

Д. т. н. А. В. Хмелёв (✉)

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

УДК 666.762.11:666.9.022.6

РАЗРАБОТКА ПЛОТНЫХ И ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДНО-БЕЗОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ДОБАВКАМИ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ В ХОДЕ ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ

Показано влияние добавок Ti_2AlNb , $NiTi$, $NiNbZr$ и $NiVTa$ в ходе плазменно-искрового спекания составов при нагрузке прессования 60 МПа в интервале 1200–1600 °С на фазовый состав, микроструктуру, размеры зерен кристаллических фаз, относительную плотность, линейную усадку, физико-механические свойства, линейную корреляцию модуля упругости и ударной вязкости образцов муллит–(Ti, Mo)(C, N)– $c-ZrO_2$ – $c-BN$, муллит–(Ti, Mo)(C, N)– $\beta-Si_3N_4$ – $c-BN$. Синтезированные порошки $Ti(C_{0.7}N_{0.3})$, $\beta-Si_3N_4$, $c-BN$, Ti_2AlNb , $NiTi$, $NiNbZr$ и $NiVTa$ характеризуются интенсивной кристаллизацией фаз $Ti(C_{0.7}N_{0.3})$, $\beta-Si_3N_4$, $c-BN$, Ti_2AlNb , $NiTi$, $Ni_{45}Nb_{35}Zr_{20}$ и $Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$. Спеченные плазменно-искровым способом $c-ZrO_2$ при 1400 °С и (Ti, Mo)(C, N) при 1800 °С показывают интенсивную кристаллизацию фаз $c-ZrO_2$ и $(Ti_{0.7}Mo_{0.3})(C_{0.7}N_{0.3})$. Микроструктура спеченных образцов $c-ZrO_2$ и (Ti, Mo)(C, N) кристаллическая, состоит из различно спекшихся и уплотненных зерен разных форм. Добавки Ti_2AlNb , $NiTi$, $NiNbZr$ и $NiVTa$ способствуют разной кристаллизации муллита и фаз (Ti, Mo)(C, N), ZrO_2 , $\beta-Si_3N_4$, $c-BN$ в интервале 1200–1600 °С. Кристаллизация фазы $NiTi$ более интенсивна по сравнению с фазой Ti_2AlNb , наблюдаются более кристаллические фазы $Ni(Zr, Nb)$, $Ni_{45}Nb_{35}Zr_{20}$, $Ni(Ta, V)$, $Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$ в спеченных образцах в интервале 1400–1600 °С. Добавки $NiTi$ и $NiVTa$ стимулируют спекание и способствуют формированию более равномерно и плотно спекшейся микроструктуры образцов при 1500 °С, в результате чего образуются полидисперсные составы зерен кристаллических фаз образцов в интервале 1200–1600 °С. Образцы с добавкой $NiTi$ и $NiVTa$ показывают более активный прирост и большие значения физико-механических свойств, трещиностойкости, линейной корреляции модуля упругости и ударной вязкости в интервале 1200–1600 °С.

Ключевые слова: муллит–(Ti, Mo)(C, N)– $c-ZrO_2$ – $c-BN$, муллит–(Ti, Mo)(C, N)– $\beta-Si_3N_4$ – $c-BN$, добавки Ti_2AlNb , $NiTi$, $NiNbZr$, $NiVTa$, плазменно-искровое спекание.

ВВЕДЕНИЕ

Использование порошка металла, в частности Mo, Ti или смесей порошков металлов Ta и Ni, Zr и Mo, Zr и Ta, в спекаемых безоксидных, оксидно-безоксидных керамических составах способствует решению ряда проблем, связанных с неравномерной и неполной диффузией на границах спекаемых керамических и металлических частиц, формированием необходимой ширины, однородности, с трещиностойкостью, регулированием соотношения хрупкости и уплотнения, укрепления структуры пограничных слоев керамометаллических материалов [1–4]. В ходе спекания керамометаллических составов исходные порошки металла превращаются в безоксидные компоненты разной плотности [1–3, 5, 6], а смеси порошков металлов образуют интерметаллические

соединения и твердые растворы металлических фаз разных составов и стехиометрий [4]. Данные превращения с учетом их разновидности, комплексности (совокупности), разной сложности и интенсивности в металлических составах наряду с различными твердо-/жидкофазными диффузионными и реакционными процессами в спекаемых керамических составах не всегда стимулируют развитие этих процессов на границах спекаемых керамических и металлических частиц [1–6]. Это связано с разным влиянием формирующихся кристаллических фаз в спекаемых керамических составах на однородность, полноту и интенсивность кристаллизации металлических фаз [1–6]. В связи с этим в спекаемые керамометаллические составы добавляют твердый раствор $TiC-ZrC$ с соотношением компонентов, при котором полнее и активнее кристаллизуется твердый раствор более плотной структуры керамической фазы, в частности (Ti, Zr)C, наиболее уплотняющий и укрепляющий структуру пограничных слоев керамической и металлической фаз через твердофазное спекание частиц твердого раствора $TiC-ZrC$ и керамического/металлического порошков [7].



А. В. Хмелёв

E-mail: aleksejs.hmelov44@gmail.com

Другой способ стимулирования спекания керамометаллических составов связан с добавлением порошка Ni или Co или смесей порошков Ni и Co в керамические составы, в ходе которого образуются расплавы Ni или/и Co, формирующие легкоплавкие эвтектики, способствующие однородной диффузии и более полному заполнению пор между спекаемыми частицами оксидного и безоксидного порошков [8–11]. Такое жидкофазное спекание вызывает активный рост оксидных и безоксидных частиц, образование в структуре пограничных слоев керамической и металлической фаз микротрещин различных траектории, длины и ширины, в результате чего снижается уплотнение и укрепление структуры данных пограничных слоев материалов [8–11].

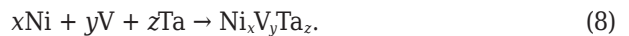
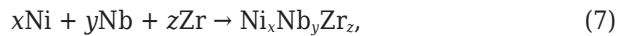
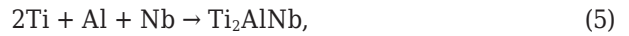
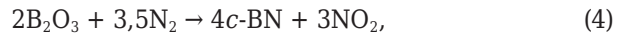
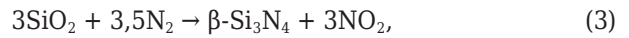
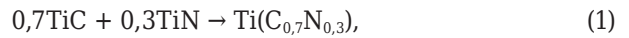
Более современный подход к спеканию керамометаллических составов связан с добавлением в керамические составы смесей порошков, например Ni и Ta, Ni и Zr в сочетании с двойным твердым раствором TaB₂–NbC [12]. Это позволяет получать твердые растворы керамических фаз разных состава и стехиометрии, в частности (Nb, Ta)C, B и (Ta, Nb)B, C, интерметаллические соединения, твердый раствор металлической фазы Ni(Nb, Ta) через легкоплавкие эвтектики в расплаве Ni [12]. Такой разнофазовый состав по-разному влияет на формы, размеры, спекаемость частиц твердых растворов керамических и металлических фаз, однородность, ширину, уплотнение, укрепление структуры пограничных слоев керамических и металлических фаз, траекторию, длину распространения и ширину микротрещин в пограничных слоях керамометаллических материалов [12]. Для спекания керамометаллических составов со снижением побочных процессов, вызванных порошками Ni или/и Co, в данной работе использовали добавки Ti₂AlNb, NiTi, NiNbZr, NiVTa в сочетании со смесями оксидного и безоксидного порошков.

Цель настоящей работы — изучение влияния добавок Ti₂AlNb, NiTi, NiNbZr и NiVTa 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, линейную корреляцию модуля упругости и ударной вязкости образцов муллит–(Ti, Mo)(C, N)–c-ZrO₂–c-BN, муллит–(Ti, Mo)(C, N)–β-Si₃N₄–c-BN.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

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

Синтез порошков Ti(C_{0,7}N_{0,3}), MoC, β-Si₃N₄, c-BN, Ti₂AlNb, NiTi, NiNbZr и NiVTa проводили в плазмохимической установке в вакууме при 1600 °C в течение 1 ч с использованием компонентов (табл. 1) по реакциям:



Весовые пропорции исходных компонентов для получения порошков Ti(C_{0,7}N_{0,3}), MoC, β-Si₃N₄, c-BN, Ti₂AlNb, NiTi, NiNbZr, NiVTa приведены в табл. 2, спеченных c-ZrO₂ и (Ti, Mo)(C, N) — в табл. 3. Содержание исходных компонентов, ат. %, в порошках Ti₂AlNb, NiTi, NiNbZr и NiVTa брали из данных [13–15].

Спеченный c-ZrO₂ получали плазменно-искровым способом в вакууме при 1400 °C под

Таблица 1. Характеристика исходных компонентов

Получаемый порошок	Исходные компоненты	Производитель	Степень чистоты, %
Ti(C _{0,7} N _{0,3})	TiC/TiN	Merck, Германия/ Aldrich, Бельгия	98,5/99,5
MoC	MoC	Merck, Германия	99,5
β-Si ₃ N ₄	SiO ₂ /N ₂	Merck, Германия/ Aldrich, Бельгия	99,5/99,5
c-BN	B ₂ O ₃ /N ₂	Merck, Германия/ Aldrich, Бельгия	99,0/99,5
c-ZrO ₂	ZrO ₂ /Y ₂ O ₃	Merck, Германия/ Aldrich, Бельгия	98,5/99,5
Ti ₂ AlNb	Ti/Al/Nb	Merck, Германия/ Aldrich, Бельгия	99,0/98,5/99,5
NiTi	Ni/Ti	Merck, Германия/ Aldrich, Бельгия	98,5/99,0
NiNbZr	Ni/Nb/Zr	Merck, Германия/ Aldrich, Бельгия	99,5/99,7/99,7
NiVTa	Ni/V/Ta	Merck, Германия/ Aldrich, Бельгия	99,5/99,7/99,7

Таблица 2. Весовые пропорции исходных компонентов

Порошки	Исходные компоненты	Весовые пропорции исходных компонентов, г на 100 г смеси
Ti(C _{0,7} N _{0,3})	TiC/TiN	69,23/30,77
MoC	Mo/C	88,89/11,11
β-Si ₃ N ₄	SiO ₂ /N ₂	64,67/35,33
c-BN	B ₂ O ₃ /N ₂	57,99/42,01
Ti ₂ AlNb	Ti/Al/Nb	50,73/12,1/37,17
NiTi	Ni/Ti	53,49/46,51
Ni ₄₅ Nb ₃₅ Zr ₂₀	Ni/Nb/Zr	34,2/42,2/23,6
Ni ₁₇ V ₆₁ Ta ₂₂	Ni/V/Ta	12,2/38,5/49,3

Таблица 3. Весовые пропорции, соотношение спекаемых ZrO_2 и Y_2O_3 , $Ti(C_{0,7}N_{0,3})$ и MoC

Параметр	Состав	
	$c-ZrO_2$	$(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})$
Масса компонентов (97 мол. % ZrO_2 / 3 мол. % Y_2O_3), г на 100 г смеси	94,62/5,38	–
Соотношение ZrO_2/Y_2O_3	17,58/1	–
Масса компонентов (65 мол. % $Ti(C_{0,7}N_{0,3})$ / 35 мол. % MoC), г на 100 г смеси	–	50,98/49,02
Соотношение $Ti(C_{0,7}N_{0,3})/MoC$	–	1,04/1

нагрузкой прессования 35 МПа в течение 2 мин с использованием исходных компонентов (см. табл. 1) в соотношении (см. табл. 3), соответствующем диаграмме равновесия двухфазовой системы $ZrO_2-Y_2O_3$ (по Брауну и Оделлу, Фан Фу-кану и Келлеру) [16].

Спеченный $(Ti, Mo)(C, N)$ получали плазменно-искровым способом в вакууме при 1800 °С под нагрузкой прессования 60 МПа в течение 2 мин с использованием исходных компонентов в указанном соотношении (см. табл. 3).

Спеченные $c-ZrO_2$ и $(Ti, Mo)(C, N)$ измельчали в планетарной мельнице RETSCH PM 400 в течение 30 мин до получения порошков с частицами размером от 5 до 10 мкм.

Порошки $\beta-Si_3N_4$, $c-BN$, Ti_2AlNb , $NiTi$, $NiNbZr$, $NiVTa$ и спеченных $c-ZrO_2$, $(Ti, Mo)(C, N)$ переме-

шивали в весовых пропорциях (табл. 4) в планетарной мельнице RETSCH PM 400 в течение ~10 мин.

