

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ДІБРОВ ВОЛОДИМИР ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК 538.9, 539.3, 539.8

ДИСЕРТАЦІЯ
ВПЛИВ ВУГЛЕЦЮ НА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ
ГЕТЕРОФАЗНИХ КЕРАМІК НА ОСНОВІ СПОЛУК ПЕРЕХІДНИХ
МЕТАЛІВ

104 – Фізика та астрономія

10 – Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ В.В. Дібров

Науковий керівник

Курилюк Василь Васильович,
кандидат фізико-математичних наук,
доцент

Київ – 2026

АНОТАЦІЯ

Дібров В.В. Вплив вуглецю на структуроутворення та властивості гетерофазних керамік на основі сполук перехідних металів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 104 Фізика та астрономія.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 2026.

У дисертаційній роботі представлено дослідження впливу вуглецю на структуроутворення та властивості гетерофазних керамік на основі сполук перехідних металів.

Дисертація складається зі вступу, п'яти оригінальних розділів, загальних висновків роботи та списку використаних джерел.

У вступі обґрунтовано актуальність обраної тематики дослідження та сформульовано мету дисертаційної роботи – встановлення фізико-хімічних закономірностей впливу вуглецю на кінетику синтезу, процеси структуроутворення та формування мікроструктури в гетерофазних системах на основі боридів, карбідів та нітридів перехідних металів (Zr, Ti, V), а також розробка наукових принципів створення на їхній основі керамічних матеріалів і мікроламінатів із підвищеною тріщиностійкістю та стійкістю до екстремальних термічних навантажень. Об'єктом дослідження в роботі є механізми структуроутворення, фазових перетворень та формування фізико-механічних і теплофізичних властивостей гетерофазних керамічних матеріалів на основі сполук перехідних металів. Предметом дослідження є взаємозв'язок між вмістом вуглецю, умовами термічної та механохімічної обробки й закономірності формування дрібнозернистої або шаруватої структури, а також фізико-хімічні механізми підвищення тріщиностійкості та термічної стабільності в гетерофазних системах.

У першому розділі представлено огляд сучасного стану досліджень структуроутворення та формування мікроструктури в композитних керамічних системах на основі сполук перехідних металів. Розглянуто

практичну значимість досліджень підвищення експлуатаційних характеристик керамічних композитів, зокрема для використання в енергетиці, охороні здоров'я, аерокосмічній та оборонній галузі. Проаналізовано механізми покращення термофізичних характеристик в композитах на основі карбідів, нітридів, боридів металів I-IV групи, наведено основні результати досліджень методів синтезу композитів на їх основі. Проведено огляд стану сучасних досліджень, пов'язаних з новітніми методами обробки порошкової шихти та реакційного синтезу керамічних композитів відповідних систем.

У другому розділі описано методика досліджень. Зокрема, наведено методи вимірювання та оцінки механічних характеристик керамічних композитів, що включають густину, твердість за Віккерсом, тріщиностійкість та стійкість до термічного удару. Наведено методи дослідження мікроструктури керамічних матеріалів, такі як рентгенівська дифрактометрія та скануюча електронна мікроскопія.

У третьому розділі представлені результати досліджень керамік на основі твердофазних сполук ZrB_2 та SiC з вуглецевими включеннями, отриманих методами безреакційного та реакційного спікання. Зокрема досліджено вплив вмісту вуглецю на кінетику конвенційного спікання керамік, механічні характеристики, особливості теплового транспорту в кераміках та проведено порівняльний аналіз формування структури під час реакційного та безреакційного синтезу керамік $ZrB_2-SiC-C$. Показано, що реакційні методи спікання мають ряд переваг порівняно з безреакційними методами синтезу. Збільшення частки вуглецю в керамічних композитах систем $ZrB_2-SiC-C$ призводить до зниження твердості та підвищення тріщиностійкості, а також стійкості до термічного удару. Теплопровідність реакційно пресованих зразків збільшується з вмістом ZrB_2 , що пояснюється низьким термічним опором на межах ZrB_2-C , а нерекційні зразки продемонстрували протилежну тенденцію.

У четвертому розділі представлені результати досліджень шаруватих керамічних композитів на основі TiB_2 , отриманих методами реакційного гарячого пресування. Зокрема досліджено фізичні основи оптимізації таких складів, кінетику реакційного гарячого пресування керамічних композитів з шаруватою структурою, особливості механічних характеристик та мікроструктури гетеромодульних мікроламінітів на основі TiB_2 з м'якими включеннями. Показано, що критерії вибору шаруватих систем на основі TiB_2 включають поєднання шарів із контрастними механічними характеристиками твердість/тріщиностійкість підвищує міцність, а подібність їхніх коефіцієнтів термічного розширення запобігає напруженням і руйнуванню під час реакційного спікання. Експериментально підтверджено, що створення м'яких меж розділу змінює характер руйнування з катастрофічного на локалізоване, що гарантує підвищену міцність матеріалу при екстремальних навантаженнях.

У п'ятому розділі представлені результати досліджень механохімічного синтезу прекурсорів на основі $TiC-VN$ та $TiN-VN$ для виготовлення гетерофазних керамік. Зокрема досліджено структуру твердих розчинів $TiC-VN$, $TiN-VN$; кінетику їх механохімічного синтезу та вплив механохімічного синтезу на їх кристалічну ґратку. Встановлено механізм формування твердих розчинів у системах $TiC-VN$ та $TiN-VN$, який складається з двох стадій: перший етап (до 3 год) характеризується інтенсивним дефектоутворенням і кластеризацією атомів, а другий етап релаксацією напружень, що супроводжується активною дифузією та остаточним утворенням твердих розчинів. Виявлено, що чутливість сполук до обробки знижується в ряду $VN \rightarrow TiN \rightarrow TiC$.

Ключові слова: перехідні метали, диборид цирконію, диборид титану, карбід кремнію, гаряче пресування, тверді розчини, мікроструктура, кульовий помел, керамічний композит, ущільнення, механічні характеристики, реакційне спікання, термофізичні характеристики.

SUMMARY

Dibrov V. V. Influence of carbon on structure formation and properties of transition metal-based heterophase ceramics. – Qualifying scientific work on manuscript rights.

Dissertation for obtaining the scientific degree of Doctor of Philosophy in the field of study 10 Natural sciences in the specialty 104 Physics and Astronomy. Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, 2026.

The dissertation presents a study of the influence of carbon on the structure formation and properties of heterophase ceramics based on transition metal compounds.

The dissertation consists of an introduction, five original chapters, general conclusions, and a list of references.

The *introduction* substantiates the relevance of the chosen research topic and formulates the goal of the dissertation work - establishing the physicochemical patterns of the influence of carbon on the kinetics of synthesis, the processes of structure formation and microstructure formation in heterophase systems based on borides, carbides and nitrides of transition metals (Zr, Ti, V), as well as developing scientific principles for creating ceramic materials and microlaminates based on them with increased fracture toughness and resistance to extreme thermal loads. The object of research in the work is the mechanisms of structure formation, phase transformations and the formation of physicomechanical and thermophysical properties of heterophase ceramic materials based on transition metal compounds. The subject of research is the relationship between the carbon content, the conditions of thermal and mechanochemical treatment and the patterns of formation of a fine-grained or layered structure, as well as the physicochemical mechanisms of increasing crack resistance and thermal stability in heterophase systems.

The *first chapter* presents an overview of the current state of research on structure formation and microstructure formation in composite ceramic systems based on transition metal compounds. The practical significance of research on

improving the performance characteristics of ceramic composites, in particular for use in the energy, healthcare, aerospace and defense industries, is considered. The mechanisms for improving thermophysical characteristics in composites based on transition metal compounds are analyzed. The main results of research on methods for synthesizing composites based on transition metal compounds are presented. The state of modern research related to the latest methods of powder charge processing and reaction synthesis of ceramic composites based on transition metal compounds is reviewed.

The *second chapter* describes the research methodology. In particular, methods for measuring and evaluating the mechanical characteristics of ceramic composites, including density, Vickers hardness, fracture toughness, and thermal shock resistance, are presented. Methods for studying the microstructure of ceramic materials, such as X-ray diffractometry and scanning electron microscopy, are presented.

The third chapter presents the results of studies of ceramics based on solid-phase compounds ZrB_2 and SiC with carbon inclusions, obtained by the methods of non-reactive and reactive sintering. In particular, the influence of carbon content on the kinetics of non-reactive sintering of ceramics, mechanical characteristics, features of heat transport in ceramics were investigated, and a comparative analysis of structure formation during the reactive and non-reactive synthesis of ZrB_2 -SiC-C ceramics was conducted. It was shown that reactive sintering methods have a number of advantages compared to non-reactive synthesis methods. An increase in the carbon content in ceramic composites of the ZrB_2 -SiC-C systems leads to a decrease in hardness and an increase in fracture toughness, as well as resistance to thermal shock. The thermal conductivity of reactively pressed samples increases with the ZrB_2 content, which is explained by the low thermal resistance at the ZrB_2 -C interfaces, while non-reactive samples demonstrated the opposite trend.

