Ni_3Ti_3 при 1140 °C, реакцию перитектики с Ni_8Ta при 1150 °C и эвтектическую реакцию с Ni_8Ta при 1230 °C в спекаемом составе со смесью TiC и Ta (см. рис. 6, а), реакции перитектики с Ni_7Zr_2 и $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_8$, Ni_7Zr_2 и Ni_5Zr_2 при 1170 °C, реакцию перитектики с Ni_8Ta при 1150 °C и эвтектическую реакцию с Ni_8Ta при 1230 °C в спекаемом составе со смесью $c\text{-ZrO}_2$ и Ta (см. рис. 6, в), вызванными ими неоднородным спеканием в интервале 1200–1300 °C (см. рис. 10). В целом данные результаты коррелируют с изменением K_{Ic} и HV в интервале 1200–1600 °C.

Неоднородное и менее активное развитие физико-механических свойств образцов со смесью TiC и Zr, $c\text{-ZrO}_2$ и Zr объясняется неоднородно спекшейся микроструктурой керамических фаз, состоящей из различно спекшихся агломератов (Ta,Nb)B,C, (Nb,Ta)C,B и Ni(Nb,Ta) (см. рис. 8, б, в), слабо спекшимися частицами NiTi и NiZr разных форм и размеров (см. рис. 8, б₁), большими размерами зерен NiZr и плотными, разных размеров агломератами NiZr₂ (см. рис. 8, г₁), разным монодисперсным составом зерен кристаллических фаз (см. рис. 9), расположением областей NiTi, NiZr и NiZr₂ на разном удалении от пограничных слоев кристаллических керамической, металлической фаз (см.