Весовые соотношения керамических и металлических компонентов на 100 г смеси показаны ниже:

$M65(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})8ZrO_25BN22Ti_2AlNb$	3,47
$M65(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})8ZrO_25BN22NiTi$	6,07
$M75(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})16Si_3N_48BN1NiNbZr$	3,09
$M75(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})16Si_3N_48BN1NiVTa$	3,00

Полученную смесь порошков Al_2O_3 и SiO_2 перемешивали с приготовленными группами смесей порошков $(Ti, Mo)(C, N)/c-ZrO_2/c-BN/Ti_2AlNb$, $(Ti, Mo)(C, N)/c-ZrO_2/c-BN/NiTi$, $(Ti, Mo)(C, N)/\beta-Si_3N_4/c-BN/NiNbZr$, $(Ti, Mo)(C, N)/\beta-Si_3N_4/c-BN/NiVTa$ 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, Япония) в вакууме (6 Па), под нагрузкой прессования 60 МПа, с 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 (model PANalytical X'Pert PRO) с $Cu K\alpha$ -излучением, с интервалом сканирования $2\theta = 10-60^\circ$ и со скоростью вращения гониометра 2 град/мин. Микроструктуру спеченных образцов

Таблица 4. Весовые пропорции и соотношение компонентов в исходных смесях порошков

Параметр*	Состав			
	$M65(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})8ZrO_25BN22Ti_2AlNb$	$M65(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})8ZrO_25BN22NiTi$	$M75(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})16Si_3N_48BN1NiNbZr$	$M75(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})16Si_3N_48BN1NiVTa$
Масса компонентов, г на 100 г смеси:				
65 мол. % $(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})$ / 8 мол. % $c-ZrO_2$ / 5 мол. % $c-BN$ / 22 мол. % Ti_2AlNb	45,09/9,10/1,11/44,7	–	–	–
65 мол. % $(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})$ / 8 мол. % $c-ZrO_2$ / 5 мол. % $c-BN$ / 22 мол. % $NiTi$	–	58,5/11,8/1,44/28,26	–	–
75 мол. % $(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})$ / 16 мол. % $\beta-Si_3N_4$ / 8 мол. % $c-BN$ / 1 мол. % $Ni_{45}Nb_{35}Zr_{20}$	–	–	35,73/14,22/1,22/48,83	–
75 мол. % $(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})$ / 16 мол. % $\beta-Si_3N_4$ / 8 мол. % $c-BN$ / 1 мол. % $Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$	–	–	–	34,85/13,86/1,19/50,1
Соотношение:				
$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 / (Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3}) / c-ZrO_2 / c-BN / Ti_2AlNb$	2,21/11,0/90,1/2,23	–	–	–
$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 / (Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3}) / c-ZrO_2 / c-BN / NiTi$	–	1,71/8,47/69,4/3,53	–	–
$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 / (Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3}) / \beta-Si_3N_4 / c-BN / Ni_{45}Nb_{35}Zr_{20}$	–	–	2,8/7,03/81,96/2,04	–
$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 / (Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3}) / \beta-Si_3N_4 / c-BN / Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$	–	–	–	2,87/7,22/84,03/2

* Масса компонентов ($3Al_2O_3/2SiO_2$) — 71,8/28,2 г на 100 г смеси.

изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM-analysis model JSM-T200, Япония, и просвечивающего эмиссионно-электронного микроскопа FE-TEM, JEM2100F фирмы JEOL, Япония. Размеры зерен кристаллических фаз образцов определяли с использованием лазерного гранулометра Analysette 22 NanoTec.

Относительную плотность $\rho_{\text{отн}}$, открытую пористость $P_{\text{отк}}$, линейную усадку Δl , модуль упругости E , твердость по Виккерсу HV , ударную вязкость $K_{\text{Ис}}$ образцов определяли по известным методикам [5]. Теоретическая плотность, г/см³: муллит 3,17, $(\text{Ti}_{0,7}\text{Mo}_{0,3})(\text{C}_{0,7}\text{N}_{0,3})$ 7,4, $c\text{-ZrO}_2$ 6,27, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 3,17, $c\text{-BN}$ 3,49, Ti_2AlNb 5,26, NiTi 6,6, $\text{Ni}_{45}\text{Nb}_{35}\text{Zr}_{20}$ 7,94, $\text{Ni}_{17}\text{V}_{61}\text{Ta}_{22}$ 8,82.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав порошков $\text{Ti}(\text{C}_{0,7}\text{N}_{0,3})$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $c\text{-BN}$, Ti_2AlNb , NiTi , NiNbZr , NiVTa , синтезированных плазмохимическим способом, показан на рис. 1.

Фазовый состав синтезированных порошков $\text{Ti}(\text{C}_{0,7}\text{N}_{0,3})$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $c\text{-BN}$ представлен интенсивными дифракционными максимумами $\text{Ti}(\text{C}_{0,7}\text{N}_{0,3})$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $c\text{-BN}$ (см. рис. 1, а–в). Порошки Ti_2AlNb , NiTi состоят из кристаллических фаз Ti_2AlNb , NiTi (см. рис. 1, г, д). Кристаллическая фаза Ti_2AlNb содержит слабо развитые кристаллические фазы Ti_3Al , Nb_2Al и Ti_4Nb , которые образовались в ходе неполного превращения смесей порошков Ti , Al и Nb в Ti_2AlNb . Порошок NiNbZr состоит из кристаллических фаз $\text{Ni}_{45}\text{Nb}_{35}\text{Zr}_{20}$, NiNb , NiZr , Nb и Zr , а порошок NiVTa представлен интенсивной кристаллической фазой $\text{Ni}_{17}\text{V}_{61}\text{Ta}_{22}$ и слабо кристаллическими фазами NiV , NiTa , $\beta\text{-TaV}_2$ (см. рис. 1, е, ж). Формирование разной интенсивности кристаллических фаз NiNb , NiZr и NiV , NiTa , $\beta\text{-TaV}_2$ обусловлено отличиями эвтектических реакций в ходе растворения смесей порошков Nb и Zr , V и Ta в расплаве никеля [14, 15]. Различия эвтектических реакций при кристаллизации фаз NiNb , NiZr и NiV , NiTa , $\beta\text{-TaV}_2$ влияют на кристаллизацию фаз $\text{Ni}_{45}\text{Nb}_{35}\text{Zr}_{20}$ и $\text{Ni}_{17}\text{V}_{61}\text{Ta}_{22}$ [14, 15]. В результате интенсивность кристаллической фазы $\text{Ni}_{45}\text{Nb}_{35}\text{Zr}_{20}$ ниже, чем интенсивность кристаллической фазы $\text{Ni}_{17}\text{V}_{61}\text{Ta}_{22}$ (см. рис. 1, е, ж). Различия составов порошков Ti_2AlNb , NiTi , NiNbZr , NiVTa связаны с кристаллизацией фаз Ti_2AlNb , NiTi через расплавы Al , Ni и частично расплав Ti с развитыми диффузионными процессами и более полным превращением смесей исходных компонентов в конечные кристаллические продукты через данные расплавы, в отличие от кристаллизации фаз $\text{Ni}_{45}\text{Nb}_{35}\text{Zr}_{20}$ и $\text{Ni}_{17}\text{V}_{61}\text{Ta}_{22}$ * через разноинтенсивные эвтектические реакции с разным взаимодействием NiNb и NiZr , NiV , NiTa и $\beta\text{-TaV}_2$ в расплаве никеля.

* Стехиометрия $\text{Ni}_{45}\text{Nb}_{35}\text{Zr}_{20}$, $\text{Ni}_{17}\text{V}_{61}\text{Ta}_{22}$ и $(\text{Ti}_{0,7}\text{Mo}_{0,3})(\text{C}_{0,7}\text{N}_{0,3})$ определялась из процентного содержания Ni , Nb , Zr , Ni , V , Ta и Ti , Mo , C , N в данных соединениях с погрешностью $\pm 2\%$ методом рентгеновской спектроскопии рассеянных энергий (model JET-2300T).

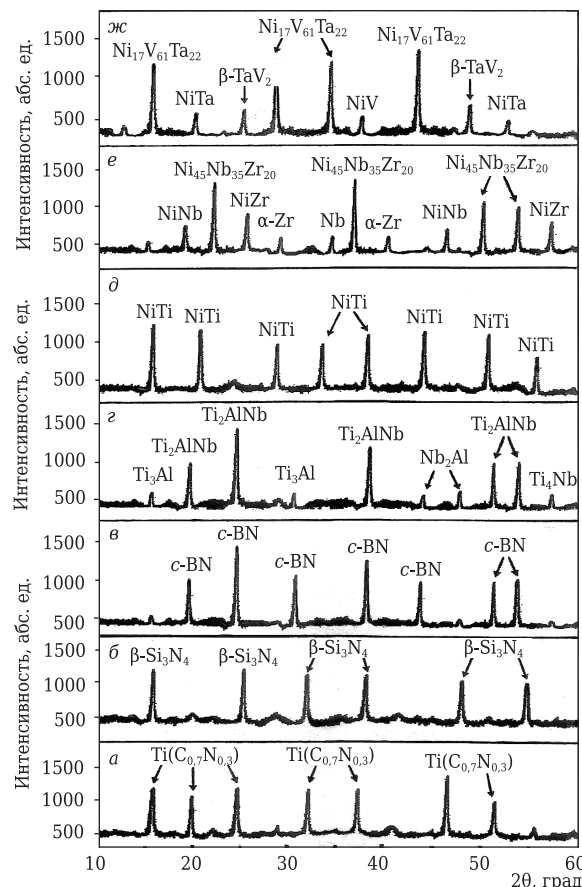
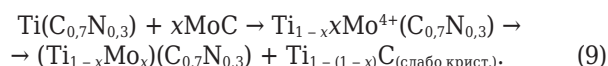


Рис. 1. Фазовый состав порошков $\text{Ti}(\text{C}_{0,7}\text{N}_{0,3})$ (а), $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (б), $c\text{-BN}$ (в), Ti_2AlNb (г), NiTi (д), NiNbZr (е) и NiVTa (ж), синтезированных плазмохимическим способом при 1600 °С: $\text{Ti}(\text{C}_{0,7}\text{N}_{0,3})$ — карбонитрид титана; Ti_3Al — три-титан алюминий; Nb_2Al — алюминийдиниобий; Ti_4Nb — тетратитанниобий; Ti_2AlNb — дититан алюминийниобий; NiTi — никельтитан, NiNb — никельниобий; NiZr — никельцирконий; Nb — кристаллический ниобий; $\alpha\text{-Zr}$ — кристаллический (гексагональный) цирконий; $\text{Ni}_{45}\text{Nb}_{35}\text{Zr}_{20}$ — никельниобийцирконий; NiV — никельванадий; NiTa — никельтантал; $\beta\text{-TaV}_2$ — танталдиванадий; $\text{Ni}_{17}\text{V}_{61}\text{Ta}_{22}$ — никельванадийтантал

Спеченные $c\text{-ZrO}_2$ и $(\text{Ti}, \text{Mo})(\text{C}, \text{N})$ характеризуются развитыми дифракционными максимумами $c\text{-ZrO}_2$ и $(\text{Ti}_{0,7}\text{Mo}_{0,3})(\text{C}_{0,7}\text{N}_{0,3})$ со слабо развитой побочной кристаллической фазой $\text{Ti}_{1-(1-x)}\text{C}$ (рис. 2) в ходе формирования твердого раствора по реакции



Образование $c\text{-ZrO}_2$ объясняется встраиванием (интеркаляцией) катионов Y^{3+} в кристаллическую структуру тетрагонального ZrO_2 , стимулирующих перестраивание тетрагональной в кубическую структуру ZrO_2 с образованием твердого раствора (кубического) ZrO_2 при 1400 °С и нагрузке прессования 35 МПа. Это соответствует диаграмме равновесия двухфазной системы $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ (по Брауну и Одделлу, Фан Фукану и Келлеру) [16].

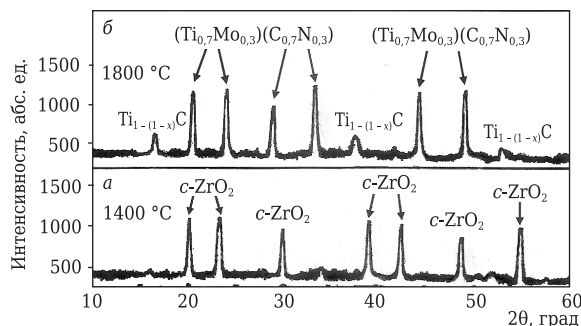


Рис. 2. Фазовый состав спеченных плазменно-искровым способом $c\text{-ZrO}_2$ при 1400 °C (а) и $(\text{Ti}, \text{Mo})(\text{C}, \text{N})$ при 1800 °C (б): $(\text{Ti}_{0.7}\text{Mo}_{0.3})(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})$ — твердый раствор карбонитрида молибдена-титана; $\text{Ti}_{1-(1-x)}\text{C}$ — нестехиометрический карбид титана

Интенсивная кристаллизация фазы $(\text{Ti}_{0.7}\text{Mo}_{0.3})(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})$ связана со встраиванием катионов Mo^{4+} в кристаллическую структуру кубического $\text{Ti}(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})$ с замещением части катионов Ti^{4+} на катионы Mo^{4+} и образованием кубического $(\text{Ti}_{0.7}\text{Mo}_{0.3})(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})$ в твердой фазе при 1800 °C и нагрузке прессования 60 МПа. Данный процесс развивается по реакции (9).

Микроструктура спеченного $c\text{-ZrO}_2$ — более равномерно и плотно спекшаяся с минимальным количеством мелких пор (рис. 3, а) по сравнению с микроструктурой $(\text{Ti}, \text{Mo})(\text{C}, \text{N})$, в которой заметны отдельные, слабо спекшиеся области твердого раствора (рис. 3, б). Это связано с большей диффузией и более равномерным заполнением пор в спекаемом порошке $c\text{-ZrO}_2$ через легкоплавкую эвтектику с добавкой Y_2O_3 , в отличие от неоднородных и медленных твердофазных диффузионных процессов в спекаемой смеси порошков $\text{Ti}(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})$ и MoC . Как результат, зерна $c\text{-ZrO}_2$ в основном хорошо спекшиеся и уплотненные с малозаметными пограничными

участками и небольшими порами между ними (см. рис. 3, а₁). Форма зерен монолитно пластинчатая или призматическая с плотной структурой, размеры зерен в основном составляют 4–6 мкм.

Видно, что спеченные зерна $(\text{Ti}_{0.7}\text{Mo}_{0.3})(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})$ тетра-, гекса- и октаэдрической формы размерами 2–3 мкм, они относительно однородно и плотно уплотнены с заметными пограничными участками (см. рис. 3, б₁). Это обусловлено различиями твердофазных диффузионных процессов на границах спекаемых частиц $\text{Ti}(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})$ и MoC в силу разной плотности структур, в частности кубической $\text{Ti}(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})$ и гексагональной MoC . В результате неравномерно и постепенно развивается диффузия на пограничных участках спекаемых частиц $\text{Ti}(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})$ и MoC .