The *fourth chapter* presents the results of studies of layered ceramic composites based on TiB_2 , obtained by reactive hot pressing methods. In particular, the physical foundations of optimization of such compositions, the kinetics of

reactive hot pressing of ceramic composites with a layered structure, the features of the mechanical characteristics and microstructure of heteromodular microlaminates based on TiB_2 with soft inclusions were investigated. It is shown that the criteria for selecting layered systems based on TiB_2 include a combination of layers with contrasting mechanical characteristics (hardness/fracture toughness) increases strength, and the similarity of their coefficients of thermal expansion prevents stresses and fracture during reaction sintering. It is experimentally confirmed that the creation of soft interfaces changes the nature of fracture from catastrophic to localized, which guarantees increased strength of the material under extreme loads.

The *fifth chapter* presents the results of studies on the mechanochemical synthesis of precursors based on TiC-VN and TiN-VN for the production of heterophase ceramics. In particular, the structure of solid solutions of TiC-VN, TiN-VN was studied; the kinetics of their mechanochemical synthesis and the effect of mechanochemical synthesis on their crystal lattice. The mechanism of formation of solid solutions in the TiC-VN and TiN-VN systems was established, which consists of two stages: the first stage (up to 3 h) is characterized by intensive defect formation and clustering of atoms, and the second stage is stress relaxation, which is accompanied by active diffusion and the final formation of solid solutions. It was found that the sensitivity of compounds to processing decreases in the series $\text{VN} \rightarrow \text{TiN} \rightarrow \text{TiC}$.

Keywords: transition metals, zirconium diboride, titanium diboride, silicon carbide, hot-press sintering, solid solutions, microstructure, ball milling, ceramic composite, densification, mechanical properties, reactive sintering, thermophysical properties.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

у яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1) O. Popov, **V. Dibrov**, V. Kuryliuk, and V. Vishnyakov, “Reactive and non-reactive hot pressing of ZrB_2 -SiC-C UHTCs: Structure, mechanical and thermal properties,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 46, no. 2, p. 117839, 2026, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2025.117839.

2) A. Ovcharenko, **V. Dibrov**, and M. Semenko, “Reactive Sintering of HfB_2 -SiC-C Ultra-High Temperature Ceramics with Enhanced Thermal Shock Resistance,” *J. Nano- Electron. Phys.*, vol. 16, no. 6, pp. 06024-1-06024–6, 2024, doi: 10.21272/jnep.16(6).06024.

3) Bilyavina N. M., Kuryliuk V. V., **Dibrov V. V.**, Kuryliuk A. M., “Mechanical Alloying of Equimolar TiC–VN and TiN–VN Blends,” *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, vol. 47, no. 1, pp. 25-39, 2025, doi: 10.15407/mfint.47.01.0025.

4) Н. М. Білявіна, А. М. Курилюк, **В. В. Дібров**, і М. П. Семенко, «Кінетика взаємодії карбіду титану з нітридом ванадію за умов механохімічного синтезу сумішей TiC—VN», *Доповіді Національної академії наук України*, вип. 1, С. 3—12, 2025, doi: 10.15407/dopovidi2025.01.003.

які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1) Vazhnenko R., **Dibrov V.**, Popov O., Kuryliuk V. Production of TiB_2 -based layered ceramic composites with weak Carbon interlayers by means of reactive hot-pressing // In «International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2025)» - August 20-23 2025, Bukovel. — Book of Abstracts.- 2025. — P. 139.

2) Belyavina N.M., Kuryliuk A.M., Ostapenko R.V., **Dibrov V.V.** Solid state interaction of VN with TiN nitride or TiC carbide under mechanochemical alloys // In «International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2025)» - August 21-24 2024, Uzhhorod. — Book of

Abstracts.- 2024. — P. 640.

3) **Dibrov V.**, Vazhnenko R., Popov O. Mechanical properties of reactive sintered ZrB_2 -SiC-C UHTC composites // In «International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2025)» - August 21-24 2024, Uzhhorod. — Book of Abstracts.- 2024. — P. 640.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	14
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	22
1.1. Керамічні матеріали: фізико-хімічні основи, історична ретроспектива та вектори інноваційного розвитку.....	22
1.2. Дихотомія міцності та крихкості у кераміці.....	24
1.3. Теорія крихкого руйнування.....	27
1.4. Механізми зміцнення керамічних матеріалів.....	28
1.5. Методологія виготовлення керамічних матеріалів: стадії підготовки порошків, утворення заготовок та термічної консолідації.....	33
1.6. Фізико-хімічні основи підготовки порошкової шихти: механізми подрібнення та активації.....	37
1.7. Методи термомеханічної консолідації керамічних матеріалів: від традиційного гарячого пресування до новітніх методів спікання.....	43
1.8. Трибологічні властивості та закономірності зношування керамічних матеріалів.....	44
1.9. Сучасний стан та технологічні аспекти створення надвисокотемпературних композитів на основі сполук перехідних металів.....	46
1.10. Порівняльна характеристика та фізико-хімічні властивості диборидів перехідних металів.....	48
1.10.1. Диборид цирконію.....	48
1.10.2. Диборид гафнію.....	49
1.10.3. Диборид титану.....	50
1.11. Вплив вмісту карбіду кремнію на фізико-механічні характеристики надвисокотемпературних боридних систем.....	51
1.12. Реакційний синтез та спікання високотемпературних боридних і карбідних сполук перехідних металів.....	53

1.13. Концепція та методика створення гетерофазних НВТК-систем із застосуванням реакційного гарячого пресування.....	59
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ.....	61
2.1. Підготовка порошкової шихти.....	61
2.2. Режими спікання.....	61
2.3. Методи вимірювання густини.....	63
2.4. Попередня підготовка поверхонь отриманих зразків.....	64
2.5. Вимірювання твердості.....	65
2.6. Вимірювання тріщиностійкості.....	68
2.7. Вимірювання стійкості до термоудару методом гарування відбитків.....	72
2.8. Рентгеноструктурний аналіз.....	74
2.9. Скануюча електронна мікроскопія.....	77
2.10. Вимірювання теплоємності.....	78
РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ IN-SITU РЕАКЦІЙ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ КЕРАМІК НА ОСНОВІ ZrB ₂ -SiC З ВУГЛЕЦЕВИМИ ВКЛЮЧЕННЯМИ.....	81
3.1. Вплив вмісту вуглецю на кінетику безреакційного спікання керамік системи ZrB ₂ -SiC-C.....	81
3.2. In-situ формування вуглецевих включень під час реакційного гарячого пресування керамік на основі ZrB ₂ -SiC.....	85
3.2.1. Фізичне обґрунтування вибору прекурсорів для реакційного гарячого пресування.....	85
3.2.2. Порівняльний аналіз процесів реакційного та безреакційного синтезу керамік ZrB ₂ -SiC-C.....	88
3.3. Механічні характеристики керамік на основі твердофазних сполук ZrB ₂ та SiC з вуглецевими включеннями.....	93
3.3.1. Вплив вуглецевих включень на мікротвердість керамік ZrB ₂ -SiC-C.....	93
3.3.2. Тріщиностійкість композитних керамік на основі ZrB ₂ -SiC та вуглецю.....	98

3.4. Порівняльний аналіз формування структури під час реакційного та безреакційного синтезу керамік $ZrB_2-SiC-C$. Роль вуглецевих включень..	105
3.5. Особливості теплового транспорту в кераміках системи $ZrB_2-SiC-C$	110
РОЗДІЛ 4. СИНТЕЗ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИЙ АНАЛІЗ УДАРОСТІЙКИХ ШАРУВАТИХ КЕРАМІЧНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ TiB_2 ІЗ ВУГЛЕЦЕВИМИ ВКЛЮЧЕННЯМИ.....	116
4.1. Фізичні основи оптимізації складу гетеромодульних керамічних мікроламінітів.....	116
4.2. Кінетика реакційного гарячого пресування керамічних композитів на основі TiB_2 та вуглецю з шаруватою структурою.....	118
4.3. Особливості механічних характеристик гарячепресованих шаруватих керамік.....	121
4.3.1. Гістограми мікротвердості гетерофазних керамік на основі TiB_2 з м'якими вуглецевмісними прошарками.....	121
4.3.2. Вплив вуглецевмісних прошарків на тріщиностійкість керамік на основі TiB_2	125
4.3.3. Дослідження стійкості до термоудару керамічних композитів на основі TiB_2 та вуглецю.....	126
4.4. Особливості мікроструктури гетеромодульних мікроламінітів на основі TiB_2 з м'якими включеннями.....	129
РОЗДІЛ 5. МЕХАНОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ПРЕКУРСОРІВ НА ОСНОВІ $TiC-VN$, $TiN-VN$ ЯК ОСНОВИ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ГЕТЕРОФАЗНИХ КЕРАМІК.....	134
5.1. Обґрунтування вибору компонент для механохімічного синтезу.....	134
5.2. Структурні дослідження та модельні уявлення про кінетику механохімічного синтезу твердих розчинів $TiC-VN$, $TiN-VN$	135
5.2.1. Рентгеноструктурний аналіз структурних трансформацій твердих розчинів $TiC-VN$, $TiN-VN$ при механохімічному синтезі.....	135