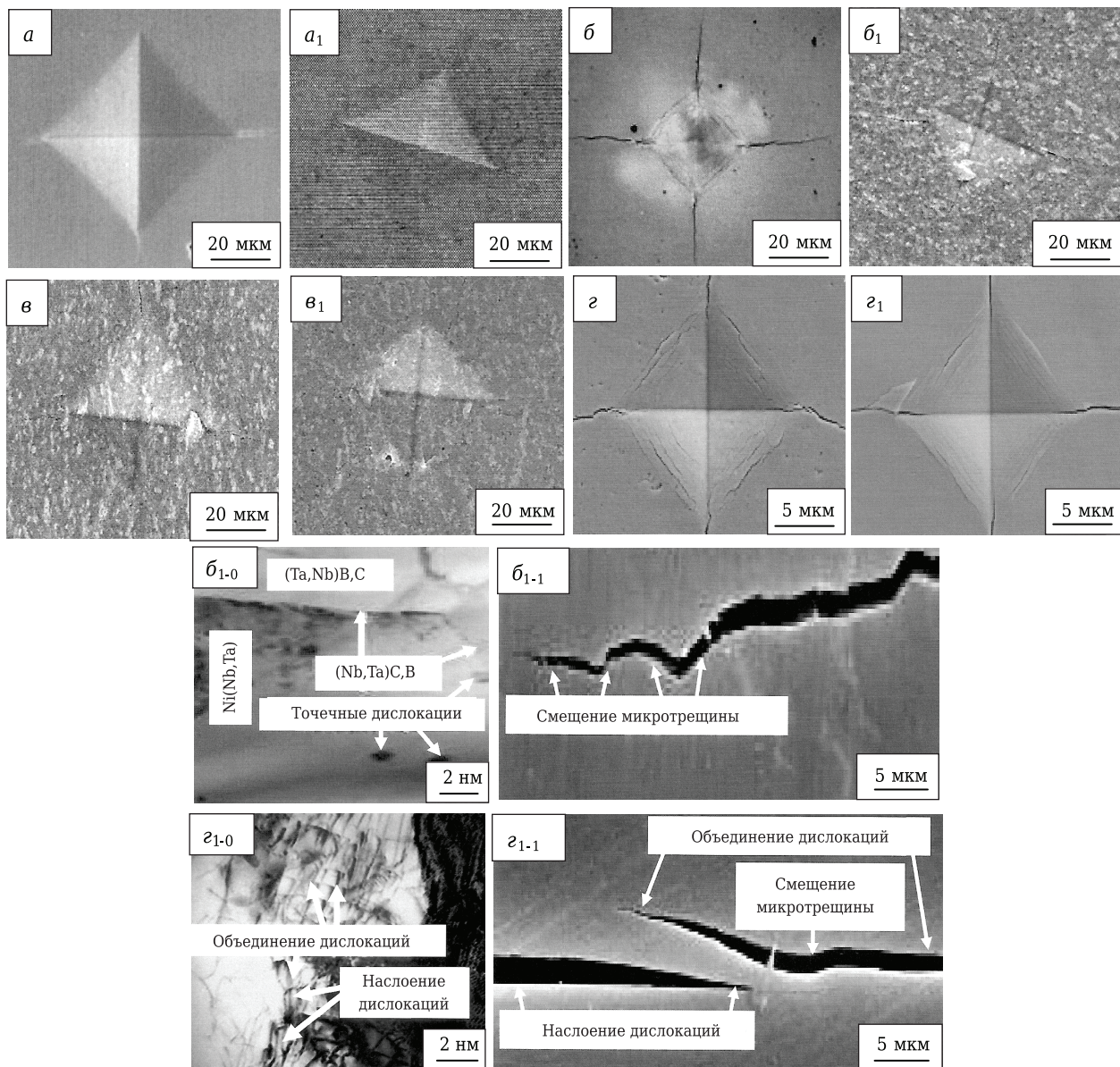


Рис. 13. Фото отпечатков вдавливания при измерении *HV* образцов $M_{20}SiAl_3TiC_{25}Ni_{25}Ta_{27}(50TaB_2-50NbC)$ (*a*, *a*₁), $M_{20}SiAl_3TiC_{25}Ni_{25}Zr_{27}(50TaB_2-50NbC)$ (*б*, *б*₁), $M_{20}SiAl_3ZrO_{25}Ni_{25}Ta_{27}(50TaB_2-50NbC)$ (*в*, *в*₁) и $M_{20}SiAl_3ZrO_{25}Ni_{25}Zr_{27}(50TaB_2-50NbC)$ (*г*, *г*₁), спеченных при 1300 °С (*a–г*) и при 1500 °С (*a*_{1–г}₁) с указанием видов дислокаций и траекторий распространения микротрещин в образцах со смесью TiC и Zr (*б*₁₋₀, *б*₁₋₁), *c*-ZrO₂ и Zr (*г*₁₋₀, *г*₁₋₁)

рис. 11, *б*₂, *б*₃, *г*₂, *г*₃) с разной шириной промежуточных слоев на границах зерен, отдельными областями между ними (см. рис. 11, *б*₂₋₀, *б*₃₋₀, *г*₂₋₀, *г*₃₋₀). Неоднородность микроструктур (см. рис. 8, *б*, *г*, *б*₁, *г*₁) и разный моносферный состав зерен кристаллических фаз (см. рис. 9) вызывают неравномерное уплотнение частиц и снижение жесткости структуры, частицы с плотными NiTi (кубический), NiZr (ромбоэдрический) и NiZr₂ (тетрагональный) структурами придают разную твердость областям керамической, металлической фаз и пограничным слоям. В присутствии частиц NiTi и NiZr/NiZr₂ твердость выше, чем при наличии частиц NiZr и NiZr₂. В образце со

смесью TiC и Zr менее моносферный состав зерен кристаллических фаз (см. рис. 9) способствует более однородному, полному рассеиванию напряжений на границах частиц керамической и металлической фаз, равномерному распределению пластических свойств в структурах областей кристаллических фаз NiTi и NiZr, в пограничных слоях. Однако данные процессы неоднородно развиты и менее активны в образце со смесью *c*-ZrO₂ и Zr. Это связано с различиями форм, степени спеченности (см. рис. 8, *г*₁), большими размерами частиц NiZr и NiZr₂ (см. рис. 9). В результате заметны неоднородные и широкие пограничные слои муллит-β-