Образцы с добавкой Ti_2AlNb и NiTi характеризуются разноинтенсивной муллитизацией, которая менее развита в присутствии Ti_2AlNb , чем с добавкой NiTi (рис. 4, а, б). Менее интенсивное развитие муллита с добавкой Ti_2AlNb в интервале 1200–1400 °C связано с реакциями $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124} \rightarrow \text{Al}_2\text{Nb}_{50}\text{O}_{128} \rightarrow \text{ZrSiO}_4/\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29} \rightarrow \text{Al}_2\text{Nb}_{18}\text{O}_{48} \rightarrow \text{ZrSiO}_4$ в интервале 1200–1400 °C [17]. Небольшой прирост муллитизации в образце с добавкой Ti_2AlNb замечен в интервале 1500–1600 °C (см. рис. 4, а). Это обусловлено формированием эвтектических составов $\text{NbSiO}_4 \rightarrow \text{AlNbO}_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{TiO}_5$ через частичное растворение Al_2O_3 и SiO_2 в расплаве Ti_2AlNb на линии разделения (узком участке) твердой фазы и области неограниченной растворимости двухфазной системы равновесия диаграммы $\text{Ti}_3\text{Al-Nb}$ [17], в узком диапазоне легкоплавких эвтектик расплава Ti_2AlNb и двух-, трехфазовых систем $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ в интервале 1500–1600 °C [18–20]. Более активная муллитизация с добавкой NiTi связана с образованием эвтектических составов через равномерное и

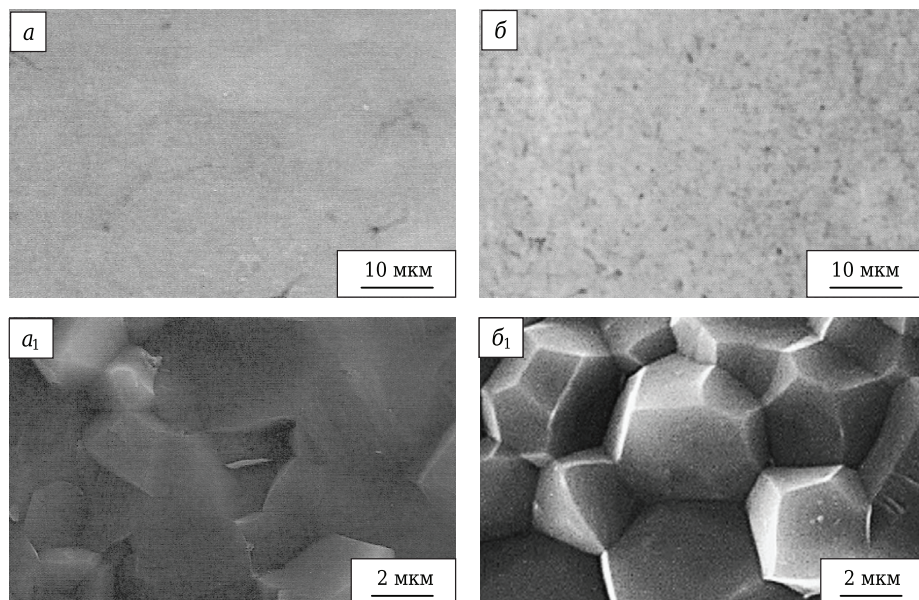


Рис. 3. Микроструктура спеченных плазменно-искровым способом $c\text{-ZrO}_2$ при 1400 °C (а, а₁) и $(\text{Ti}, \text{Mo})(\text{C}, \text{N})$ при 1800 °C (б, б₁): а, б — общая микроструктура; а₁, б₁ — микроструктура спеченных зерен

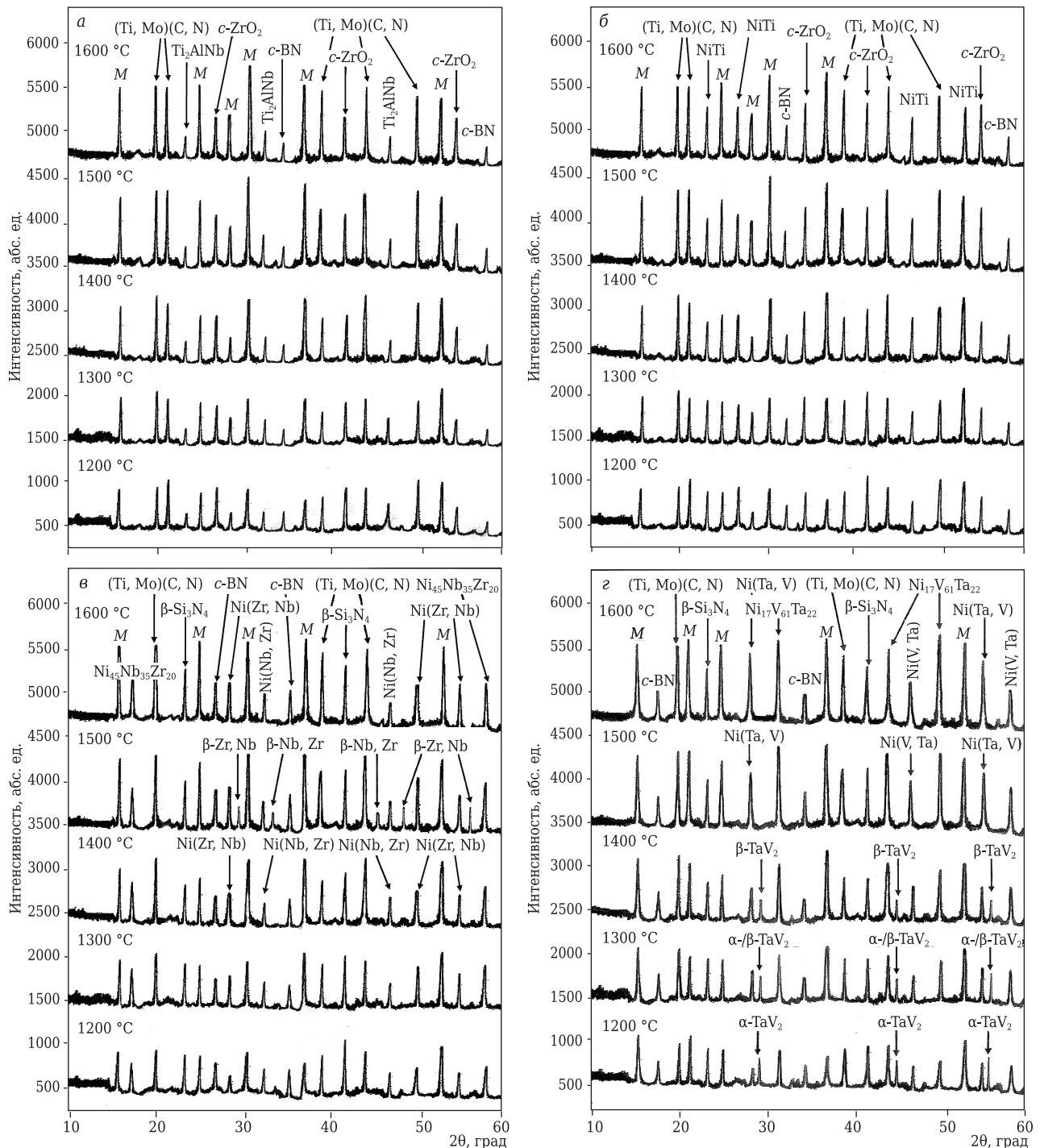


Рис. 4. Фазовый состав образцов $M65(Ti_{0.7}Mo_{0.3})(C_{0.7}N_{0.3})8ZrO_25BN22Ti_2AlNb$ (а), $M65(Ti_{0.7}Mo_{0.3})(C_{0.7}N_{0.3})8ZrO_25BN22NiTi$ (б), $M75(Ti_{0.7}Mo_{0.3})(C_{0.7}N_{0.3})16Si_3N_48BN1NiNbZr$ (в) и $M75(Ti_{0.7}Mo_{0.3})(C_{0.7}N_{0.3})16Si_3N_48BN1NiV-Ta$ (г), спеченных в диапазоне 1200–1600 °C: М — муллит; (Ti, Mo)(C, N) — твердый раствор карбонитрида молибдена–титана состава $(Ti_{0.7}Mo_{0.3})(C_{0.7}N_{0.3})$; β -Zr, Nb, β -Nb, Zr — твердые растворы цирконийниобия, ниобийциркония; Ni(Zr, Nb), Ni(Nb, Zr) — твердые растворы никельцирконийниобия, никельниобийциркония; Ni(Ta, V), Ni(V, Ta) — твердые растворы никельтанталванадия, никельванадийтантала; α -, β -TaV₂ — танталдиванадий; Ni₄₅Nb₃₅Zr₂₀ — никельниобийцирконий; Ni₁₇V₆₁Ta₂₂ — никельванадийтантал. α -, β -TaV₂, Ni₄₅Nb₃₅Zr₂₀, Ni₁₇V₆₁Ta₂₂ — химические соединения, составы которых соответствуют составам данных соединений в синтезированных порошках (см. рис. 1, е, з)

полное растворение Al_2O_3 и SiO_2 в конгруэнтном (стабильном) расплаве NiTi: $Ni_2Si_2O_4 \rightarrow NiAl_2O_4 \rightarrow Al_2TiO_5$ в интервалах 1350–1480, 1500–1600 °C [21]. В образцах с добавкой Ti_2AlNb и NiTi наблюдается равное развитие стабильного состава кристалли-

ческой (Ti, Mo)(C, N) фазы в интервале 1200–1600 °C (см. рис. 4, а, б). Это объясняется схожей кристаллизацией плотной (кубической) структуры фазы (Ti, Mo)(C, N), стойкой к окислению Al_2O_3 и SiO_2 , растворению в расплавах Ti_2AlNb и NiTi. Образцы

с добавкой NiNbZr и NiVTa показывают равноинтенсивные муллитизацию и развитие стабильного состава кристаллической фазы (Ti, Mo)(C, N) (см. рис. 4, в, з). В образцах наблюдается примерно равная кристаллизация фаз *c*-BN и β -Si₃N₄ до 1400 °C и более активная кристаллизация фазы β -Si₃N₄ в интервале 1400–1600 °C (см. рис. 4, а–з). Это объясняется менее плотной (гексагональной) структурой β -Si₃N₄ в отличие от плотной (кубической) структуры *c*-BN с выраженными в *c*-BN ковалентными связями, что способствует более активной диффузии в β -Si₃N₄. В образцах отсутствует фазовая трансформация *c*-BN → *h*-BN в интервале 1200–1600 °C (см. рис. 4, а–з). Это связано с замедлением/уменьшением роста зерен *c*-BN до 1400 °C/в интервале 1400–1600 °C благодаря формированию и накоплению более мелкодисперсных зерен (Ti, Mo)(C, N), Ti₂AlNb, NiTi, Ni(Nb, Zr), Ni(V, Ta) на пограничных участках зерен *c*-BN/*c*-BN и крупнодисперсных зерен *c*-ZrO₂, β -Si₃N₄, Ni(Zr, Nb), Ni(Ta, V), снижающих/препятствующих диффузии между данными зернами.

В образцах с добавкой Ti₂AlNb и NiTi различается соотношение интенсивностей кристаллических фаз *c*-ZrO₂ и *c*-BN, где кристаллическая *c*-ZrO₂ более интенсивна по сравнению с менее кристаллической фазой *c*-BN в интервале 1200–1600 °C (см. рис. 4, а, б). Это объясняется большей диффузией *c*-ZrO₂ как оксидного компонента в отличие от меньшей диффузии *c*-BN — безоксидного компонента и частичным окислением *c*-BN в присутствии *c*-ZrO₂ в твердой фазе и через эвтектические составы расплавов Ti₂AlNb, NiTi. Интенсивность кристаллизации фазы *c*-ZrO₂ в образце с добавкой Ti₂AlNb ниже, чем в образце с добавкой NiTi в интервале 1200–1600 °C (см. рис. 4, а, б). Так, менее развитая кристаллизация фазы *c*-ZrO₂ с добавкой Ti₂AlNb связана с составами Zr₁₂Nb₂₄O₈₄/Zr₆Nb₁₂O₄₂ и реакциями эв-/перизвтектойдики в трехфазовой системе равновесия диаграммы SiO₂–TiO₂–ZrO₂: α -ZrSiO₄ $\rightleftharpoons$ *t*-ZrO₂ + SiO₂, ZrTiO₄: ZrTiO₄ $\rightleftharpoons$ ZrTiO₄ + TiO₂ / α -ZrTiO₄ $\rightleftharpoons$ ZrTiO₄ + *t*-ZrO₂ в интервале 1200–1400 °C [20, 22, 23]. Однако прирост кристаллической фазы *c*-ZrO₂ небольшой через расплав Ti₂AlNb в интервале 1500–1600 °C (см. рис. 4, а). Это связано с неоднородным, постепенным растворением *c*-ZrO₂ в расплаве Ti₂AlNb на линии разделения (узком участке) твердой фазы и области неограниченной растворимости диаграммы равновесия системы Ti₃Al–Nb [17], эвтектическом расплаве ZrSiO₄ трехфазной системы SiO₂–TiO₂–ZrO₂ до 1680±10 °C [20, 22, 23]. Большая кристаллизация фазы *c*-ZrO₂ в образце с добавкой NiTi обусловлена равномерным и полным растворением *c*-ZrO₂ в конгруэнтном (стабильном) расплаве NiTi с формированием твердого раствора кубического NiO–ZrO₂ в интервале 1310–1600 °C [24].

В образцах отсутствуют продукты взаимодействия (безоксидные кристаллические фазы)

c-BN с Ti₂AlNb, *c*-BN с NiTi в твердой фазе и в расплавах Ti₂AlNb, NiTi (см. рис. 4, а, б). Это объясняется окислением и превращением Ti₂AlNb, NiTi в присутствии Al₂O₃, SiO₂, *c*-ZrO₂ в составы эвтектойдики, перизвтектойдики, эвтектики, перизвтектики, стимулирующие кристаллизацию фаз в интервале 1200–1600 °C и при нагрузке прессования 60 МПа (см. рис. 4, а, б).