5.2.2. Формування модельних уявлень про кристалічну структуру синтезованих твердих розчинів.....	138
1.3. Кінетика МХ синтезу та його вплив на кристалічну ґратку.....	143
ВИСНОВКИ.....	148
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	150
ПОДЯКА.....	159

ВСТУП

Актуальність теми. Сучасний етап розвитку глобальних високотехнологічних секторів, зокрема енергетики, охорони здоров'я, мікроелектроніки та аерокосмічної галузі, характеризується гострою потребою у створенні новітніх матеріалів із наперед заданими експлуатаційними характеристиками. У цьому контексті особливого значення набуває розробка інноваційної технічної кераміки, що зумовлено її винятковою термічною стабільністю, корозійною стійкістю та біосумісністю. Особливе місце серед матеріалів для екстремальних умов експлуатації посідають з'єднання перехідних металів (боридних, карбідних та нітридних систем). Завдяки здатності витримувати температури понад 3000 °C при збереженні механічної стабільності, ці матеріали є критично важливими для розвитку аерокосмічних та оборонних технологій. Стрімке зростання наукового інтересу до цієї сфери, що підтверджується майже трикратним збільшенням кількості профільних публікацій за останнє десятиліття, підкреслює стратегічну важливість пошуку нових технологічних рішень для отримання керамічних матеріалів, взаємозв'язок між вмістом вуглецю, умовами термічної та механохімічної обробки й закономірностями формування дрібнозернистої або шаруватої структури, а також фізико-хімічні механізми підвищення тріщиностійкості та термічної стабільності в гетерофазних системах матеріалів та покриттів із покращеними механічними та функціональними властивостями.

Визначальна механічна ідентичність керамічних матеріалів полягає у фундаментальному протиріччі між надзвичайно міцними атомними зв'язками та обмеженою здатністю до пластичної деформації. Жорстка природа іонних та ковалентних зв'язків забезпечує кераміці унікальний комплекс властивостей: екстремальну твердість, високу міцність на стиск та винятковий модуль пружності. Однак саме ці чинники зумовлюють ключову

проблему галузі — схильність до крихкого руйнування. На відміну від металів, де пластичність забезпечується рухом дислокацій, у керамічних структурах за кімнатної температури дислокаційна рухливість практично відсутня. Як наслідок, будь-які мікроскопічні дефекти (пори, межі зерен, поверхневі тріщини) стають критичними концентраторами напружень, що призводить до раптового та катастрофічного руйнування матеріалу. Таким чином, існує об'єктивна потреба у розробці нових методів прецизійного керування мікроструктурою кераміки, які дозволили б нівелювати негативний вплив внутрішніх дефектів, зберігаючи при цьому її унікальні фізико-механічні переваги.

Сучасні стратегії зміцнення кераміки базуються на впровадженні механізмів розсіювання енергії у вершині тріщини. Це реалізується через армування матриці вторинними фазами (нанотрубками, графеном) для відхилення та перекриття тріщин, а також шляхом напружувального зміцнення, де фазовий перехід із розширенням об'єму на 3–5% створює зони стискальних напружень. Додатково застосовується проектування багатошарових композитів, де м'які міжфазні межі забезпечують контрольоване відхилення тріщин, що трансформує раптове руйнування у поступовий та керований процес.

Суттєвим бар'єром для впровадження керамічних матеріалів є значна енергоємність досягнення її повної густини. Традиційне спікання, спрямоване на усунення до 40-50% поруватості шляхом мінімізації вільної енергії системи, потребує інтенсивної дифузії за екстремальних умов. Зокрема, метод гарячого пресування передбачає тривалу обробку при температурах до 70% від точки плавлення, що для сполук на основі перехідних металів становить 1850–2100 °C. Окрім високих енерговитрат, такі тривалі цикли провокують неконтрольований ріст зерен та ускладнюють використання корисних домішок, що негативно впливає на міцність. Це зумовлює наукову необхідність пошуку методів швидкісного спікання, здатних забезпечити високу густину (>97%).

Застосування реакційних методів спікання, таких як реакційне гаряче пресування та реакційне іскрове плазмове спікання, дозволяє значно знизити енергоємність синтезу кераміки за рахунок використання внутрішньої хімічної енергії реакцій. Формування твердих розчинів під час спікання виступає додатковою рушійною силою ущільнення, що дає змогу досягати повної густини взаємозв'язок між вмістом вуглецю, умовами термічної та механохімічної обробки й закономірностями формування дрібнозернистої або шаруватої структури, а також фізико-хімічні механізми підвищення тріщиностійкості та термічної стабільності в гетерофазних системах густини при температурах на 200–300 °С нижчих порівняно з конвенційними методами. Водночас тривалість високотемпературного впливу скорочується до декількох хвилин, що суттєво оптимізує витрати ресурсів. Така інтенсифікація масопереносу в поєднанні зі швидким нагрівом ефективно блокує ріст зерен, забезпечуючи отримання дрібнозернистої мікроструктури. Як наслідок, отримані композити демонструють синергію високої твердості та покращеної тріщиностійкості, що робить ці методи найбільш перспективними для створення надійних керамічних композитів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційне дослідження є частиною наукової роботи, що проводиться на кафедрі фізики металів фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Роботу було виконано в рамках таких держбюджетних тем: «Синтез біосумісних металокерамічних композитів для підвищення зносостійкості медичних інструментів та імплантів на основі титану» (№ держреєстрації 0124U001075, 2024-2026 рр.); кафедральної теми «Експериментальні і теоретичні дослідження функціональних властивостей низькорозмірних структур, неупорядкованих матеріалів та гетеромодульних керамік різної морфології і складу» (№ держреєстрації 0122U200145, 2022-2024 рр.), а також в рамках проєкту, фінансованого Національним фондом досліджень України « Розробка та синтез ударостійких бронекерамік для

систем захисту від вогнепальних та уламкових уражень», (реєстраційний номер проєкту 2023.04/0139, 2024-2025 рр.).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи було встановлення фізико-хімічних закономірностей впливу вуглецю на кінетику синтезу, процеси структуроутворення та формування мікроструктури в гетерофазних системах на основі боридів, карбідів та нітридів перехідних металів (Zr, Ti, V), а також розробка наукових принципів створення на їхній основі керамічних матеріалів і мікроламініатів із підвищеною тріщиностійкістю та стійкістю до екстремальних термічних навантажень.

У відповідності до поставленої мети були заплановані такі завдання дослідження:

- Оптимізувати режим змішування та диспергування порошкової шихти, а також режими спікання керамічних композитів системи $ZrB_2-SiC-C$ та її прекурсорів.

- Дослідити вплив вмісту вуглецю на кінетику спікання та термофізичні характеристики керамічних композитів системи $ZrB_2-SiC-C$.

- Дослідити вплив вмісту вуглецю та складу прекурсорів на процес формування мікроструктури керамічних композитів системи $ZrB_2-SiC-C$.

- Оптимізувати склади гетеромодульних керамічних мікроламініатів на основі TiB_2 .

- Дослідити кінетику спікання, механічні властивості та мікроструктуру гетеромодульних керамічних мікроламініатів на основі TiB_2 .

- Дослідити процес механохімічного синтезу прекурсорів на основі твердих розчинів $TiC-VN$ та $TiN-VN$, його кінетику та вплив на кристалічну ґратку.

Об'єкт дослідження – механізми структуроутворення, фазових перетворень та формування фізико-механічних і теплофізичних властивостей гетерофазних керамічних матеріалів на основі сполук перехідних металів.

Предмет дослідження – взаємозв'язок між вмістом вуглецю, умовами термічної та механохімічної обробки й закономірності формування

дрібнозернистої або шаруватої структури, а також фізико-хімічні механізми підвищення тріщиностійкості та термічної стабільності в гетерофазних системах.

Методи дослідження: метод гарячого пресування для виготовлення зразків, визначення густини методом Архімеда, визначення твердості та тріщиностійкості методом індентування, визначення стійкості до термоудару методом гартування, рентгеноструктурний аналіз, скануюча електронна мікроскопія.