SiAlON-c-ZrO_2 , $(\text{Ta,Nb})\text{B}_2\text{C}-(\text{Nb,Ta})\text{C,B-Ni}(\text{Nb,Ta})$ (см. рис. 11, б–б₂, з–з₂), что по-разному уплотняет и укрепляет данные слои. В ходе разного рассеивания напряжений на границах частиц керамической и металлической фаз распространяющиеся микротрещины различно взаимодействуют с частицами и/или локальными областями напряжений вокруг частиц данных фаз, в частности интенсивно в присутствии частиц NiTi и NiZr/NiZr_2 , менее активно с наличием частиц NiZr и NiZr_2 . Это определяет разную трещиностойкость образцов. В образце со смесью TiC и Zr с развитыми пластическими свойствами заметно распространение микротрещин по извилистой траектории на небольшие расстояния с небольшим сколом вокруг отпечатка вдавливания (см. рис. 13, б₁), вызванное активным взаимодействием мелкодисперсных частиц NiTi и NiZr/NiZr_2 с локальными областями напряжений вдоль пограничного слоя $(\text{Nb,Ta})\text{C,B}$. С другой стороны, извилистость микротрещин обусловлена взаимодействием мелких, точечных дислокаций в структуре $\text{Ni}(\text{Nb,Ta})$ и возле пограничного слоя $(\text{Nb,Ta})\text{C,B}$ (см. рис. 13, б_{1.0}) с локальными областями напряжений вокруг частиц керамической, металлической фаз и пограничного слоя $(\text{Nb,Ta})\text{C,B}$. В результате соответствующих процессов уплотняются, укрепляются места контактов областей керамической, металлической фаз и пограничного слоя $(\text{Nb,Ta})\text{C,B}$. Пограничный слой $(\text{Nb,Ta})\text{C,B}$ замедляет продвижение микротрещины (см. рис. 13, б_{1.1}). В данном образце наблюдается прямолинейное распространение микротрещин в разных направлениях со множеством повреждений вокруг отпечатка вдавливания при 1300 °C (см. рис. 13, б). Существенно низкая трещиностойкость заметна в образце со смесью c-ZrO_2 и Zr , в котором наблюдается интенсивное распространение микротрещин по прямолинейной траектории на большие расстояния с образованием некоторых повреждений и небольших микротрещин вдоль отпечатка вдавливания (см. рис. 13, з₁), связанное с неравномерным и неполным взаимодействием крупнодисперсных частиц NiZr и NiZr_2 с локальными областями напряжений вдоль пограничного слоя $(\text{Nb,Ta})\text{C,B}$ и его охрупчиванием. Это связано с разными видами дислокаций, в частности, на границах частиц NiZr/NiZr_2 образуется объединение дислокаций, на границах частиц $\text{NiZr} / \text{NiZr}_2 / (\text{Nb,Ta})\text{C,B}$ формируется наслоение дислокаций (см. рис. 13, з_{1.0}). Объединение дислокаций в отличие от наслоения дислокаций связано с большим уплотнением и укреплением структуры, а значит, более развитыми пластическими свойствами, чем наслоение дислокаций. В результате в объединении дислокаций более равномерное рассеивание напряжений по сравнению с наслоением дислокаций, где данный процесс не-

однородный и ограниченный. Таким образом, на границах частиц NiZr/NiZr_2 развиты более пластические свойства и большая твердость, чем на границах частиц $\text{NiZr/NiZr}_2/(\text{Nb,Ta})\text{C,B}$. Более узкая с небольшим смещением микротрещина извилисто продвигается через объединение дислокаций, а более широкая микротрещина распространяется прямолинейно и интенсивно через наслоение дислокаций (см. рис. 13, з_{1.1}). Трещиностойкость образца со смесью c-ZrO_2 и Zr при 1500 °C немного выше трещиностойкости образца при 1300 °C со множеством схожих повреждений и микротрещин вокруг отпечатка вдавливания (см. рис. 13, з, з₁). Совокупность вышеуказанных процессов различно влияет на линейную корреляцию E и K_{Ic} образцов в интервале 1200–1600 °C (рис. 14).