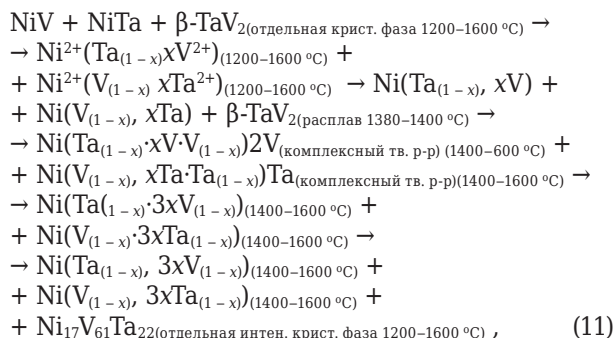
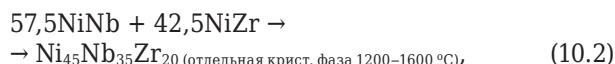
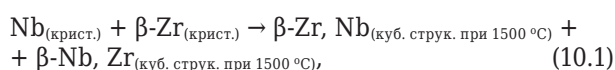
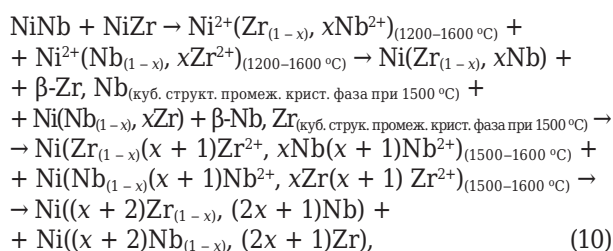
В образцах заметно значительное различие образования кристаллических фаз Ti₂AlNb и NiTi в интервале 1200–1600 °C (см. рис. 4, а, б). Менее активная кристаллизация фазы Ti₂AlNb объясняется образованием составов эв-/перизвтектойдики: AlNb₄₉O₁₂₄ → Al₂Nb₅₀O₁₂₈ → TiNb₂₄O₆₂ → Zr₁₂Nb₂₄O₈₄/AlNb₁₁O₂₉ → Al₂Nb₁₈O₄₈ → Ti₂Nb₁₀O₂₉ → Zr₆Nb₁₂O₄₂ в интервале 1200–1400 °C [19, 20, 25, 26]. Небольшой прирост кристаллизации фазы Ti₂AlNb (см. рис. 4, а) объясняется постепенным формированием эвтектических составов: NbSiO₄ → AlNbO₄ → Al₂TiO₅ → TiNb₂O₇ на линии разделения (узком участке) твердой фазы и области неограниченной растворимости двухфазной системы равновесия диаграммы Ti₃Al–Nb [17], в узком диапазоне легкоплавких эвтектик расплава Ti₂AlNb и двух-, трехфазных систем Nb₂O₅–SiO₂, Nb₂O₅–Al₂O₃, SiO₂–TiO₂–ZrO₂ [18–20, 25, 26], вызывающих неоднородную и неполную диффузию в эвтектических расплавах в интервале 1500–1600 °C. Это влияет на полноту и интенсивность кристаллизации фазы Ti₂AlNb в данных расплавах. Также небольшое увеличение интенсивности кристаллической фазы Ti₂AlNb объясняется постепенным растворением *c*-ZrO₂ в эвтектических составах расплава Ti₂AlNb со встраиванием катионов Zr⁴⁺ в гексагональную структуру Ti₂AlNb и формированием плотной (орторомбической) структуры стабильного твердого раствора Ti₂AlNb в интервале 1500–1600 °C.

Более активно образуется кристаллическая фаза NiTi в интервале 1200–1600 °C (см. рис. 4, б). Это связано с кристаллизацией фазы NiTi через составы эвтектойдики: твердый раствор NiO–TiO₂ → твердый раствор Ni₃TiO₅ (Ni₂TiO₄тв.р. + + NiO–TiO₂тв.р.) → NiTiO₃ до 1400 °C; эвтектические составы: Ni₂Si₂O₄ → NiAl₂O₄ → Al₂TiO₅ → → NiTiO₃ в ходе равномерного и полного растворения Al₂O₃ и SiO₂ в расплаве NiTi в интервале 1400–1600 °C [21, 24, 27, 28].

Формирование вышеуказанных составов эвтектойдики, перизвтектойдики, эвтектики, перизвтектики обусловлено диффузией кислорода в Al₂O₃, SiO₂ и *c*-ZrO₂, встраиванием кислорода в структуры Ti₂AlNb и NiTi, разным окислением Ti₂AlNb и NiTi в твердой и жидкой фазах в интервале 1200–1600 °C и при нагрузке прессования 60 МПа.

В образцах наблюдаются менее развитые кристаллические фазы Ni(Zr, Nb), Ni(Nb, Zr), Ni₄₅Nb₃₅Zr₂₀ по сравнению с большей кристаллизацией фаз Ni(Ta, V), Ni(V, Ta), Ni₁₇V₆₁Ta₂₂ в интервале 1200–1600 °C (см. рис. 4, в, з). Это обусловлено не-

активным, неполным встраиванием (интеркаляцией) катионов Nb^{2+} больших размеров в $NiZr$, Zr^{2+} в $NiNb$, постепенным встраиванием плотных структур β -Zr, Nb и β -Nb, Zr в $Ni(Zr, Nb)$, $Ni(Nb, Zr)$ при 1500 °C с их твердофазной кристаллизацией (см. реакцию (10)) по сравнению с развитым, полным встраиванием (интеркаляцией) катионов V^{2+} меньших размеров в $NiTa$, Ta^{2+} в NiV и жидкофазной кристаллизацией фаз $Ni(Ta, V)$, $Ni(V, Ta)$ через расплав β -TaV₂ (см. реакцию (11)). Менее кристаллическая фаза $Ni_{45}Nb_{35}Zr_{20}$ объясняется твердофазным структурированием через $NiNb$ и $NiZr$ (см. реакцию (10.2)), а активное развитие фазы $Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$ связано с жидкофазной кристаллизацией большего содержания фазы $Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$ из исходного порошка (см. рис. 1, з) через расплав β -TaV₂. Механизмы процессов кристаллизации данных фаз:



Кристаллизация $Ni_{45}Nb_{35}Zr_{20}$ и $Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$ как отдельных фаз, а не побочных продуктов формирования кристаллических твердых растворов металлических фаз обусловлена разными механизмами образования химических соединений и данных твердых растворов в интервале 1200–1600 °C (см. реакции (10.2) и (11)). При этом не отмечено реакций между кристаллическими оксидными, безоксидными фазами, твердыми растворами металлических фаз и химическими соединениями в образцах, поскольку отсутствуют продукты распада муллита, $(Ti, Mo)(C, N)$ и окисления $(Ti, Mo)(C, N)$, c -BN, β -Si₃N₄, Ti₂AlNb, NiTi, Ni(Zr, Nb), Ni(Nb, Zr), $Ni_{45}Nb_{35}Zr_{20}$, Ni(Ta, V), Ni(V, Ta), $Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$ в интервале 1200–1600 °C.

Микроструктура образца с добавкой Ti₂AlNb при 1300 °C состоит из множества неоднородно спекшихся областей разных размеров различной плотности с большим количеством пор (рис. 5, а) по сравнению с микроструктурой образца при 1500 °C, которая относительно равномерно, плотно спекшаяся с небольшим количеством пор разных размеров (см. рис. 5, а₁). Неоднородность микроструктуры образца при 1300 °C вызвана твердофазным спеканием через составы эв-/перизвтектоидики: $AlNb_{49}O_{124} \rightarrow Al_2Nb_{50}O_{128} \rightarrow TiNb_{24}O_{62} \rightarrow Zr_{12}Nb_{24}O_{84} / AlNb_{11}O_{29} \rightarrow Al_2Nb_{18}O_{48} \rightarrow Ti_2Nb_{10}O_{29} \rightarrow Zr_6Nb_{12}O_{42}$ в интервале 1200–1400 °C [19, 20, 25, 26] и неоднородным, неполным спеканием частиц $(Ti, Mo)(C, N)$, c -ZrO₂, c -BN, Ti₂AlNb. Относительно равномерная и плотная микроструктура с большим количеством пор разных размеров образца при 1500 °C обусловлена частично активным жидкофазным спеканием через постепенное образование эвтектических составов $NbSiO_4 \rightarrow AlNbO_4 \rightarrow Al_2TiO_5 \rightarrow TiNb_2O_7$ в интервале 1500–1600 °C [18–20, 25, 26]. В данном образце большее количество пор разных размеров при 1500 °C (см. рис. 5, а₁) объясняется более активным ростом зерен муллита, c -ZrO₂ и менее интенсивным ростом зерен $(Ti, Mo)(C, N)$, c -BN, Ti₂AlNb (рис. 6). Это соответствует частично раз-

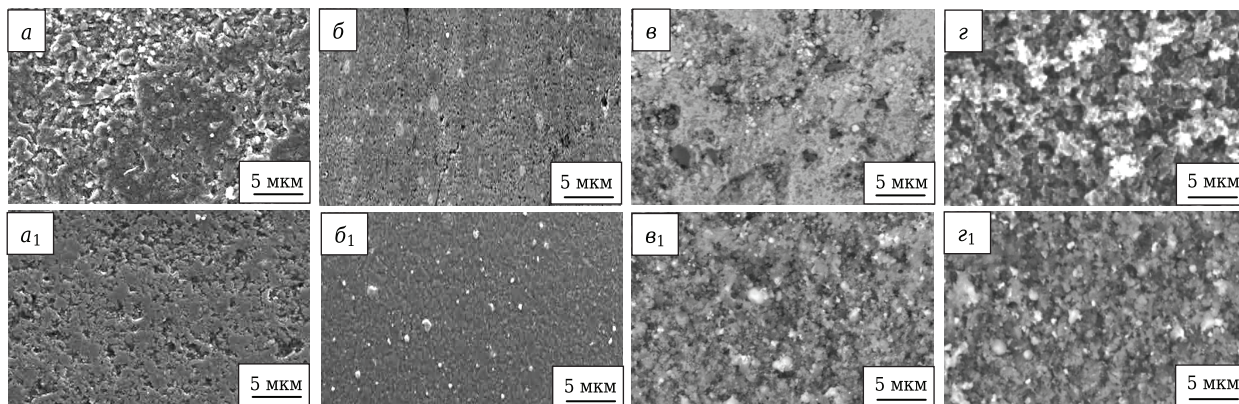


Рис. 5. Микроструктуры образцов $M65(Ti_{0.7}Mo_{0.3})(C_{0.7}N_{0.3})8ZrO_{2.5}BN22TiAlNb$ (а, а₁), $M65(Ti_{0.7}Mo_{0.3})(C_{0.7}N_{0.3})8ZrO_{2.5}BN22NiTi$ (б, б₁), $M75(Ti_{0.7}Mo_{0.3})(C_{0.7}N_{0.3})16Si_3N_4.8BN1NiNbZr$ (в, в₁) и $M75(Ti_{0.7}Mo_{0.3})(C_{0.7}N_{0.3})16Si_3N_4.8BN1NiVta$ (з, з₁), спеченных при 1300 °C (а, б, в, з) и 1500 °C (а₁, б₁, в₁, з₁)

витым диффузионным процессам на линии разделения (узком участке) твердой фазы и области неограниченной растворимости двухфазной системы равновесия диаграммы Ti_3Al-Nb [17], в узком диапазоне легкоплавких эвтектик расплава Ti_2AlNb и двух-, трехфазных систем $Nb_2O_5-SiO_2$, $Nb_2O_5-Al_2O_3$, $SiO_2-TiO_2-ZrO_2$ [18–20, 25, 26].

Наиболее равномерно и плотно спекшуюся микроструктуру с небольшим количеством пор имеют образцы с добавкой $NiTi$ при 1300 и 1500 °C (см. рис. 5, б, б₁). Небольшое количество пор разных размеров в образце при 1300 °C (см. рис. 5, б) связано с твердофазным спеканием через составы эвтектойда: твердый раствор $NiO-TiO_2 \rightarrow$ твердый раствор Ni_3TiO_5 ($Ni_2TiO_{4\text{тв.р.}} + NiO-TiO_{2\text{тв.р.}} \rightarrow NiTiO_3$ в диапазоне 1200–1400 °C. Наиболее плотно спекшаяся микроструктура образца при 1500 °C (см. рис. 5, б₁) объясняется развитым

жидкофазным спеканием через эвтектические составы: $Ni_2Si_2O_4 \rightarrow NiAl_2O_4 \rightarrow Al_2TiO_5 \rightarrow NiTiO_3$ в ходе растворения Al_2O_3 и SiO_2 в расплаве $NiTi$ в интервале 1310–1600 °C [21, 24, 27, 28]. В результате формируется более полидисперсный состав зерен кристаллических фаз (см. рис. 6), равномернее распределяется диффузия вещества на границах спекаемых частиц (Ti , Mo)(C , N), $c-ZrO_2$, $c-BN$, $NiTi$ и полнее заполняются поры в интервале 1200–1600 °C. Однако заметны значимые различия микроструктур образцов с добавкой Ti_2AlNb и $NiTi$ при 1500 °C (см. рис. 5, а₁, б₁). Это связано с разным, в частности большим, влиянием $NiTi$ на жидкофазное спекание, в отличие от меньшего влияния Ti_2AlNb на твердо-/жидкофазное спекание соответствующих смесей керамических и металлического порошков с весовыми пропорциями 3,47 и 6,07.