Наукова новизна одержаних результатів: 1) Отримано високощільну кераміку з дрібнозернистою структурою (1,2–1,7 мкм) методами реакційного гарячого пресування при температурі 1850 °С та тиску 30 МПа. Продемонстровані переваги застосування реакційних методів спікання керамічних композитів з вуглецевими включеннями порівняно з безреакційними методами. 2) Вперше зафіксовано, що використання елементарного кремнію в системі ZrC–B₄C–Si під час реакційного спікання призводить до виникнення розшарування матеріалу на зовнішню та внутрішню області з різним хімічним складом і дисперсністю, проте заміна вільного кремнію на ZrSi₂ у прекурсорах дозволяє повністю нівелювати цю структурну неоднорідність. 3) Отримане контрольоване зниження твердості (з 20 до 9 ГПа) при одночасному зростанні тріщиностійкості до 5,4 МПа×м^{1/2} зі збільшенням частки графіту, а найвищу стійкість до термічного удару демонструють зразки, синтезовані з використанням дисиліциду цирконію, завдяки низькому термічному опору міжфазних меж. 4) Створено критерії вибору гетерофазних систем на основі TiB₂, де поєднання шарів із контрастними механічними властивостями забезпечує підвищені механічні характеристики, а мінімальна різниця коефіцієнтів термічного розширення забезпечує цілісність матеріалу та мінімізацію внутрішніх напружень під час реакційного спікання. 5) Досліджена кінетика усадки шаруватих гетеромодульних мікроламінатів, зафіксовано що активна усадка матеріалів починається при 1300–1400 °С, що пов'язано з плавленням кремнію, при

цьому в системі $TiB_2-C-B_4C/TiB_2-C-TiC$ вдалося досягти формування стабільної шаруватої структури з високою твердістю (до 39 ГПа) шляхом уникнення надмірної кількості рідкої фази. 6) Експериментально підтверджено, що створення м'яких меж розділу в мікроламінатах змінює механізм руйнування на відхилення та зупинку тріщин, що дозволяє матеріалу витримувати екстремальні внутрішні термічні напруження, викликані перепадом температур ΔT до 400–500 °С без катастрофічного руйнування. 7) Виявлено, що процес формування твердих розчинів у сумішах $TiC-VN$ та $TiN-VN$ поділяється на етап інтенсивного накопичення дефектів і кластеризації атомів (до 3 годин) та наступний етап релаксації напружень, який супроводжується активною дифузією та остаточним утворенням твердих розчинів. 8) Виявлено, що чутливість сполук до МХ синтезу знижується в ряду $VN \rightarrow TiN \rightarrow TiC$, а результатом процесу є отримання нанопорошків із розміром кристалітів до 30 нм, які завдяки своєму активованому стану є перспективними адитивами для покращення властивостей титанових сплавів медичного призначення.

Практичне значення одержаних результатів. Практичне значення встановлених в роботі закономірностей полягає у створенні науково-технологічного підґрунтя для виробництва надійної надвисокотемпературної кераміки, здатної зберігати функціональність в екстремальних умовах авіакосмічної та енергетичної галузей. Запропоновані підходи до вибору прекурсорів та оптимізації процесів консолідації дозволяють отримувати вироби з високим рівнем структурної надійності, мінімізуючи ризики деградації властивостей та критичного руйнування. Сформульовані фізико-хімічні критерії проектування гетерофазних систем суттєво спрощують розробку нових композитів із прогнозованим комплексом експлуатаційних характеристик. Реалізація принципу гетеромодульної побудови мікроламінітів забезпечує відхід від крихкого характеру руйнування, що дає змогу матеріалам витримувати перепади температур до 500 °С без повної втрати цілісності. Крім того, отримані активовані нанопорошки твердих

розчинів є перспективними модифікаторами для підвищення міцності та біосумісності титанових сплавів у медицині.

Особистий внесок здобувача. Дисертант безпосередньо брав активну участь у всіх етапах наукового дослідження. Автор роботи самостійно виконав підбір та аналіз літературних джерел за тематикою дисертації. Постановка мети та завдань дослідження, вибір об'єктів і методів дослідження було здійснено в рамках спільної роботи з науковим керівником Курилюком В.В. Здобувач особисто здійснював підготовку і спікання порошкової шихти, обробку отриманих експериментальних зразків, вимірювання термофізичних характеристик отриманих зразків, проводив первинну обробку даних, їх статистичну обробку та аналіз. Автор брав активну участь в обговоренні результатів, написанні та оформленні публікацій за темою роботи. Обговорення отриманих даних та інтерпретація результатів проводились разом із співавторами.

Апробація матеріалів дисертації. Результати дисертаційного дослідження доповідались на наукових семінарах кафедри фізики металів Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Крім того, основні результати дисертаційної роботи були представлені на наукових конференціях: «Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2024)» (2024, Ужгород, Україна), «Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2025)» (2025, Буковель, Україна), «25th Symposium on Photonics and Optics SPO 2024» (2024, Київ, Україна).

Публікації. За результатами дисертаційного дослідження опубліковано 7 наукових робіт, з них 3 статті у наукових фахових виданнях, що індексуються базою даних Scopus, 1 стаття у фаховому виданні категорії Б та 3 тези доповідей конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел. Загальний обсяг дисертації становить 159 сторінок. Дисертація містить 11 таблиць, 50

рисунків, бібліографію, яка включає 107 посилань на праці вітчизняних і зарубіжних авторів.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Керамічні матеріали: фізико-хімічні основи, історична ретроспектива та вектори інноваційного розвитку

Кераміка являє собою величезний і давній клас матеріалів, що визначаються як неорганічні, неметалеві тверді речовини, отримані шляхом дії тепла та подальшого охолодження. Сама назва походить від грецького слова «keramikos», що означає «обпалені матеріали», що вказує на важливу роль високотемпературної обробки (спікання) в їх виготовленні. По суті, кераміка складається з металевих і неметалевих елементів, що утримуються разом міцними іонними та ковалентними зв'язками, що створюють мікроструктуру, яка визначає їхні унікальні властивості. Вона може бути кристалічною, напівкристалічною або аморфною (як скло), і її склад часто включає оксиди, карбіди, нітриди або бориди.

Історія кераміки нерозривно пов'язана з історією людської цивілізації. Найдавніший відомий керамічний предмет — це не просто горщик, а чудова статуетка «Венера з Дольні Вестоніце», знайдена в Чеській Республіці та датована понад 25 000 років до нашої ери. Ця фігурка, виготовлена з обпаленої глини та знайдена розбитою серед попелу біля печі, є, мабуть, першим свідченням обробки кераміки. Галузь біокераміки також має напрочуд давнє коріння; ще в 600 році нашої ери майя використовували морські мушлі як зубні імплантати для заміни жувальних зубів, успішне застосування чого пізніше було підтверджено рентгенологічними доказами. Ця довга історія, від стародавніх артефактів до ранніх медичних інновацій, заклала основу для наукової революції в керамічних матеріалах. Протягом багатьох тисячоліть кераміка обмежувалася побутовим та художнім застосуванням, таким як контейнери для зберігання зерна, гончарні вироби для зберігання води та декоративні предмети.

Технологічна роль кераміки почала різко розширюватися в 19 столітті з індустріалізацією та відкриттям електрики, що створило попит на нові матеріали, такі як високотемпературні та вогнетривкі матеріали, електричні ізолятори та промислові абразиви. Це ознаменувало початок вирішального переходу від використання природної сировини до створення передових синтетичних матеріалів, що відповідають певним критеріям продуктивності.

Перехід від емпіричного ремесла до наукового розуміння перетворив кераміку на ключовий матеріал для високотехнологічних секторів. Сучасні дослідження зосереджені на точному контролі кожного етапу виробничого процесу для розробки матеріалів з індивідуальними властивостями для конкретних застосувань в енергетиці, охороні здоров'я, електроніці та аерокосмічній галузі. Сфера сучасних досліджень є широкою та міждисциплінарною, що зумовлено потребою в матеріалах з вищими експлуатаційними характеристиками, більшою надійністю та новими функціональними можливостями. Ключові області досліджень включають:

- Передова обробка та виробництво: основна увага приділяється розробці інноваційних методів виробництва. Це включає значний прогрес в адитивному виробництві або 3D-друку, що дозволяє створювати складні керамічні геометрії, які раніше були неможливі. Крім того, інтенсивно вивчаються методи спікання з використанням методів спікання з допомогою електромагнітних полів, такі як мікрохвильове спікання, іскрове плазмове спікання та флеш-спікання, оскільки вони можуть ущільнювати кераміку за лічені хвилини або навіть секунди, зберігаючи дрібнозернисті або нанокристалічні мікроструктури, необхідні для покращених механічних властивостей.
- Біокераміка та охорона здоров'я: дослідження в галузі біокераміки швидко виходять за рамки простих імплантатів. Поточні зусилля зосереджені на розробці пористих керамічних каркасів для регенерації кісток, біоактивного скла та передових матеріалів для терапевтичних процедур та

медичних пристроїв. Біосумісність та хімічна інертність кераміки роблять її ідеальною для цих застосувань.

- Застосування в енергетиці та довкіллі: кераміка відіграє вирішальну роль у майбутньому зеленої енергетики та захисту довкілля. Дослідження зосереджені на розробці надвисокотемпературної кераміки для більш ефективних газових турбін, твердотільних електродів для безпечніших акумуляторів, матеріалів для збору сонячної енергії та пористих керамічних мембран для фільтрації води та вихлопних газів.
- Керамічні покриття: галузь керамічних покриттів пережила вибуховий дослідницький інтерес. Дані ScienceDirect показують, що кількість щорічних дослідницьких публікацій на тему «керамічних покриттів» зросла з 3640 у 2012 році до 8962 у 2021 році, що демонструє інтенсивну та зростаючу активність у цій галузі. Ці покриття використовуються для підвищення зносостійкості, корозійної стійкості та термостійкості компонентів у незліченних галузях промисловості.