В образцах с добавкой Ta и Zr заметно незначительное различие R^2 с разницей 0,02 и 0,01. Корреляционная точность значений E и K_{Ic} относительно линейных прямых образцов с добавкой Ta примерно схожа в интервале 1200–1600 °C и различается в интервале 1500–1600 °C. В результате отличается расположение линейных прямых относительно значений E и K_{Ic} в интервале 1500–1600 °C по сравнению с образцами с добавкой Ta до 1500 °C. Менее точные корреляции значений свойств относительно линейных прямых наблюдаются в образцах с добавкой Zr в диапазоне 1200–1600 °C, где заметна большая корреляция значений свойств для образца со смесью TiC и Zr в интервале 1200–1600 °C. Однако расположение линейных прямых относительно значений E и K_{Ic} образцов с добавкой Zr схожее в интервале 1200–1600 °C. Это связано с минимальной разницей значений R^2 , указывающей на близкую корреляционную точность значений свойств относительно друг друга и расположение линейных прямых на

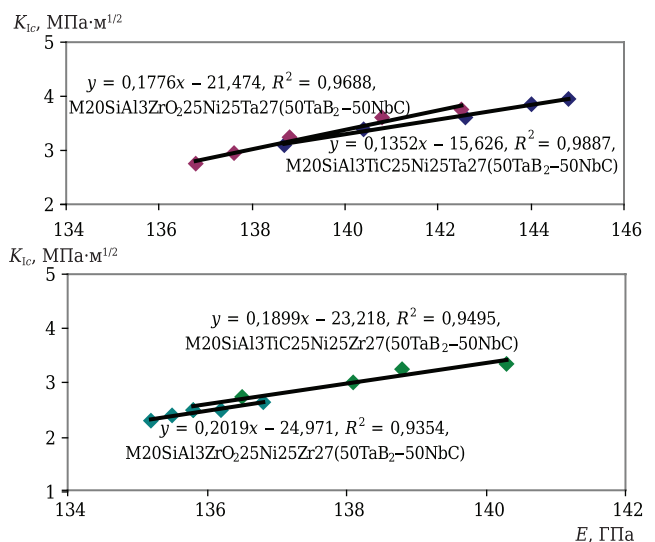


Рис. 14. Линейная корреляция E и K_{Ic} образцов в интервале 1200–1600 °C

одной линии образцов с добавкой Zr в интервале 1200–1600 °С.

Примерно схожая корреляция значений E и K_{Ic} относительно линейных прямых образцов с добавкой Ta до 1500 °С объясняется твердофазными диффузионными процессами через реакции конгруэнтного плавления с Ni_3Ti_3 при 1140 °С, реакции перитектики с Ni_8Ta при 1150 °С и эвтектическую реакцию с Ni_8Ta при 1230 °С в спекаемом составе со смесью TiC и Ta (см. рис. 6, а), реакции перитектики с Ni_7Zr_2 и $Ni_{21}Zr_8$, Ni_7Zr_2 и Ni_5Zr_2 при 1170 °С и с Ni_8Ta при 1150 °С, а также эвтектическую реакцию с Ni_8Ta при 1230 °С в спекаемом составе со смесью $c-ZrO_2$ и Ta (см. рис. 6, в), полидисперсным составом зерен кристаллических фаз (см. рис. 9) и равной трещиностойкостью (см. рис. 13, а, в). Отличия корреляции значений свойств относительно линейных прямых образцов с добавкой Ta в интервале 1500–1600 °С связаны с различием и интенсивностью образования кристаллических фаз (см. рис. 6, а, в), форм и степени спеченности (см. рис. 8, а₁, в₁), небольшим снижением полидисперсности зерен кристаллических фаз (см. рис. 9) и разницей в трещиностойкости (см. рис. 13, а₁, в₁). Данные результаты вызывают снижение корреляции значений E и K_{Ic} относительно линейных прямых, небольшие различия достаточно высоких значений R^2 образцов с добавкой Ta в интервале 1200–1600 °С. Это обусловлено расположением разных размеров областей NiTi, NiTa и NiZr в кристаллических структурах керамической и металлической фаз, в пограничных слоях керамометаллической и металлической фаз (см. рис. 11, а₂, а₃, в₂, в₃), на границах зерен в виде тонких промежуточных слоев, отдельных областей и зерен между ними (см. рис. 11, а₂₋₀, а₃₋₀, в₂₋₀, в₃₋₀), способствующих уплотнению, укреплению и развитию пластических свойств пограничных слоев муллита-β-SiAlON-с-ZrO₂, (Ta,Nb)B₂C-(Nb,Ta)C,B-Ni(Nb,Ta) (см. рис. 11, а-а₂, в-в₂).