Микроструктура образца с добавкой $NiNbZr$ более неравномерная, слабо спекшаяся, со множеством более крупных пор по сравнению с относительно плотно спекшейся микроструктурой образца с добавкой $NiVTa$ при 1300 °C (см. рис. 5, в, г). Это объясняется постепенной кристаллизацией фаз $Ni(Zr, Nb)$, $Ni(Nb, Zr)$ и $Ni_{45}Nb_{35}Zr_{20}$ (см. рис. 4, в) в отличие от активной кристаллизации фаз $Ni(Ti, V)$, $Ni(V, Ta)$ и $Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$ до 1400 °C (см. рис. 4, г) в ходе неполной и менее интенсивной диффузии в спекаемом составе с добавкой $NiNbZr$ по сравнению с развитой диффузией в спекаемом составе с добавкой $NiVTa$. В результате различно спекаются частицы оксидного, безоксидных, твердых растворов и химических соединений металлических порошков разной плотности в твердой фазе в каждом из составов в интервале 1200–1400 °C. У образцов с добавкой $NiNbZr$ и $NiVTa$ при 1500 °C более равномерно и плотно спекшаяся микроструктура с порами с небольшим различием в размерах (см. рис. 5, в₁, г₁). Это обусловлено активизацией разных видов реакционных превращений (см. реакции (10), (10.2), (11)), по-разному стимулирующих диффузию, спекание частиц оксидного, безоксидных, твердых растворов, химических соединений металлических порошков разной плотности в твердой и жидкой фазах в интервале 1400–1600 °C. Схожесть микроструктур образцов с добавкой $NiNbZr$ и $NiVTa$ при 1500 °C (см. рис. 5, в₁, г₁) объясняется примерно равным влиянием $NiNbZr$ и $NiVTa$ на твердофазное и твердо-/жидкофазное спекание соответствующих смесей керамических и металлического порошков со схожими их весовыми пропорциями 3,09 и 3,00.

Размеры зерен кристаллических фаз, $\rho_{\text{отн}}$, Δl в интервале 1200–1600 °C, микроструктура границ областей керамических (оксидных, безоксидных) и металлических кристаллических фаз при 1500 °C, физико-механические свойства в диапазоне 1200–1600 °C, фото отпечатков вдавливания при 1300 и 1500 °C образцов с добавкой Ti_2AlNb , $NiTi$, $NiNbZr$, $NiVTa$ показаны на рис. 6–10.

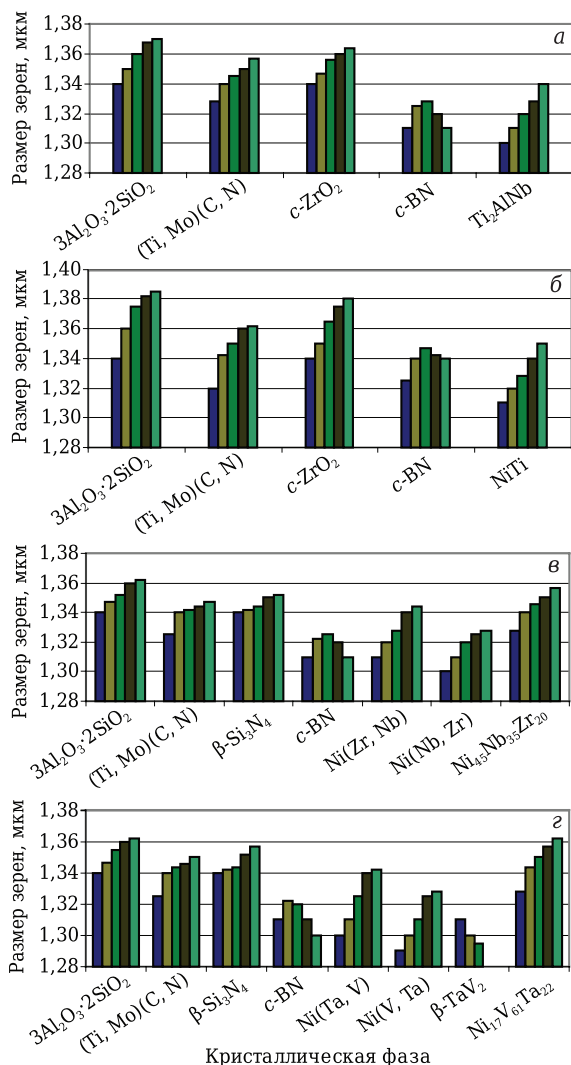


Рис. 6. Размеры зерен кристаллических фаз образцов $M65(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})8ZrO_25BN22Ti_2AlNb$ (а), $M65(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})8ZrO_25BN22NiTi$ (б), $M75(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})16Si_3N_48BN1NiNbZr$ (в) и $M75(Ti_{0,7}Mo_{0,3})(C_{0,7}N_{0,3})16Si_3N_48BN1NiVTa$ (г) в интервале 1200–1600 °C: ■ — 1200 °C; ■ — 1300 °C; ■ — 1400 °C; ■ — 1500 °C; ■ — 1600 °C

Изменение $\rho_{\text{отн}}$ и Δl образцов с добавкой Ti_2AlNb , NiTi , NiNbZr , NiVTa отличается, в частности, более постепенный (плавный) прирост спекания показывают образцы с добавкой Ti_2AlNb и NiNbZr по сравнению с большей интенсивностью спекания образцов с добавкой NiTi и NiVTa в интервале 1200–1600 °C. Плавное спекание образца с добавкой Ti_2AlNb связано с неравномерным развитием кристаллических фаз (см. рис. 4, а) через составы эв-/перизвтектоидики: $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{124} \rightarrow \text{Al}_2\text{Nb}_{50}\text{O}_{128} \rightarrow \text{TiNb}_{24}\text{O}_{62} \rightarrow \text{Zr}_{12}\text{Nb}_{24}\text{O}_{84} / \text{AlNb}_{11}\text{O}_{29} \rightarrow \text{Al}_2\text{Nb}_{18}\text{O}_{48} \rightarrow \text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29} \rightarrow \text{Zr}_6\text{Nb}_{12}\text{O}_{42}$ в интервале 1200–1400 °C [19, 20, 25, 26] и эвтектические составы: $\text{NbSiO}_4 \rightarrow \text{AlNbO}_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{TiO}_5 \rightarrow \text{TiNb}_2\text{O}_7$ в интервале 1500–1600 °C [18–20, 25, 26], неоднородным, неполным спеканием частиц (Ti, Mo)(C, N), $c\text{-ZrO}_2$, $c\text{-BN}$, Ti_2AlNb и множества областей различной плотности, разных размеров с неполным заполнением пор (см. рис. 5, а, а₁), относительно монодисперсным составом зерен кристаллических фаз (см. рис. 6).

Наиболее активный рост $\rho_{\text{отн}}$ и Δl образца с добавкой NiTi обусловлен развитым жидкофазным спеканием через эвтектические составы: $\text{Ni}_2\text{Si}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{NiAl}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{TiO}_5 \rightarrow \text{NiTiO}_3$ в интервале 1400–1600 °C [21, 24, 27, 28], равномерным и плотным спеканием частиц (Ti, Mo) (C, N), $c\text{-ZrO}_2$, $c\text{-BN}$, NiTi с практически полным заполнением пор (см. рис. 5, б, б₁), более полидисперсным составом зерен кристаллических фаз (см. рис. 6).

Постепенное спекание образца с добавкой NiNbZr объясняется кристаллизацией фаз $\text{Ni}_{45}\text{Nb}_{35}\text{Zr}_{20}$ и $\text{Ni}(\text{Zr}, \text{Nb})$, $\text{Ni}(\text{Nb}, \text{Zr})$ через твердофазные реакции (см. рис. 4, в, реакция (10)), неравномерным и неполным заполнением, в частности крупных пор (см. рис. 5, в, в₁), монодисперсным составом зерен кристаллических фаз (см. рис. 6).

Более интенсивный прирост значений $\rho_{\text{отн}}$ и Δl образца с добавкой NiVTa объясняется интенсивной кристаллизацией фаз $\text{Ni}_{17}\text{V}_{61}\text{Ta}_{22}$ и $\text{Ni}(\text{Ta}, \text{V})$, $\text{Ni}(\text{V}, \text{Ta})$ через твердофазные до 1400–1430 °C, жидкофазные реакции в интервале 1430–1600 °C (см. рис. 4, г, реакция (11)), более равномерным твердофазным и жидкофазным спеканием частиц с полным заполнением пор (см. рис. 5, г, г₁). Благодаря большей кристаллизации фаз $\text{Ni}_{17}\text{V}_{61}\text{Ta}_{22}$ и $\text{Ni}(\text{Ta}, \text{V})$, $\text{Ni}(\text{V}, \text{Ta})$ (см. рис. 4, г), отличительному механизму кристаллизации фаз (реакция (11)), микроструктурным особенностям (см. рис. 5, г, г₁) и полидисперсности состава зерен кристаллических фаз (см. рис. 6) образца с добавкой NiVTa такой образец показывает большие значения $\rho_{\text{отн}}$ и Δl в отличие от данных свойств образца с добавкой NiNbZr в интервале 1200–1600 °C.

Развитие физико-механических свойств образцов с добавкой Ti_2AlNb , NiTi , NiNbZr и NiVTa соответствует спеканию данных составов в интервале 1200–1600 °C. Так, наиболее активный прирост E , K_{Ic} и HV показывают образцы с добавкой NiTi и NiVTa в отличие от плавного увеличе-

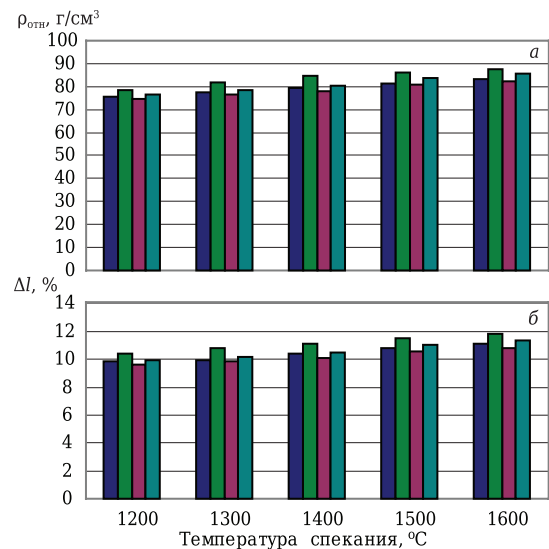


Рис. 7. Изменение $\rho_{\text{отн}}$ (а) и Δl (б) образцов $\text{M65}(\text{Ti}_{0.7}\text{Mo}_{0.3})(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})8\text{ZrO}_{2.5}\text{BN}22\text{TiAlNb}$ (■), $\text{M65}(\text{Ti}_{0.7}\text{Mo}_{0.3})(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})8\text{ZrO}_{2.5}\text{BN}22\text{NiTi}$ (■), $\text{M75}(\text{Ti}_{0.7}\text{Mo}_{0.3})(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})16\text{Si}_3\text{N}_48\text{BN}1\text{NiNbZr}$ (■) и $\text{M75}(\text{Ti}_{0.7}\text{Mo}_{0.3})(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})16\text{Si}_3\text{N}_48\text{BN}1\text{NiVTa}$ (■) в интервале 1200–1600 °C

ния данных свойств образцов с добавкой Ti_2AlNb и NiNbZr .

Постепенное развитие физико-механических свойств образца с добавкой Ti_2AlNb в интервале 1200–1600 °C обусловлено неоднородным спеканием множества областей различной плотности и разных размеров с частичным заполнением пор (см. рис. 5, а, а₁), относительно монодисперсным составом зерен кристаллических фаз (см. рис. 6), формированием узких пограничных слоев $c\text{-ZrO}_2$, $c\text{-BN}$ в сочетании с немного широким промежуточным слоем Ti_2AlNb (см. рис. 8, а–а₂). Это способствует неравномерному увеличению жесткости и твердости, уплотнению и укреплению, неполному рассеиванию напряжений на границах разнородных частиц и распределению пластических свойств в узких пограничных слоях $c\text{-ZrO}_2$, $c\text{-BN}$ образца. Это связано со смещением дислокаций неплотной структуры возле широкого пограничного слоя Ti_2AlNb (см. рис. 10, а_{1,2}) в сочетании со множеством мелких, точечных и наложением дислокаций однородной и плотной структуры возле узких пограничных слоев $c\text{-ZrO}_2$, $c\text{-BN}$ (см. рис. 10, а_{1,2}, а_{1,3}). Это объясняется большей подвижностью и слабым уплотнением на стыках пластинок в смещении дислокаций (см. рис. 10, а_{1,2}), неполным взаимодействием точечных дислокаций с локальными областями напряжений на границе точечных и смещения дислокаций (см. рис. 10, а_{1,2}), неравномерным уплотнением и укреплением глобулярных формирований в наложении дислокаций (см. рис. 10, а_{1,3}). В данном образце узкие микротрещины распространяются извилисто на большие расстояния в большем количестве (см. рис. 10, а₁, а₁₋₁), в основном возле смещения дислокаций, частично на границе точечных и смещения дис-