1.2. Дихотомія міцності та крихкості у кераміці

Механічна поведінка керамічних матеріалів є прямим наслідком їхньої унікальної атомної структури та атомних зв'язків. На відміну від металів, які характеризуються пластичністю, кераміка визначається своєю твердістю, міцністю на стиск та вираженою крихкістю. Однак матеріалознавство пов'язане з кераміками зазнало значних змін, і сучасні дослідження зосереджені на подоланні цих традиційних обмежень для створення зміцненої та навіть гнучкої кераміки для передових застосувань.

Визначальна механічна ідентичність кераміки полягає у взаємозв'язку між її надзвичайно міцними атомними зв'язками та поганою здатністю до пластичної деформації. У той час, як метали зазвичай мають механізми пластичного руйнування, кераміка має механізм крихкого руйнування.

Кераміка переважно утримується разом іонними та ковалентними зв'язками. Ці зв'язки дуже міцні та направлені і створюють жорстку та стабільну кристалічну ґратку. Таке розташування атомів є джерелом найцінніших механічних властивостей керамічних матеріалів [1, 2]. Властивості представлені нижче.

Висока твердість та міцність на стиск - для зміщення атомів з їхніх фіксованих положень у кристалічній ґратці необхідна величезна енергія. Це робить кераміку надзвичайно твердою, стійкою до подряпин і здатною витримувати величезне навантаження на стиск. Під час стискання існуючі мікроскопічні дефекти та пори мають тенденцію закриватися, що ще більше сприяє високій міцності [2, 3].

Високий модуль пружності - жорсткість атомних зв'язків призводить до дуже високого модуля Юнга, що означає, що кераміка дуже мало деформується під дією прикладеного навантаження. Наприклад, такі матеріали, як оксид алюмінію (Al_2O_3) та нітрид кремнію (Si_3N_4), мають модулі Юнга значно вищі, ніж у низьковуглецевої сталі, тоді як алмаз, теж керамічний матеріал, має модуль Юнга близько 1000 ГПа, що майже в п'ять разів більше, ніж у сталі [4].

Походження крихкості та руйнування - ті самі атомні зв'язки, які роблять кераміку твердою, також роблять її крихкою. У металах пластичність виникає через здатність дислокацій (лінійних дефектів у кристалічній ґратці) рухатися та ковзати, дозволяючи матеріалу пластично деформуватися. У кераміці міцна, направлена природа іонних та ковалентних зв'язків робить рух дислокацій практично неможливим за кімнатної температури [2, 4].

Замість деформації, кераміка руйнується через крихке руйнування, процес, що ініціюється на вже існуючих мікроскопічних дефектах, таких як пори, межі зерен або поверхневі тріщини. Ці дефекти діють як концентратори напружень. Коли прикладається навантаження, напруження на вершині критичного дефекту посилюється, і як тільки воно досягає критичної точки, тріщина швидко та катастрофічно поширюється по матеріалу майже без

проміжних етапів руйнування [3, 4]. Ця поверхня розлому часто має три чіткі зони:

- зона дзеркала: гладка, відбиваюча область навколо початку розлому.
- зона туману: трохи шорсткіша, туманна область навколо зони дзеркала.
- зона тріщини: груба область з радіальним малюнком, що вказує на швидке поширення тріщини.

Відносні розміри цих зон пропорційні напруженню в точці руйнування, що робить фрактографію ключовим інструментом для аналізу руйнувань. Ця властива їй крихкість є основною причиною, чому кераміка вважається ненадійною при ударному навантаженні, і є основним напрямком сучасних досліджень матеріалознавства [3-6].

Таблиця 1.1 чітко ілюструє, що хоча кераміка, така як Al_2O_3 та Si_3N_4 , значно перевершує сталь за твердістю, її тріщиностійкість — здатність протистояти крихкому руйнуванню — на порядок нижча.

Таблиця 1.1. Порівняння механічних характеристик матеріалів з різних груп [4]

Матеріал	Модуль Юнга (ГПа)	Твердість (ГПа)	Тріщиностійкість (МПа \times м ^{1/2})
Al_2O_3 (Кераміка)	271-390	12,3-17,5	2,7-3,1
Si_3N_4 (Кераміка)	315-335	15,8-21	3,9-6
Алмаз (Кераміка)	1000	80	4
Низьковуглецева сталь (Метал)	210	1,1	50
Полікарбонат (Полімер)	2,3	0,14	2

1.3. Теорія крихкого руйнування

Теорія крихкого руйнування Гріффітса, запропонована на початку 1920-х років [7], є наріжним каменем сучасного уявлення про руйнування кераміки та надає фундаментальне пояснення того, чому крихкі матеріали руйнуються при рівнях напружень, значно нижчих за їх теоретичну атомну міцність. Ця теорія елегантно вирішує давній парадокс між величезною розрахунковою міцністю ідеальної кристалічної ґратки та набагато нижчою міцністю, що спостерігається в реальних матеріалах.

Центральна гіпотеза Гріффітса полягала в тому, що всі реальні матеріали містять набір мікроскопічних дефектів, таких як тріщини, порожнини або поверхневі подряпини, які є неминучим наслідком обробки та використання. Він припустив, що ці дефекти діють як концентратори напружень. Коли до матеріалу прикладається розтягувальне навантаження, напруження на гострому кінчику дефекту посилюється до рівня, що у багато разів перевищує номінальне прикладене напруження. Це локалізоване, посилене напруження може бути достатньо високим, щоб послідовно розривати атомні зв'язки, навіть коли загальне прикладене напруження низьке.

Основою теорії є критерій енергетичного балансу для поширення тріщини. Гріффітс розглядав руйнування як конкуренцію між двома протилежними енергіями. Вивільнення енергії пружної деформації (рушійна сила): матеріал під навантаженням накопичує пружну енергію. У міру розширення тріщини вона знімає напруження в навколишньому матеріалі, вивільняючи цю накопичену енергію. Кількість вивільненої енергії пропорційна квадрату прикладеного напруження та розміру тріщини. Це вивільнення енергії забезпечує рушійну силу для зростання тріщини. Створення поверхневої енергії (сила опору): для розширення тріщини необхідно створити нові поверхні, що вимагає енергії для розриву атомних

зв'язків по всій площині руйнування. Ця необхідна енергія, відома як вільна поверхнева енергія, діє як опір росту тріщини.

Гріффітс постулював, що тріщина буде спонтанно рости та призводити до катастрофічного руйнування, коли кількість енергії деформації, що вивільняється внаслідок її зростання, стане рівною або більшою за кількість енергії, що витрачається на створення нових поверхонь. Ця критична точка визначається рівнянням Гріффітса:

$$\sigma_K = \sqrt{\frac{2\alpha_n E}{L_0}}, \quad (1.1)$$

де, σ_K – критичне напруження руйнування, α_n – вільна поверхнева енергія, E – модуль Юнга, L_0 – глибина початкової крайової мікротріщини.

Цей зв'язок має глибокі наслідки. Це математично підтверджує, що більші дефекти різко знижують міцність матеріалу. Для кераміки, якій бракує пластичних механізмів деформації для затуплення вершин тріщин та поглинання енергії, як у металах, ця теорія чудово пояснює їх характерне раптове, катастрофічне руйнування. Сучасні стратегії зміцнення кераміки безпосередньо спрямовані на боротьбу з принципами Гріффітса шляхом введення мікроструктурних елементів, таких як волокна або штучні межі зерен, які збільшують енергію, необхідну для поширення тріщини, тим самим підвищуючи загальну стійкість матеріалу до руйнування.

1.4. Механізми зміцнення керамічних матеріалів

Подолання властивої кераміці крихкості є однією з найважливіших проблем у матеріалознавстві. Розроблений складний набір стратегій для підвищення як тріщиностійкості (стійкості до поширення тріщин), так і

гнучкості (здатності згинатися без руйнування). Хоча ці дві властивості пов'язані між собою, вони досягаються за допомогою різних механізмів.

Зміцнення кераміки передбачає впровадження механізмів, які розсіюють енергію на вершині тріщини, що поширюється, ускладнюючи її ріст. Їх часто називають зовнішніми механізмами зміцнення, оскільки вони діють слідувачи за ростом тріщини.

Перший підхід використовує механізми армування та прямої взаємодії з тріщиною. Цей підхід передбачає вбудовування вторинної фази (наприклад, волокон, вусиків або пластівців) у керамічну матрицю для взаємодії з тріщинами та запобігання їх утворенню. Підхід базується на відхиленні та перекритті тріщини; фазовому перетворенні, що підвищує тріщиностійкість. Коли тріщина, що поширюється, зустрічає армуючу частинку або волокно, вона змушена відхилитися від свого прямого шляху та обійти перешкоду. Цей звивистий шлях довший і споживає значно більше енергії руйнування, тим самим збільшуючи тріщиностійкість матеріалу. Крім того, волокна можуть "перекривати" поверхні тріщини за вершиною, фізично утримуючи їх разом. Щоб тріщина розкрилася далі, ці перекриття необхідно витягнути або розірвати, що є дуже енергоємним процесом, який захищає вершину тріщини від повного прикладеного напруження. Наприклад, було показано, що додавання графенових пластинок або вуглецевих нанотрубок (ВНТ) до матриці оксиду алюмінію покращує тріщиностійкість саме завдяки цим механізмам [4, 8-10]. Графен, з його надзвичайною механічною міцністю та великою площею поверхні, є ідеальним армуючим агентом. Коли графенові пластинки додаються до матриці оксиду алюмінію, вони діють для відхилення поширених тріщин, значно збільшуючи тріщиностійкість. Максимальна тріщиностійкість $4,49 \text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$ була досягнута лише з 0,38 об. % графенових пластинок [4, 11].