Схожесть корреляции значений свойств относительно линейных прямых образцов с добавкой Zr до 1500 °С объясняется твердофазными диффузионными процессами через реакции конгруэнтного плавления с Ni_3Ti_3 при 1140 °С, реакции перитектики с Ni_7Zr_2 и $Ni_{21}Zr_8$, Ni_7Zr_2 и Ni_5Zr_2 при 1170 °С в спекаемом составе со смесью TiC и Zr (см. рис. 6, б) и с Ni_7Zr_2 и $Ni_{21}Zr_8$, Ni_7Zr_2 и Ni_5Zr_2 при 1170 °С в спекаемом составе со смесью $c-ZrO_2$ и Zr (см. рис. 6, г), примерно равным распределением размеров зерен кристаллических фаз (см. рис. 9) и практически одинаковой трещиностойкостью (см. рис. 13, б, г). Отличия корреляции значений свойств относительно линейных прямых образцов с добавкой Zr в интервале 1500–1600 °С связаны с различием и интенсивностью образования кристаллических фаз (см. рис. 6, б, г), различиями форм и степени спечен-

ности (см. рис. 8, б₁, г₁), распределением размеров зерен кристаллических фаз (см. рис. 9), расположением областей NiTi, NiZr и NiZr₂ на разном удалении от пограничных кристаллических слоев керамической и металлической фаз (см. рис. 11, б₂, б₃, г₂, г₃) с разной шириной промежуточных слоев на границах зерен, отдельными областями между ними (см. рис. 11, б₂₋₀, б₃₋₀, г₂₋₀, г₃₋₀), существенной разницей в трещиностойкости (см. рис. 13, б₁, г₁), отличиями видов дислокаций (см. рис. 13, б₁₋₀, г₁₋₀) и вызванными ими разными траекториями распространения микротрещин (см. рис. 13, б₁₋₁, г₁₋₁). Указанные процессы, отличия корреляции значений E и K_{Ic} выше 1500 °С уменьшают значения R^2 образцов с добавкой Zr в интервале 1200–1600 °С, где наименьшее значение R^2 в образце со смесью $c-ZrO_2$ и Zr, в котором описанные процессы вызывают наибольшую хрупкость и низкую трещиностойкость в структурах пограничных слоев кристаллических фаз и значительно разрушают структуру данного образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано влияние смесей порошков Ni и Ta, Ni и Zr в сочетании со спеченным твердым раствором TaB₂-NbC в ходе плазменно-искрового спекания составов под нагрузкой прессования 60 МПа в интервале 1200–1600 °С на фазовый состав, процентное содержание Ti, Ta, Zr в силоне, микроструктуру, размеры зерен кристаллических фаз, $\rho_{отн}$, Δl , физико-механические свойства, линейную корреляцию E и K_{Ic} муллита-β-SiAlON-TiC, муллита-β-SiAlON-с-ZrO₂ образцов.

Синтезированные порошки β-SiAlON и TiC характеризуются интенсивной кристаллизацией β-SiAlON и TiC. Спеченные плазменно-искровым способом $c-ZrO_2$ при 1400 °С и твердый раствор TaB₂-NbC при 1800 °С показывают интенсивную кристаллизацию фаз $c-ZrO_2$ и (Nb,Ta)C,B. Микроструктура твердого раствора TaB₂-NbC кристаллическая, частично неоднородная и практически полностью спекшаяся.

Спеченные образцы с добавкой Ta и Zr показывают интенсивную муллитизацию, активную кристаллизацию β-SiAlON, (Nb,Ta)C,B, Ni(Nb,Ta), разную кристаллизацию фаз NiTi, NiTa, NiZr и NiZr₂ в интервале 1200–1600 °С. Микроструктуры керамических фаз образцов с добавкой Ta более равномерно и плотно спекшиеся, частицы NiTi и NiTa образцов с добавкой Ta однородно и плотно уплотненные в отличие от различно уплотненных частиц NiTi и NiZr, NiZr и NiZr₂ образцов с добавкой Zr. Спекание составов с добавкой Ta образует полидисперсные составы зерен кристаллических фаз, развивается равномерно и интенсивно. Образцы с добавкой Ta показывают активный прирост и большие значения физико-механических свойств, большую

трещиностойкость, большую линейную корреляцию E и K_{Ic} в интервале 1200–1600 °С.