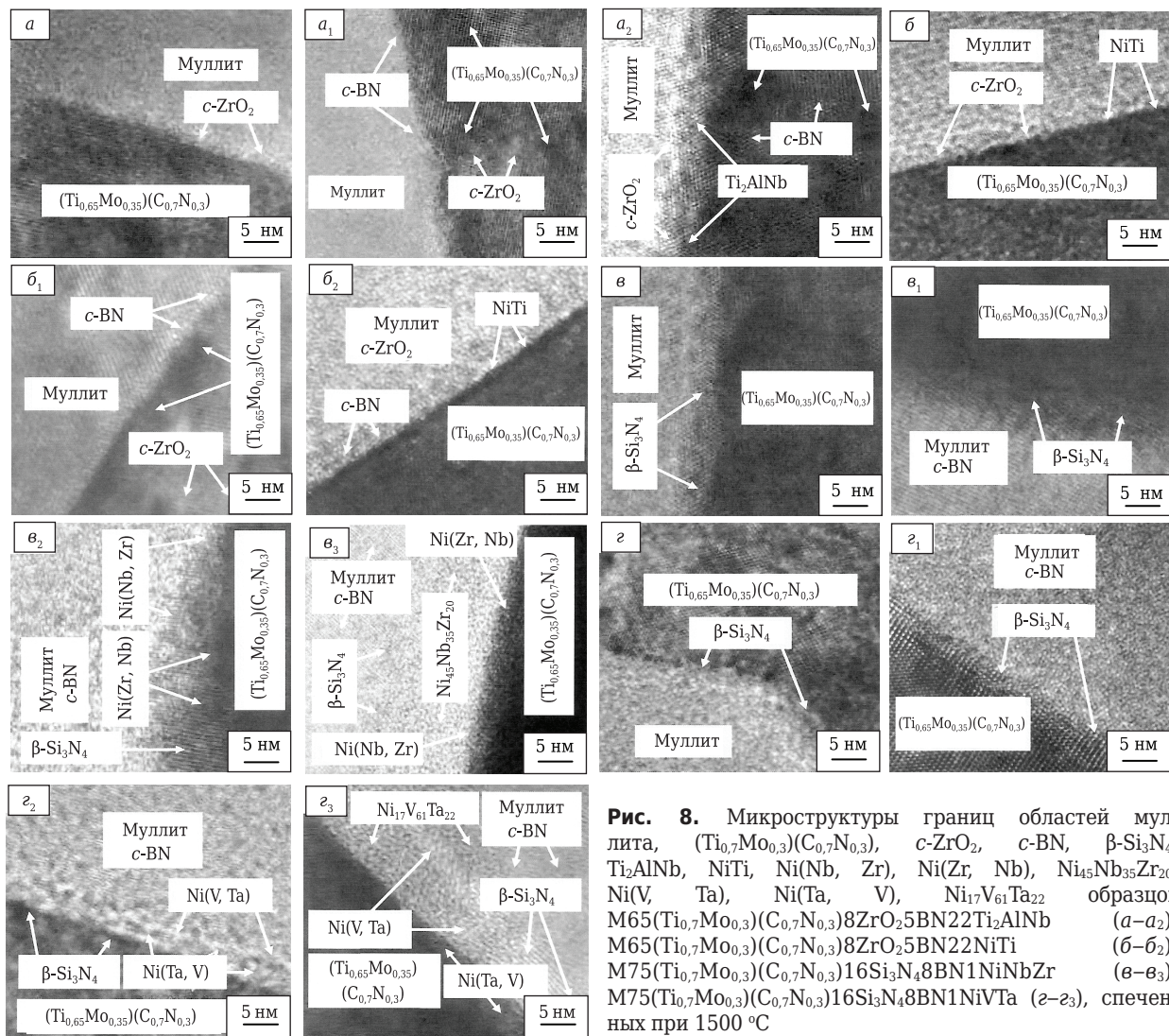


Рис. 8. Микроструктуры границ областей муллита, $(\text{Ti}_{0,65}\text{Mo}_{0,35})(\text{C}_{0,7}\text{N}_{0,3})$, $c\text{-ZrO}_2$, $c\text{-BN}$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, Ti_2AlNb , NiTi , $\text{Ni}(\text{Nb}, \text{Zr})$, $\text{Ni}(\text{Zr}, \text{Nb})$, $\text{Ni}_{45}\text{Nb}_{35}\text{Zr}_{20}$, $\text{Ni}(\text{V}, \text{Ta})$, $\text{Ni}(\text{Ta}, \text{V})$, $\text{Ni}_{17}\text{V}_{61}\text{Ta}_{22}$ образцов $\text{M65}(\text{Ti}_{0,7}\text{Mo}_{0,3})(\text{C}_{0,7}\text{N}_{0,3})8\text{ZrO}_25\text{BN}22\text{Ti}_2\text{AlNb}$ ($a-a_2$), $\text{M65}(\text{Ti}_{0,7}\text{Mo}_{0,3})(\text{C}_{0,7}\text{N}_{0,3})8\text{ZrO}_25\text{BN}22\text{NiTi}$ ($b-b_2$), $\text{M75}(\text{Ti}_{0,7}\text{Mo}_{0,3})(\text{C}_{0,7}\text{N}_{0,3})16\text{Si}_3\text{N}_48\text{BN}1\text{NiNbZr}$ ($v-v_3$), $\text{M75}(\text{Ti}_{0,7}\text{Mo}_{0,3})(\text{C}_{0,7}\text{N}_{0,3})16\text{Si}_3\text{N}_48\text{BN}1\text{NiVTa}$ ($z-z_3$), спеченных при 1500 °C

локаций с пограничным слоем Ti_2AlNb при 1500 °C (см. рис. 10, a_{1-2}). Менее извилистая траектория продвижения широких микротрещин заметна в образце при 1300 °C (см. рис. 10, a , a_{0-1}), где уплотнение и укрепление структуры образца ниже.

Наиболее активный рост свойств образца с добавкой NiTi объясняется равномерно, плотно спекшимися микроструктурами (см. рис. 5, b , b_1), полидисперсным составом зерен кристаллических фаз (см. рис. 6), узкими пограничными слоями $c\text{-ZrO}_2$,

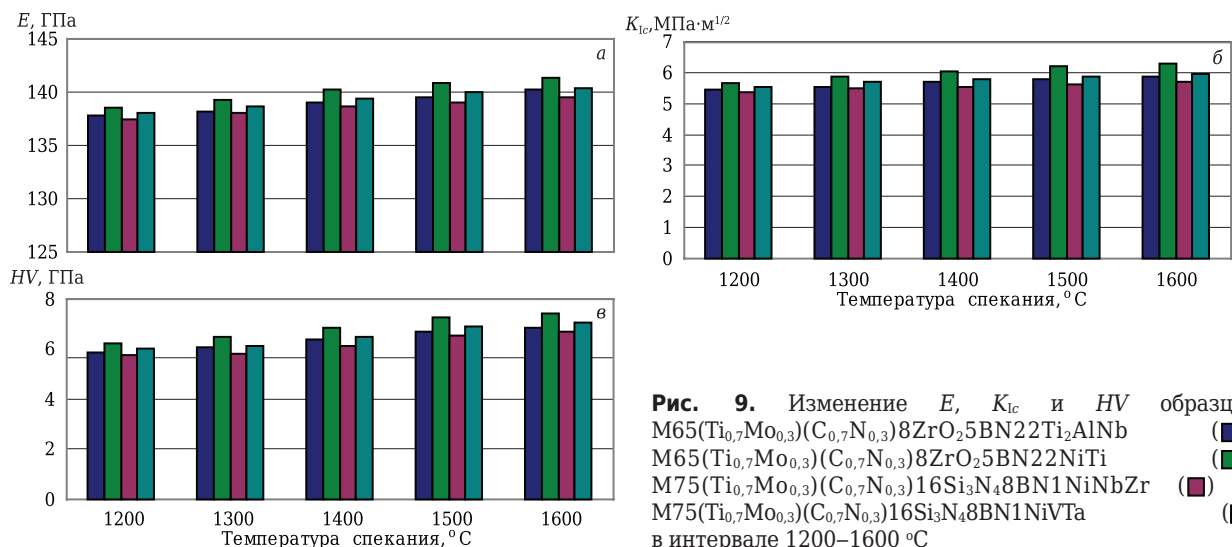


Рис. 9. Изменение E , K_{IC} и HV образцов $\text{M65}(\text{Ti}_{0,7}\text{Mo}_{0,3})(\text{C}_{0,7}\text{N}_{0,3})8\text{ZrO}_25\text{BN}22\text{Ti}_2\text{AlNb}$ (■), $\text{M65}(\text{Ti}_{0,7}\text{Mo}_{0,3})(\text{C}_{0,7}\text{N}_{0,3})8\text{ZrO}_25\text{BN}22\text{NiTi}$ (■), $\text{M75}(\text{Ti}_{0,7}\text{Mo}_{0,3})(\text{C}_{0,7}\text{N}_{0,3})16\text{Si}_3\text{N}_48\text{BN}1\text{NiNbZr}$ (■) и $\text{M75}(\text{Ti}_{0,7}\text{Mo}_{0,3})(\text{C}_{0,7}\text{N}_{0,3})16\text{Si}_3\text{N}_48\text{BN}1\text{NiVTa}$ (■) в интервале 1200–1600 °C

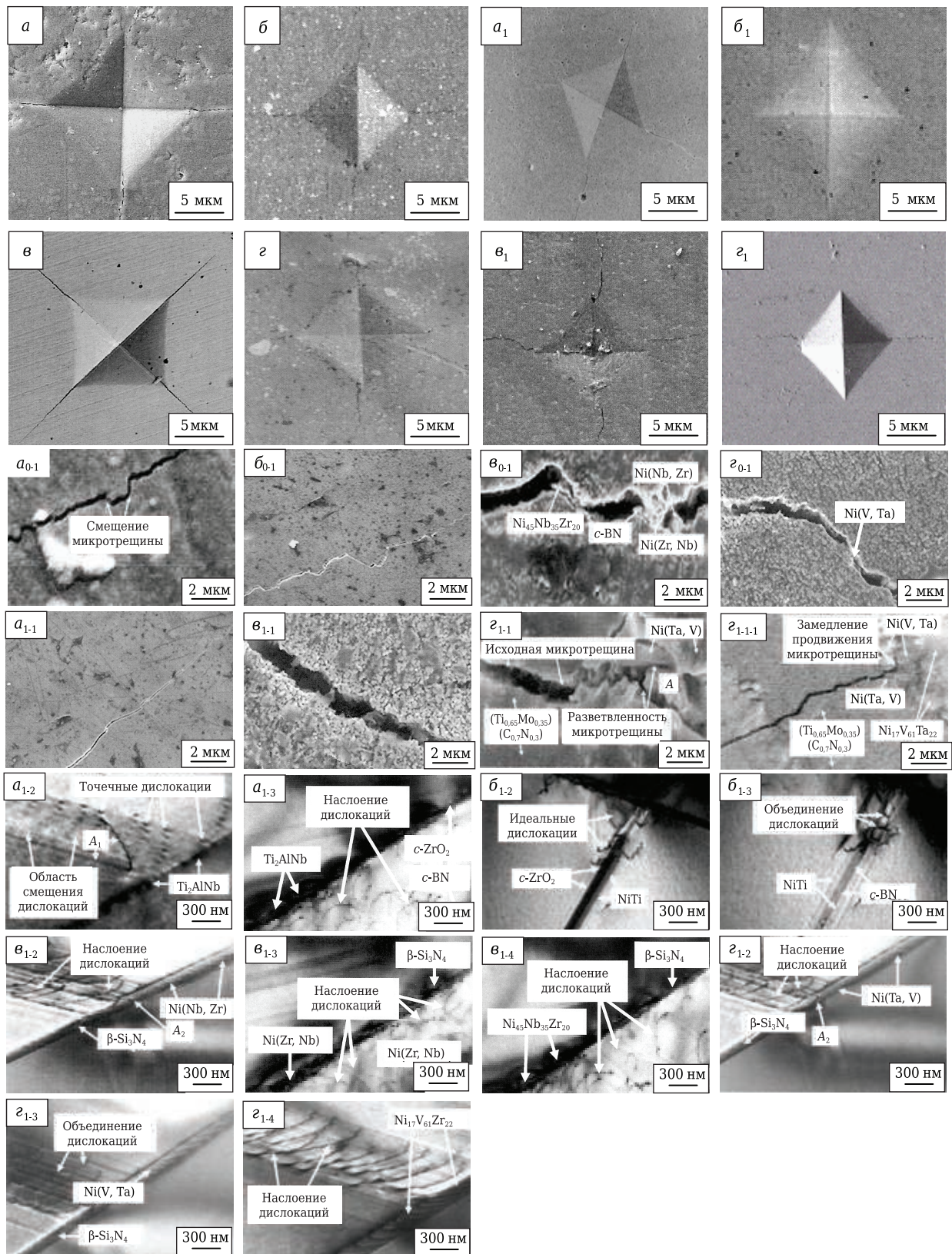


Рис. 10. Фото отпечатков вдавливания при измерении HV образцов, спеченных из составов $M65(Ti_{0.7}Mo_{0.3})(C_{0.7}N_{0.3})8ZrO_25BN22Ti_2AlNb$ (a , a_1), $M65(Ti_{0.7}Mo_{0.3})(C_{0.7}N_{0.3})8ZrO_25BN22NiTi$ ($б$, $б_1$), $M75(Ti_{0.7}Mo_{0.3})(C_{0.7}N_{0.3})16Si_3N_48BN1NiNbZr$ ($в$, $в_1$) и $M75(Ti_{0.7}Mo_{0.3})(C_{0.7}N_{0.3})16Si_3N_48BN1NiVta$ ($з$, $з_1$) с указанием траекторий и ширины распространяющихся микротрещин в образцах (a_{0-1} , a_{1-1} , $б_{0-1}$, $б_{1-1}$, $в_{0-1}$, $в_{1-1}$, $з_{0-1}$, $з_{1-1}$, $з_{1-1-1}$), видов дислокаций возле пограничных слоев (a_{1-2} , a_{1-3} , $б_{1-2}$, $б_{1-3}$, $в_{1-2}$, $в_{1-3}$, $з_{1-2}$, $з_{1-3}$, $з_{1-4}$), при 1300 °C ($a-2$, $a_{0-1}-2_{0-1}$) и 1500 °C (a_1-2_1 , a_{1-1} , $б_{1-1}$, $в_{1-1}$, $з_{1-1-1}$, a_{1-2} , a_{1-3} , $б_{1-2}$, $б_{1-3}$, $в_{1-2}-в_{1-4}$, $з_{1-2}-з_{1-4}$): A — $Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$; A_1 — границы области смещения дислокаций; A_2 — стыки пограничных слоев

c-BN, NiTi (см. рис. 8, б–б₂). Это в целом наиболее увеличивает жесткость и твердость, уплотнение и укрепление пограничных структур разноразмерных частиц, рассеивание напряжений на границах разноразмерных частиц и равномерное распределение пластических свойств в узких пограничных слоях c-ZrO₂, c-BN, NiTi образца. Это связано с формированием идеальных и объединением дислокаций вблизи узких пограничных слоев c-ZrO₂, c-BN и NiTi (см. рис. 10, б₁₋₂, б₁₋₃), которые активно взаимодействуют с разноразмерными частицами муллита, (Ti, Mo)(C, N), c-ZrO₂, c-BN, NiTi (см. рис. 6) и локальными областями напряжений вокруг данных частиц, стимулирующих однородное рассеивание напряжений в данных дислокациях и пограничных слоях. Это объясняется прочным уплотнением (малоподвижностью) и развитыми упругими свойствами на стыках разноразмерных пластинок данных дислокаций. Благодаря наиболее равномерному и полному рассеиванию напряжений в данных дислокациях и пограничных слоях отсутствуют места локализации микротрещин. Таким образом, в данном образце отсутствуют микротрещины при 1500 °C (см. рис. 10, б₁) по сравнению с извилистой траекторией распространения узкой микротрещины большой длины при 1300 °C (см. рис. 10, б, б₀₋₁).