Інший підхід використовує фазові перетворення для сповільнення росту тріщини. Фазове перетворення - це механізм, найвідоміший у діоксиді цирконію (ZrO_2). Діоксид цирконію може існувати в метастабільній

тетрагональній кристалічній структурі за кімнатної температури. Висока напруга розтягу на вершині тріщини, що поширюється, запускає миттєве перетворення в більш стабільну моноклінну фазу. Таке перетворення супроводжується розширенням об'єму приблизно на 3-5%. Локалізоване розширення створює зону стискаючого напруження навколо вершини тріщини, ефективно «стискаючи» тріщину та перешкоджаючи її подальшому поширенню. Ось чому композити на основі цирконію та зміцненого оксиду алюмінію (ZTA) широко використовуються для застосувань, що вимагають високої міцності та тріщиностійкості [6, 12].

Ще один підхід — проектування мікроструктури з використанням міжфазних матеріалів. Ця стратегія зосереджена на проектуванні внутрішньої архітектури кераміки, зокрема на м'яких міжфазних матеріалах між різними шарами або зернами, для контролю поведінки руйнування. Підхід базується на створенні шаруватих та багатошарових композитів; створенні залишкових стискальних напружень. Створюючи композити з окремими шарами різних керамічних матеріалів (наприклад, Al_2O_3/ZTA), можна створювати м'які межі розділу. На рис. 1.1 представлено, що коли тріщина поширюється через твердий шар і досягає однієї з цих м'яких меж розділу, вона відхиляється, щоб рухатися паралельно межі розділу, що призводить до розшарування, або гаситься у м'якому шарі. Хоча розшарування є формою руйнування, воно не є катастрофічним і поглинає величезну кількість енергії, запобігаючи проникненню тріщини через весь композит. Це перетворює типове катастрофічне крихке руйнування на більш поступове [12].

Ключовою стратегією зміцнення кераміки є створення шару, який перебуває під стискальними напруженнями. Цього можна досягти, розробивши функціонально градієнтний матеріал, де зовнішні шари мають інший коефіцієнт теплового розширення (КТР), ніж внутрішні шари. Після спікання в процесі охолодження невідповідність КТР створює залишкові напруження, що призводить до стиснення шарів. Тріщина, що виникає на поверхні шару, повинна спочатку подолати це стискаюче напруження, перш

ніж вона почне поширюватися, що значно збільшує міцність матеріалу на розрив та тріщиностійкість [13].

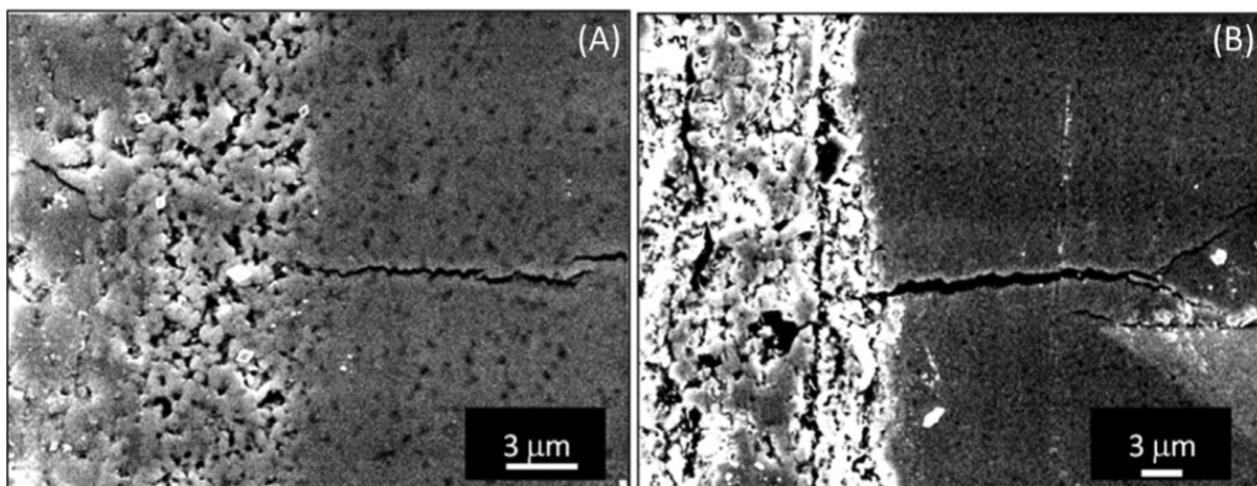


Рисунок 1.1. Тріщина припиняє поширюватися після взаємодії з порою в міжфазному шарі (А); тріщина викликає значне розшарування міжфазного шару та поширюється паралельно межі розділу (В) [12].

Для розширення застосування кераміки за межі її традиційних ролей, значні дослідницькі зусилля спрямовані на подолання її крихкості шляхом безпосереднього вбудовування гнучкості в матеріал. Це призвело до розробки «гнучкої» кераміки [2, 4] за допомогою мікроструктурної та зернограничної інженерії — підходу, що передбачає маніпуляції з внутрішньою структурою матеріалу на мікроскопічному рівні. Одна з найефективніших стратегій полягає у створенні мережі контрольованих мікротріщин у керамічній структурі. Така концепція натхненна ітакумітом, природно гнучким пісковиком, рухливість якого забезпечується переплетенням зерен та вже існуючими мікропорожнинами, що імітується шляхом спікання матеріалів з різними коефіцієнтами теплового розширення, які при охолодженні утворюють мікротріщини, які забезпечують простір для руху та ковзання зерен одне повз одне. Це призводить до пластичної поведінки руйнування. Аналогічно, додавання MgO до кераміки $Al_2O_3-TiO_2$ збільшує деформацію згину, сприяючи утворенню мікротріщин. Кількість, розмір та розподіл цих

мікротріщин є ключовими параметрами для регулювання гнучкості матеріалу [4, 9]. Форма зерен також відіграє важливу роль. Витягнуті зерна можуть утворювати зчеплену структуру, яка перешкоджає поширенню тріщин, змушуючи їх рухатися більш звивистим шляхом і тим самим збільшуючи тріщиностійкість. Цей механізм змінює деформацію від катастрофічного конічного розтріскування, типового для крихких матеріалів, до більш розподіленого пошкодження мікророзтріскуванням, яке нагадує пластичну поведінку [4]. Гнучкість також може бути досягнута шляхом включення вторинної фази в керамічну матрицю. Додавання м'яких, пластичних фаз, таких як полімери або метали, може надати гнучкості. Наприклад, суміш кераміки з польового шпату та зшитої полімерної смоли призводить до отримання композиту з високою міцністю на згин (131 – 160 МПа) та деформацією руйнування до 1%. Аналогічно, легування ZnO з такими металами, як олово або алюміній, призводить до утворення гнучкої керамічної «піни» [4].

Ще один метод досягнення гнучкості включає розробку макроскопічної або наноскопічної геометрії самої кераміки. Формуючи кераміку в одновимірні форми, такі як нанодроти або наностержні, можна значно покращити її внутрішню гнучкість. Ці структури мають високе співвідношення поверхні до об'єму та можуть витримувати екстремальні вигини та скручування, демонструючи повністю оборотну пружну деформацію. Наприклад, нанодроти SiCN відомі своєю чудовою гнучкістю. Цей підхід є перспективним для гнучкої електроніки, де матеріал повинен зберігати свої властивості навіть при згинанні [4, 14]. Гнучкість також може бути реалізована в об'ємній кераміці шляхом створення високопористих 3D структур. Наприклад, тетраподи ZnO утворюють взаємопов'язану мережу, яка є стисливою та гнучкою. На загальну гнучкість впливають щільність та форма пор, що забезпечує ще один шлях для налаштування механічних властивостей [4, 9].

1.5. Методологія виготовлення керамічних матеріалів: стадії підготовки порошків, утворення заготовок та термічної консолідації

Весь процес виробництва починається із сировини — керамічного порошку. Для сучасної кераміки характеристики цього вихідного порошку є невід'ємними та критично важливими для досягнення високої продуктивності та надійності. Порошок повинен бути:

- високої чистоти - часто перевищувати 99% чистоти, щоб уникнути утворення небажаних вторинних фаз, які можуть погіршити механічні або електричні властивості.