Библиографический список

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

Хмелёв, А. В. Получение и свойства муллит-сиалон-ZrB₂ материалов с использованием плазменно-искрового метода / А. В. Хмелёв // *Новые огнеупоры.* — 2018. — № 12. — С. 22–30.

2. **Hmelov, A. V.** Mullite-TiC-c-BN-c-ZrO₂ 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. Получение муллит-TiC-c-BN-c-ZrO₂ материалов плазменно-искровым спеканием и их свойства / А. В. Хмелёв // *Новые огнеупоры.* — 2019. — № 2. — С. 23–29.

3. **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. Развитие оксидно-безоксидных материалов в условиях плазменно-искрового спекания смеси безоксидных компонентов и добавок различных порошков металла / А. В. Хмелёв // *Новые огнеупоры.* — 2020. — № 2. — С. 17–25.

4. **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.

5. **Hmelov A. V.** Development of dense materials by plasma-spark sintering of oxide-oxide-free components with different mixtures of metal powders / A. V. Hmelov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2020. — Vol. 61, № 3. — P. 313–321.

Хмелёв, А. В. Получение плотных материалов плазменно-искровым спеканием оксидно-безоксидных компонентов с различными смесями порошков металлов / А. В. Хмелёв // *Новые огнеупоры.* — 2020. — № 6. — С. 27–36.

6. **Chakravarty, D.** Microstructure, mechanical properties and machining performance of spark plasma sintered Al₂O₃-ZrO₂-TiCN nanocomposites / D. Chakravarty, G. Sundararajan // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2013. — Vol. 33, № 13/14. — P. 2597–2607.

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

Хмелёв, А. В. Приготовление муллит-TiC-ZrC керамических материалов плазменно-искровым ме-

тодом и их свойства / А. В. Хмелёв // *Новые огнеупоры.* — 2016. — № 12. — С. 36–41.

8. **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. Ind. Ceram.* — 2020. — Vol. 60, № 5. — P. 486–494.

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

9. **Chunfeng, H.** Microstructure and properties of ZrB₂-SiC composites prepared by spark plasma sintering using TaSi₂ as sintering additive / H. Chunfeng, S. Yoshio, T. Hidehiko // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2010. — Vol. 30, № 4. — P. 2625–2631.

10. **Cardinal, S.** Microstructure and mechanical properties of TiC-TiN based cermets for tool applications / S. Cardinal, V. Garnier, G. Fantozzi // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* — 2009. — Vol. 27, № 2. — P. 521–527.

11. **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 // *Mater. Sci. For.* — 2012. — Vol. 723, № 4. — P. 233–237.

12. **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. Refract. Met. Hard Mater.* — 2014. — Vol. 43. — P. 77–82.

13. **Торопов, Н. А.** Диаграммы состояния силикатных систем / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, Р. В. Лапин // *Наука.* — 1979. — С. 437–439.

14. **Franke, P.** Thermodynamic properties of inorganic materials (phase diagram of Ni-Ti) — group IV physical chemistry / P. Franke // *Springer Materials.* — 2018. — Vol. 19, part 4. — P. 1, 2.

15. **Nash, A.** The Ni-Ta (Nickel-Tantalum) system / A. Nash, P. Nash // *J. All. phase Diag.* — 1985. — Vol. 5, № 3. — P. 259–265.

16. **Nash, P.** The Ni-Zr (Nickel-Zirconium) system / P. Nash, C. S. Jayanth // *J. All. phase Diag.* — 1985. — Vol. 5, № 2. — P. 143–146.

17. **Predel, F.** Thermodynamic properties of Ni-Ta (Nickel-Tantalum) system — phase equilib., crystal. and thermodyn. data of Binary All. — Physical chemistry / F. Predel // *Springer Materials.* — 2016. — Vol. 12. — P. 122, 123.

18. **Franke, P.** Thermodynamic properties of inorganic materials (phase diagram of Ni-Zr) — group IV physical chemistry / P. Franke // *Springer Materials.* — 2018. — Vol. 19, part 4. — P. 1–4.■

Получено 04.01.21
© А. В. Хмелёв, 2021 г.