Менее активное увеличение физико-механических свойств показывает образец с добавкой NiNbZr в интервале 1200–1600 °C. Это объясняется неравномерно и слабо спекшейся микроструктурой (см. рис. 5, в, в₁), менее полидисперсным составом зерен кристаллических фаз (см. рис. 6), более широкими пограничными слоями β-Si₃N₄, Ni(Nb, Zr), Ni(Zr, Nb), Ni₄₅Nb₃₅Zr₂₀ (см. рис. 8, в₁–в₃). В результате уменьшаются жесткость и твердость, уплотнение и укрепление, неоднородно рассеиваются напряжения на границах разноразмерных частиц, распределяются пластические свойства и образуются различные участки хрупкости, в частности меньшие в узком пограничном слое Ni(Nb, Zr), а большие в широких пограничных слоях β-Si₃N₄, Ni(Zr, Nb) и Ni₄₅Nb₃₅Zr₂₀ образца (см. рис. 8, в₂, в₃). Это вызвано наложением дислокаций разной однородности и плотности возле разношироких пограничных слоев β-Si₃N₄, Ni(Nb, Zr), Ni(Zr, Nb), Ni₄₅Nb₃₅Zr₂₀ (см. рис. 10, в₁₋₂–в₁₋₄). Как результат, образуются сильно неравномерные участки напряжений в данных дислокациях и пограничных слоях, вызванные разной подвижностью и уплотнением на стыках пластинок и глобулярных формирований данных дислокаций. Это сильно выражено в наложении дислокаций неравномерной и неплотной структуры с неравномерно уплотненными глобулярными формированиями возле неоднородного, широкого пограничного слоя Ni₄₅Nb₃₅Zr₂₀ (см. рис. 10, в₁₋₄), менее выражено в наложении дислокаций частично плотной структуры с немного уплотненными широкими пластинками возле равномерных, рав-

ношироких пограничных слоев β-Si₃N₄ и Ni(Nb, Zr), между которыми имеется стык (см. рис. 10, в₁₋₂) в ходе постепенного деформационного сдвига от β-Si₃N₄ слоя к слою Ni(Nb, Zr) в силу высокой плотности наложения дислокаций и большей твердости слоя Ni(Nb, Zr), минимально — в наложении дислокаций равномерной и плотной структуры с сильно уплотненными глобулярными формированиями возле неоднородных, разношироких пограничных слоев β-Si₃N₄ и Ni(Zr, Nb) (см. рис. 10, в₁₋₃). Расположение более плотной и твердой структуры Ni(Nb, Zr) между менее плотными и хрупкими структурами Ni(Zr, Nb), Ni₄₅Nb₃₅Zr₂₀ разной плотности (см. рис. 8, в₃) не уплотняет и не укрепляет структуры Ni(Zr, Nb) и Ni₄₅Nb₃₅Zr₂₀. Это вызвано большей подвижностью на стыках глобулярных формирований в наложении дислокаций возле пограничного слоя Ni₄₅Nb₃₅Zr₂₀ (см. рис. 10, в₁₋₄), частично на стыках широких пластинок в наложении дислокаций возле пограничного слоя Ni(Nb, Zr) (см. рис. 10, в₁₋₂), неполным, слабым уплотнением и укреплением структур Ni(Zr, Nb) и Ni(Nb, Zr), Ni(Zr, Nb) и Ni₄₅Nb₃₅Zr₂₀ (см. рис. 8, в₃). В таком образце широкие микротрещины распространяются сильно извилисто на большие расстояния (см. рис. 10, в₁, в₁₋₁) возле наложения дислокаций неравномерных, неплотных структур с пограничным слоем Ni₄₅Nb₃₅Zr₂₀ (см. рис. 10, в₁₋₄), частично с пограничными слоями β-Si₃N₄ и Ni(Nb, Zr) при 1500 °C (см. рис. 10, в₁₋₂) по сравнению с извилисто-прямолинейной траекторией продвижения микротрещин большей длины (см. рис. 10, в) и с наличием возле микротрещины разной плотности и размеров частиц c-BN, Ni(Nb, Zr), Ni(Zr, Nb), Ni₄₅Nb₃₅Zr₂₀ при 1300 °C (см. рис. 10, в₀₋₁).

Большее развитие физико-механических свойств образцов с добавкой NiVTa связано с относительно равномерно и плотно спекшимися микроструктурами (см. рис. 5, г, г₁), более полидисперсным составом зерен кристаллических фаз (см. рис. 6), более узкими пограничными слоями β-Si₃N₄, Ni(Ta, V) и Ni(V, Ta) (см. рис. 8, г–г₃). Как результат, увеличение жесткости и твердости, уплотнения и укрепления, рассеивания напряжений на границах разноразмерных частиц и распределения пластических свойств в пограничных слоях образца более равномерны. Причиной является в основном объединение, частично наложение дислокаций высокой, немного низкой однородности и плотности с примерно равноширокими пластинками возле равномерных, узких пограничных слоев β-Si₃N₄, Ni(Ta, V), Ni(V, Ta) (см. рис. 10, г₁₋₂, г₁₋₃). Это значительно снижает инициацию неоднородных участков напряжений в данных дислокациях и пограничных слоях благодаря меньшей подвижности и большему уплотнению на стыках пластинок данных дислокаций. Данные процессы обратны развиты в наложении дислокаций неравномерной и неплотной структуры со слабо уплотненными широкими

ми пластинками возле неоднородного, широкого пограничного слоя $\text{Ni}_{17}\text{V}_{61}\text{Ta}_{22}$ (см. рис. 10, z_{1-4}). В то же время между пограничными слоями $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\text{Ni}(\text{Ta}, \text{V})$ появляется двойной стык (см. рис. 10, z_{1-2}) в ходе активного деформационного сдвига от слоя $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ к слою $\text{Ni}(\text{Ta}, \text{V})$ в силу низкой плотности наслоения дислокаций и низкой твердости $\text{Ni}(\text{Ta}, \text{V})$. В результате данный образец характеризуется различными видами и траекториями продвижения микротрещин, в частности разветвленностью и извилистостью с замедлением продвижения микротрещин при 1500 °C (см. рис. 10, z_1, z_{1-1}, z_{1-1-1}). Схожая извилистая траектория распространения микротрещин (см. рис. 10, z_2) и небольшой ширины микротрещины, посреди которой расположен мостик $\text{Ni}(\text{V}, \text{Ta})$, частично замедляющий продвижение микротрещины, заметны в образце при 1300 °C (см. рис. 10, z_{0-1}). Так, разветвленность широкой микротрещины с извилистой траекторией продвижения (см. рис. 10, z_{1-1}) развита возле наслоения дислокаций неравномерной и неплотной структуры с пограничным слоем $\text{Ni}_{17}\text{V}_{61}\text{Ta}_{22}$ (см. рис. 10, z_{1-4}). Это вызвано неоднородной, неплотной структурой $\text{Ni}_{17}\text{V}_{61}\text{Ta}_{22}$ возле слоистой структуры $\text{Ni}(\text{Ta}, \text{V})$, слабым уплотнением, укреплением структур $\text{Ni}(\text{Ta}, \text{V})$ и $\text{Ni}_{17}\text{V}_{61}\text{Ta}_{22}$ (см. рис. 10, z_{1-1}), отсутствием механизма уплотнения и укрепления данных структур через разветвленность микротрещины [5], что вызывает охрупчивание, разрушение данных структур и соответствующих пограничных слоев, при этом первично $\text{Ni}_{17}\text{V}_{61}\text{Ta}_{22}$, вторично $\text{Ni}(\text{Ta}, \text{V})$. Встраивание плотной структуры $\text{Ni}(\text{V}, \text{Ta})$ в хрупкую структуру $\text{Ni}_{17}\text{V}_{61}\text{Ta}_{22}$ (см. рис. 8, z_3) не уплотняет и не укрепляет структуру $\text{Ni}_{17}\text{V}_{61}\text{Ta}_{22}$. Это связано с большей подвижностью на стыках широких пластинок в наслоении дислокаций возле пограничного слоя $\text{Ni}_{17}\text{V}_{61}\text{Ta}_{22}$ (см. рис. 10, z_{1-4}), неполным уплотнением, укреплением структур $\text{Ni}(\text{V}, \text{Ta})$ и $\text{Ni}_{17}\text{V}_{61}\text{Ta}_{22}$ (см. рис. 8, z_3). Замедление продвижения узкой микротрещины по извилистой траектории с полным приостановлением возле частиц $\text{Ni}(\text{V}, \text{Ta})$ (см. рис. 10, z_{1-1-1}). Активное продвижение возле объединения дислокаций равномерной и плотной структуры с максимально уплотненными малыми пластинками и пограничными слоями $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\text{Ni}(\text{V}, \text{Ta})$ (см. рис. 10, z_{1-3}). Это объясняется интенсивным взаимодействием распространяющейся микротрещины с объединением дислокаций, разноразмерными частицами $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\text{Ni}(\text{V}, \text{Ta})$ (см. рис. 6) и рассеиванием напряжений впереди микротрещины с уменьшением напряжений на границе микротрещины и частиц $\text{Ni}(\text{V}, \text{Ta})$ благодаря большому уплотнению и укреплению стыков малых пластинок (см. рис. 10, z_{1-2}), разноразмерных частиц $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\text{Ni}(\text{V}, \text{Ta})$ (см. рис. 6) и развитым пластическим свойствам на стыках малых пластинок в объединении дислокаций (см. рис. 10, z_{1-3}), на границах разноразмерных частиц $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\text{Ni}(\text{V}, \text{Ta})$ (см. рис. 6). В результате объединение дислока-

ций (см. рис. 10, z_{1-3}) и разноразмерные частицы $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\text{Ni}(\text{V}, \text{Ta})$ (см. рис. 6) наиболее уплотняют и укрепляют структуру пограничных слоев $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\text{Ni}(\text{V}, \text{Ta})$ в отличие от наслоения дислокаций с пограничными слоями $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\text{Ni}(\text{Ta}, \text{V})$ (см. рис. 10, z_{1-2}). Вышеуказанные процессы и результаты физико-механических свойств образцов различно влияют на линейную корреляцию E и K_{Ic} образцов в интервале 1200–1600 °C (рис. 11).

В образцах с добавкой Ti_2AlNb и NiTi , NiNbZr и NiVTa заметно различие R^2 , равное 0,0173 и 0,0256. Данная разница R^2 схоже коррелирует с расположением значений E и K_{Ic} относительно линейных прямых образцов в интервале 1200–1600 °C. Корреляционная точность значений свойств относительно линейных прямых в образце с добавкой NiTi выше, чем в образце с добавкой Ti_2AlNb , а расположение линейных прямых относительно значений E и K_{Ic} образцов с добавкой Ti_2AlNb , NiTi совпадает в интервале 1200–1600 °C. Схожая корреляционная точность значений свойств относительно линейных прямых и схожее расположение линейных прямых относительно значений E и K_{Ic} заметно в образцах с добавкой NiNbZr , NiVTa в интервале 1200–1600 °C.

Схожесть корреляционной точности значений свойств относительно линейных прямых и расположения линейных прямых образцов с добавкой Ti_2AlNb и NiTi в интервале 1200–1600 °C обусловлена схожими реакционными механизмами твердофазной и жидкофазной кристаллизации фаз Ti_2AlNb и NiTi (см. рис. 4, a, b), полидисперсным составом зерен кристаллических фаз (см. рис. 6), схожей шириной пограничных слоев $c\text{-ZrO}_2$, $c\text{-BN}$ с более узким пограничным слоем NiTi , чем Ti_2AlNb (см. рис. 8, $a-a_2, b-b_2$), равной

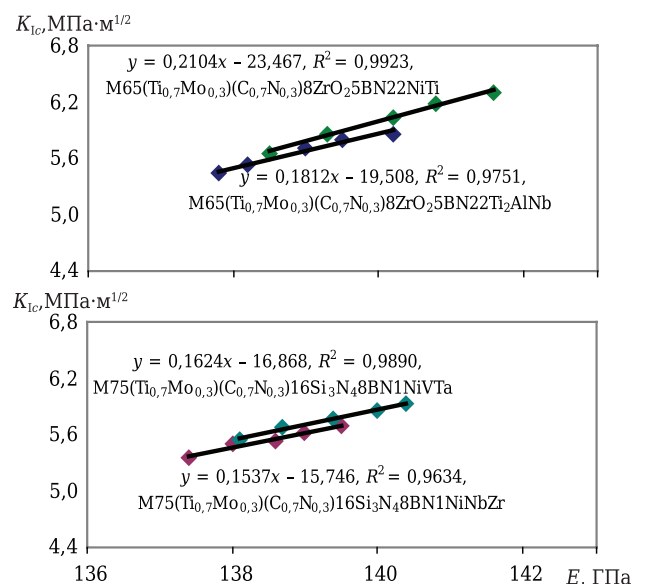


Рис. 11. Линейная корреляция E и K_{Ic} образцов в интервале 1200–1600 °C

трещиностойкостью (см. рис. 10, а, б) и траекторией распространения микротрещин с небольшим различием ширины при 1300 °C (см. рис. 10, a_{0-1} , b_{0-1}), высокой плотностью разных видов дислокаций и схожего их уплотняющего и укрепляющего воздействия на структуру пограничных слоев (см. рис. 10, a_{1-2} , a_{1-3} , b_{1-2} , b_{1-3}). Однако небольшие отличия значений R^2 вызваны неоднородностью микроструктур (см. рис. 5, а, б, a_1 , b_1), различием трещиностойкости (см. рис. 10, a_1 , b_1) с наличием и отсутствием распространения микротрещин при 1500 °C (см. рис. 10, a_{1-1}), что не вызывает изменений корреляционной точности значений свойств относительно линейных прямых образцов с добавкой Ti_2AlNb и $NiTi$. Это связано с высоким уплотняющим и укрепляющим эффектом процессов на микроструктурном уровне (см. рис. 8, а–а₂, б–б₂ и 10, а, б, a_{1-2} , a_{1-3} , b_{1-2} , b_{1-3}).