- з низьким розміром зерен - зазвичай у мікронному або субмікронному діапазоні (від 10 нм до 10 мкм). Дрібніші частинки мають більшу питому площу поверхні, що збільшує поверхневу енергію системи. Ця вища енергія діє як основна рушійна сила для спікання, дозволяючи ущільнюватися за нижчих температур і за менший час, що, у свою чергу, допомагає обмежити небажаний ріст зерен.

- однорідним та диспергованим - порошок повинен бути вільним від твердих агрегатів або агломератів. Якщо для створення композиту використовується кілька порошків, їх необхідно ретельно перемішати, щоб зменшити відстані дифузії та забезпечити однорідну кінцеву мікроструктуру. Для досягнення цих характеристик порошки часто піддаються подрібненню або розмелюванню. Це можна робити в сухому або вологому середовищі, причому вологе подрібнення, як правило, ефективніше руйнує агломерати та досягає рівномірної дисперсії. Однак суттєвим недоліком подрібнення є потенційне забруднення від подрібнювальних середовищ, що може вносити домішки, що впливають на кінцеві властивості [15, 16].

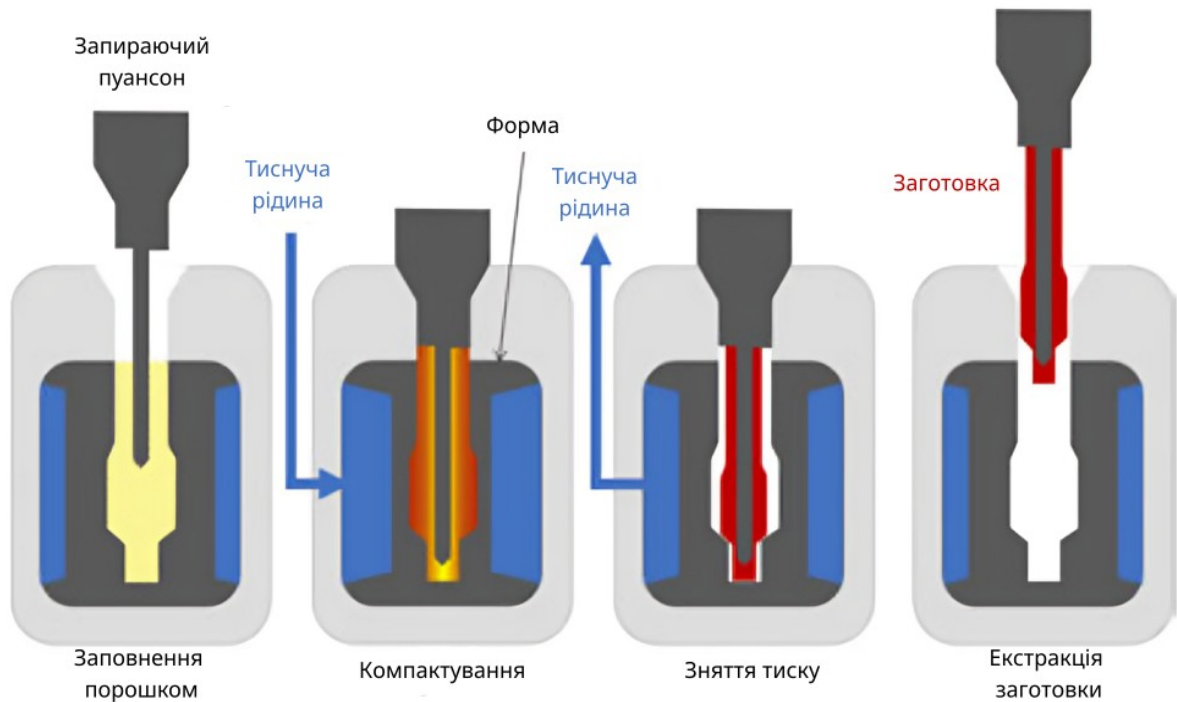


Рисунок 1.2. Ізостатичне пресування: послідовність операцій для виготовлення заготовок ізоляторів свічок запалювання. [17]

Другим етапом створення керамічного матеріалу є формування заготовки для спікання. Цей етап включає перетворення підготовленого порошку на зручний для обробки об'єкт бажаної форми. Ця заготовка являє собою композит керамічних частинок, що утримуються разом тимчасовою органічною сполукою, що виступає склеюючим агентом [18]. Приклад процесу виготовлення заготовки показаний на рис. 1.2. Існує широкий спектр методів формування, які розглянуті нижче:

- сухе пресування - керамічний порошок, часто гранульований для покращення його адгезії, пресується в жорсткій матриці під високим тиском (15–200 МПа) [19].
- холодне ізостатичне пресування - порошок поміщають у гнучку форму та піддають рівномірному тиску, що призводить до отримання заготовки з дуже рівномірною густиною [17, 20].

- шлікерне лиття - шлам заливається в пористу гіпсову форму. Форма поглинає рідину капілярним шляхом, залишаючи консолідований шар керамічних частинок на стінці форми. Метод широко використовується для порожнистих або складних форм [21].

- гелеве лиття - до шламу додають мономер і згущувальний агент. Потім ініціюється хімічна реакція для полімеризації мономера, утворюється гель, який іммобілізує керамічні частинки та затвердіває всю деталь. Це призводить до отримання дуже однорідної заготовки з відносно високою міцністю [21].

- пряме коагуляційне лиття - цей метод використовує внутрішню хімічну реакцію (наприклад, ферментативно-ініційований зсув рН) для дестабілізації добре диспергованого шламу, що призводить до рівномірної коагуляції частинок у жорстку мережу.

- лиття кераміки під тиском - це провідна технологія масового виробництва невеликих, складних деталей. Сировина з керамічного порошку, змішаного з термопластичним сполучним, нагрівається та впорскується у прецизійну форму. Після охолодження заготовка дістається з форми.

- екструзія та лиття під тиском - жорстка, пластична паста продавлюється через матрицю для виготовлення довгих компонентів, таких як трубки або стрижні. Такий метод використовується для масового виробництва деталей з постійним поперечним перерізом.

- адитивне виробництво або 3D-друк - ця революційна технологія створює компоненти шар за шаром безпосередньо з цифрової моделі, пропонуючи найбільшу свободу дизайну для складних геометрій (див. рис. 1.3) [22].

Після цього заготовка повинна пройти контрольовану термічну обробку для видалення органічних сполучних речовин, що використовуються під час формування. Цей процес є критично важливим, оскільки неправильне видалення сполучника може призвести до появи дефектів у процесі спікання.

Деталь повільно нагрівається в контрольованій атмосфері, що дозволяє полімерам розкладатися та вигорати [15, 16].



Рисунок 1.3. Кераміка виготовлена методами адитивного виробництва/3D-друку [23].

Фінальною стадією виготовлення керамічного матеріалу є його спікання. Спікання – це термічно активований процес, який використовується для ущільнення та зміцнення ущільненого порошкового компакта (заготовки), шляхом нагрівання його до високої температури нижче точки плавлення. Це ключовий етап виробництва, який перетворює сукупність окремих частинок на твердий, монолітний полікристалічний об'єкт. Основними цілями спікання є усунення поруватості, присутньої в матеріалі заготовки, яка може сягати 40-50% за об'ємом, та створення міцних зв'язків між сусідніми частинками, що значно збільшує механічну міцність матеріалу та інші функціональні властивості. Фундаментальною рушійною силою спікання є зменшення загальної вільної енергії системи. Порошковий компакт має величезну площу

поверхні, і ці межі розділу тверда речовина-газ є енергетично не вигідними. Нагріваючи матеріал, частинки отримують достатню рухливість для дифузії, замінюючи ці високоенергетичні межі розділу низькоенергетичними межами розділу тверда речовина-тверда речовина, відомими як межі зерен. Цей процес супроводжується значним зменшенням об'єму, оскільки поруватість усувається.

1.6. Фізико-хімічні основи підготовки порошкової шихти: механізми подрібнення та активації.

Підготовка порошкової шихти є важливим етапом спікання кераміки. Підготовка нанопорошків є однією з найважливіших і найскладніших частин процесу спікання. Співвідношення Холла-Петча [24] стверджує, що можна досягти таких механічних властивостей матеріалів, таких же високих, які близькі або дорівнюють їхнім теоретичним значенням механічних властивостей, шляхом зменшення розміру зерен. Межі зерен діють як перешкоди, що уповільнюють рух дислокацій. Оскільки ґратчасті структури сусідніх зерен орієнтовані по-різному, дислокаціям потрібна додаткова енергія, щоб змінити напрямок і перейти в сусіднє зерно. Більше того, межа зерен більш неупорядкована, ніж внутрішня частина зерен, що запобігає продовженню руху дислокацій вздовж однієї площини ковзання. Це обмеження руху дислокацій підвищує межу текучості матеріалу

Контроль порошкового матеріалу, отриманого за допомогою кульового розмелювання, має вирішальне значення. Високоенергетичне кульове розмелювання переважно використовується як метод виробництва «зверху-вниз» для синтезу нанопорошків, оскільки воно одночасно подрібнює розмір частинок, гомогенізує багатоконпонентні суміші та активує поверхні без введення рідкофазних доданків, які ускладнюють подальшу обробку,

грануляцію та спікання. Саме сухий процес найчастіше лежить в основі промислових робочих процесів з оксидними та неоксидними порошками. І навпаки, вологе розмелювання є безцінним для дисперсійно критичних процесів, таких як розподілення вуглецевих нанотрубок в шихті. Цілі однакові для всіх хімічних процесів: висока хімічна чистота (часто $\geq 99\%$), контрольований розподіл розмірів частинок у діапазоні 10 мкм–10 нм, а також ретельне, однорідне змішування для мінімізації дифузійних відстаней під час будь-якого подальшого процесу усадки або реакційного спікання. Особлива увага приділяється усуненню твердих агломератів, які в іншому випадку призводять до дефектів та аномального росту зерен під час усадки [15, 16].