В образцах с добавкой $NiNbZr$ и $NiVTa$ схожесть корреляционной точности значений свойств относительно линейных прямых и расположения линейных прямых в интервале 1200–1600 °C объясняется схожей однородностью микроструктур (см. рис. 5, в, г, v_1 , g_1), полидисперсным составом зерен кристаллических фаз (см. рис. 6). Однако большие отличия значений R^2 образцов с добавкой $NiNbZr$, $NiVTa$ связаны с различием реакционных механизмов кристаллизации металлических фаз твердых растворов (см. рис. 4, в, г, реакции (10), (11)), отличием ширины пограничных слоев $\beta-Si_3N_4$, $Ni(Nb, Zr)$ и $Ni(Ta, V)$, $Ni(Zr, Nb)$ и $Ni(Ta, V)$, $Ni_{45}Nb_{35}Zr_{20}$ и $Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$ (см. рис. 8, в–в₃, г–г₃), разным расположением хрупких структур $Ni(Zr, Nb)$, $Ni_{45}Nb_{35}Zr_{20}$ и $Ni(Ta, V)$, $Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$ относительно плотных структур $Ni(Nb, Zr)$ и $Ni(V, Ta)$ (см. рис. 8, в₃, г₃), разной трещиностойкостью (см. рис. 10, в, г, v_1 , g_1), различной траекторией распространения микротрещин разной ширины при 1300, 1500 °C (см. рис. 10, v_{0-1} , g_{0-1} , v_{1-1} , g_{1-1} , g_{1-1-1}), отличием однородности, плотности, видов дислокаций и их уплотняющего, укрепляющего эффекта на

структуру пограничных слоев (см. рис. 10, v_{1-2} – v_{1-4} , g_{1-2} – g_{1-4}).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано влияние добавок Ti_2AlNb , $NiTi$, $NiNbZr$ и $NiVTa$ в ходе плазменно-искрового спекания составов при нагрузке прессования 60 МПа в интервале 1200–1600 °C на фазовый состав, микроструктуру, размеры зерен кристаллических фаз, $\rho_{отн}$, Δl , физико-механические свойства, линейную корреляцию E и K_{Ic} образцов муллит–(Ti, Mo)(C, N)–с– ZrO_2 –с–BN, муллит–(Ti, Mo)(C, N)– $\beta-Si_3N_4$ –с–BN.

Синтезированные порошки $Ti(C_{0.7}N_{0.3})$, $\beta-Si_3N_4$, с–BN, Ti_2AlNb , $NiTi$, $NiNbZr$ и $NiVTa$ характеризуются интенсивной кристаллизацией фаз $Ti(C_{0.7}N_{0.3})$, $\beta-Si_3N_4$, с–BN, Ti_2AlNb , $NiTi$, $Ni_{45}Nb_{35}Zr_{20}$ и $Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$. Спеченные плазменно-искровым способом с– ZrO_2 при 1400 °C и (Ti, Mo)(C, N) при 1800 °C показывают интенсивную кристаллизацию фаз с– ZrO_2 и $(Ti_{0.7}Mo_{0.3})(C_{0.7}N_{0.3})$. Микроструктура спеченных с– ZrO_2 и (Ti, Mo)(C, N) кристаллическая, состоит из различно спекшихся и уплотненных зерен разных форм.

Добавки Ti_2AlNb , $NiTi$, $NiNbZr$ и $NiVTa$ способствуют разной кристаллизации фаз муллита, (Ti, Mo)(C, N), ZrO_2 , $\beta-Si_3N_4$, с–BN в интервале 1200–1600 °C. Кристаллическая фаза $NiTi$ более интенсивная по сравнению с кристаллизацией фазы Ti_2AlNb , наблюдаются более кристаллические фазы $Ni(Zr, Nb)$, $Ni_{45}Nb_{35}Zr_{20}$, $Ni(Ta, V)$, $Ni_{17}V_{61}Ta_{22}$ в спеченных образцах в интервале 1400–1600 °C. Добавки $NiTi$ и $NiVTa$ способствуют формированию более равномерно и плотно спекшейся микроструктуры образцов при 1500 °C и стимулируют спекание, в результате образуются полидисперсные составы зерен кристаллических фаз образцов в интервале 1200–1600 °C. Образцы с добавкой $NiTi$ и $NiVTa$ показывают более активный прирост и большие значения физико-механических свойств, большую трещиностойкость, высокую линейную корреляцию E и K_{Ic} в интервале 1200–1600 °C.

Библиографический список

1. **Vedant, R.** Development of ZrB_2 – B_4C –Mo ceramic matrix composite for high temperature applications / R. Vedant // A thesis submitted to National institute of Technology Rourkela. — 2014. — P. 1–61.
2. **Anupam, P.** Development of ZrB_2 – SiC –Ti by multi stage spark plasma sintering at 1600 °C / P. Anupam, M. Ragini, K. Nagarajan // J. Ceram. Soc. Jpn. — 2016. — Vol. 124, № 4. — P. 393–402.
3. **Naidoo, M.** Preparation of (Ti, Ta)(C, N) by mechanical alloying / M. Naidoo, J. Raethel, I. Sigalas, M. Herrmann // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. — 2012. — Vol. 35, № 2. — P. 178–184.
4. **Hmelov, A. V.** Development of dense materials by spark-plasma 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.

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

5. **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. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 61, № 1. — P. 73–81.

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

6. **Yu, J.** Dependence of Nb doping on microstructure and mechanical properties of Al_2O_3/Ti_3SiC_2 composites / J. Yu,

- G. Shi, O. Li, J. Wu, L. Zhang // J. Mater. Sci. — 2020. — Vol. 55, № 17. — P. 7259–7267.
7. **Hmelov, A. V.** Spark-plasma sintering of oxide–non-oxide components with the addition of a TiC–ZrC solid solution and various metal powder mixtures / A. V. Hmelov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2021. — Vol. 61, № 5. — P. 568–579.
- Хмелёв, А. В.** Плазменно-искровое спекание оксидно-безоксидных компонентов с добавлением твердого раствора TiC–ZrC и различных смесей порошков металла / А. В. Хмелёв // *Новые огнеупоры.* — 2020. — № 10. — С. 27–38.
8. **Ren, X.** Spark plasma sintered WC–Ni carbides with various contents of ZrC nanopowder / X. Ren, Z. Peng, Y. Peng, C. Wang // *Key Eng. Mater.* — 2014. — Vol. 591, № 1. — P. 75–78.
9. **Zhang, J.** Spark plasma sintering and characterization of WC–Co–c-BN composites / J. Zhang, R. Tu, T. Goto // *Eng. Mater.* — 2014. — Vol. 616, № 4. — P. 194–198.
10. **Fei, Y.** The phase composition and mechanical properties of Al_2O_3 –TiC–TiN ceramic materials with different Ni content / Y. Fei, Ch. Huang, H. Liu // *J. Ceram. Sci. Tech.* — 2019. — Vol. 10, № 2. — P. 1–8.
11. **Verma, V.** Processing of TiCN–WC–Ni/Co cermets via conventional and spark plasma sintering technique / V. Verma, M. Kumar // *Trans. Ind. Inst. Met.* — 2017. — Vol. 70, № 3. — P. 843–853.
12. **Hmelov, A. V.** Stimulation of spark-plasma sintering of mixtures of oxide–non-oxide components by adding a solid solution TaB_2 –NbC and through a nickel melt in mixtures of metal powders / A. V. Hmelov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2021. — Vol. 62, № 1. — P. 74–88.
- Хмелёв, А. В.** Стимулирование плазменно-искрового спекания смесей оксидно-безоксидных компонентов добавлением твердого раствора TaB_2 –NbC и через расплав никеля в смесях порошков металлов / А. В. Хмелёв // *Новые огнеупоры.* — 2021. — № 2. — С. 14–29.
13. **Karakozov, B. K.** Structural and phase transformations in alloys during spark plasma sintering of Ti + 23,5 at. % Al + 21 at. % Nb powder mixtures / B. K. Karakozov, M. K. Skakov, Sh. R. Kurbanbekov, A. A. Sitnikov // *Inorg. Mater.* — 2018. — Vol. 54, № 1. — P. 37–42.
14. **Tokunaga, T.** Thermodynamic analysis of the phase equilibria in the Ni–Nb–Zr system / T. Tokunaga, S. Matsumoto, H. Ohtani, M. Hasebe // *Mater. Trans.* — 2007. — Vol. 48, № 9. — P. 2263–2271.
15. **Wang, C.** Phase equilibria in the Ni–V–Ta ternary system / C. Wang, Y. Liang, S. Yang, J. Zhang // *Metals.* — 2018. — Vol. 8, № 10. — P. 762–774.
16. **Торопов, Н. А.** Диаграммы состояния силикатных систем / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, Р. В. Лапин. — Л.: Наука, 1979. — С. 437–439.
17. **Zhang, H.** Phase transformation and microstructure control of Ti_2AlNb -based alloys: a review / H. Zhang, N. Yan, H. Liang, Y. Li // *J. Mater. Sci. Technol.* — 2021. — Vol. 80, № 30. — P. 203–216.
18. **Ibrahim, M.** The binary system Nb_2O_5 – SiO_2 / M. Ibrahim, N. Bright // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2006. — Vol. 45, № 5. — P. 221, 222.
19. **Zhang, X.** Preparation and characterization of Nb_2O_5 – Al_2O_3 system ceramics with different Al_2O_3 additions / X. Zhang, J. Zhou, Y. Jiang, C. Wu, C. Lin // *Eng. Mater.* — 2013. — Vol. 544, № 4. — P. 60–63.
20. **Garcia-Prieto, A.** Influence of microstructural characteristics on fracture toughness of refractory materials / A. Garcia-Prieto, M. D. Ramos-Lotito, D. Gutierrez-Campos, C. Baudin // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2015. — Vol. 35, № 6. — P. 1956–1970.
21. **Phillips, B.** Phase equilibria in the system NiO – Al_2O_3 – SiO_2 / B. Phillips, J. J. Hutta, I. Warshaw // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2006. — Vol. 46, № 12. — P. 579–583.
22. **Wannagon, A.** Formation and thermal stability in the SiO_2 – TiO_2 – ZrO_2 system / A. Wannagon, N. Mishima, T. Wakasugi, R. Ota, J. Fukunaga // *J. Ceram. Soc. Jpn.* — 1997. — Vol. 105, № 11. — P. 940–946.
23. **Ilatovskaia, M.** Thermodynamic description of the Al_2O_3 – TiO_2 – ZrO_2 system based on experimental data / M. Ilatovskaia, G. Savinykh, O. Fabrichnaya // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2017. — Vol. 37, № 10. — P. 3461–3469.
24. **Zygmuntowicz, J.** Fabrication and characterization of ZrO_2 /Ni composites / J. Zygmuntowicz, P. Falkowski, A. Miazga, K. Konopka // *J. Aust. Ceram. Soc.* — 2018. — Vol. 54, № 4. — P. 655–662.
25. **Choi, S. H.** Reaction kinetics and morphological study of TiNb_2O_7 synthesized by solid-state reaction / S. H. Choi, B. Ali, S. K. Hyun, J. J. Sim // *Arch. Metall. Mater.* — 2017. — Vol. 62, № 2. — P. 1051–1056.
26. **Perez, R. J.** Thermodynamic evaluation of the Nb–O–Zr system / R. J. Perez, A. R. Massih // *J. Nucl. Mater.* — 2007. — Vol. 360, № 3. — P. 242–255.
27. **Chuprina, G. V.** Reactions of NiTi with oxygen / G. V. Chuprina, M. I. Shalya // *Powder Metall. Ceram.* — 2002. — Vol. 41, № 1/2. — P. 85–89.
28. **Qiu, A.-T.** Calculation of phase diagram of Ti–Ni–O system and application to deoxidation of NiTi alloy / A.-T. Qiu, L.-J. Liu, W. Pang, X.-G. Lu, C.-H. Li // *Trans. Non-ferrous Met. Soc. China.* — 2011. — Vol. 21, № 8. — P. 1808–1816. ■

Получено 14.09.21
© А. В. Хмелёв, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

14-я ТИХООКЕАНСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИКИ И СТЕКЛА (PACRIM) И ЕЖЕГОДНОЕ СОБРАНИЕ ПО СТЕКЛУ И ОПТИЧЕСКИМ МАТЕРИАЛАМ (GOMD 2021)

14TH PACIFIC RIM CONFERENCE ON CERAMIC AND GLASS TECHNOLOGY including
Glass & Optical Materials Division Meeting (GOMD 2021)

December 12-17, 2021 | Vancouver, BC, Canada | ceramics.org/pacrim14

12–17 декабря 2021 г. Ванкувер, Канада ceramics.org/pacrim14