Фізика сухого кульового подрібнення визначається явищами удару та стирання, причому їх відносний вплив на процес розмолу визначається типом млина, геометрією контейнера, розміром та механічними характеристиками куль, швидкістю обертання та мікроструктурою порошку, що розмелюється. При більших розмірах зерен руйнування переважно зумовлене ударом, але коли частинки наближаються до розмірів щільних монокристалів, ударне напруження руйнування зростає, і стирання в полях зсуву з високими напруженнями стає домінуючим механізмом подальшого зменшення розміру, перехід, який є властивим крихким твердим тілам і пояснює, чому субмікронна обробка часто виграє від процесу стирання [25].

Планетарні млини є найуніверсальнішими інструментами для сухого кульового помелу в лабораторіях та на заводах, оскільки їхня кінематика розмелювального механізму, що обертається в протилежних напрямках і поєднує кочення та високоенергетичні удари, їхні герметичні чаші дозволяють створювати інертну або контрольовану атмосферу, а їхнє оснащення може бути адаптоване до хімічного складу (агат, корунд, Si_3N_4 , ZrO_2 , сталь) для мінімізації перехресного забруднення [26].

Ефективна робота планетарного млина збалансовується кількома пов'язаними змінними: заповнення банки приблизно до 50% об'єму, щоб

забезпечити вільні траєкторії кульок, розміри кульок зазвичай 5–40 мм, що відповідають розміру сировини, швидкості обертання нижче критичного порогу «центрифугування» для збереження ударів, а також співвідношення кульок до порошку, як правило, в діапазоні від 5:1 до 20:1 для максимізації корисних зіткнень без перевантаження об'єму стакану ударами кульок одна об одну. Вибір матеріалу контейнера та кульок є важливим: намол з них є основним шляхом забруднення при сухому розмелюванні, і оскільки властивості кераміки – механічні, електричні, оптичні хімічні та властивості спікання – дуже чутливі до домішок, навіть слідове включення Fe, Cr або Si зі сталевих або керамічних контейнерів може змінити результати [25, 27].

Звідси походить часте використання дуже твердих середовищ (стабілізований ітрієм діоксид цирконію, Si_3N_4) та періодичні перевірки маси для кількісної оцінки зносу, використання хімічно близьких контейнерів та порошкової шихти, де це можливо, а також магнітна сепарація або хімічне очищення після помелу, якщо це доречно.

Відмінною особливістю сухого кульового помелу є те, що воно поєднує зменшення розміру з механічною активацією: створюються хімічно активні поверхні, щільність дефектів у приповерхневих областях збільшується, а дифузійні відстані в змішаних порошках зменшуються, що знижує температуру спікання та скорочує час реакції під час твердофазного синтезу, але за рахунок підвищення кількості забруднення, що вноситься під час помелу. У класичному спіканні змішаних оксидів температури, що наближаються до температури Таммана ($\approx \frac{1}{2}T_m$ у Кельвіні), сприяють укрупненню та утворенню твердих, пористих агломератів, які необхідно знову розбити для відновлення реакційної здатності (див. рис. 1.4). Тож, розумне чергування сухого помелу та термічної обробки часто є найекономічнішим шляхом до отримання фазово чистих нанопорошків.

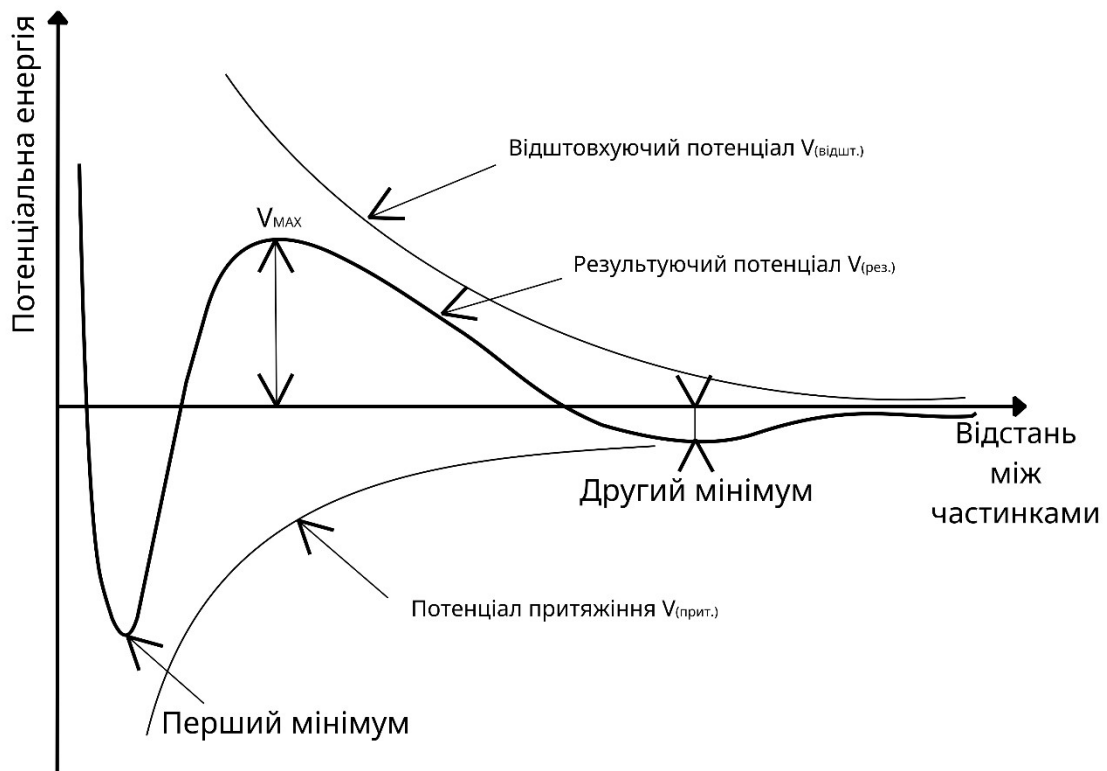


Рисунок 1.4. Залежність результуючої потенціальної енергії $V_{(рез.)}$, що складається з потенціалу притягвання $V_{(прит.)}$ та електростатичного відштовхування $V_{(відшт.)}$ від відстані між двома сферичними частинками

Високі локальні температури на вершинах тріщин при руйнуванні зерен та від тертя між частинками/кульками є природним наслідком тимчасової великої густини енергії в контактах. Перетворення, що відбуваються можуть локально пом'якшувати ґратку, створювати аморфні поверхневі шари або навіть фазові зміни та залишати після себе щільні дислокаційні мережі — особливості, які можуть бути корисними для подальшого спікання через прискорення дифузії, але які необхідно контролювати, щоб уникнути ненавмисних перетворень у чутливих хімічних процесах [28, 29].

Та ж механічна активація лежить в основі механохімічного синтезу, де тривале високоенергетичне розмелювання призводить до циклічного холодного зварювання та руйнування, що призводить до взаємної дифузії та навіть хімічної реакції у твердому стані, що дозволяє утворювати

метастабільні або нанокристалічні фази та тверді розчини, недоступні за допомогою звичайного випалу. Механохімічний синтез без достатнього контролю може також призвести до процесів утворення твердих агломератів, що потребують високих значень тиску під час спікання, щоб розщепитися та повністю ущільнитися [28-30].

Техніка механохімічного синтезу широко використовується в кераміці та керамічних системах, а її технологічні процеси та застосування детально описані в літературі, з практичними застереженнями, що контроль процесу, а саме атмосфери (Ar/N_2), температури всередині контейнеру та вибір інструментів є ще більш важливими через тривалі процеси та високу щільність дефектів.

Промисловий досвід підтверджує ці принципи. МАХ-фази та пов'язані з ними карбід/нітридні системи, прекурсори для максенів (MXene), зазвичай готуються шляхом сухого високоенергетичного кульового розмелювання елементних або бінарних порошків протягом 8-24-36 годин для досягнення гомогенізації та активації перед спіканням за допомогою методів гарячого пресування при $1200\text{--}1700^\circ\text{C}$, причому етап подрібнення є вирішальним для чистоти та однорідності фаз у пресованому матеріалі; після формування МАХ-фази селективне травлення утворює максен, демонструючи, як сухе подрібнення та механохімічний синтез служать як для подрібнення та гомогенізації, так і рушіями твердофазних реакцій у передовому виробництві керамік. У роботі з гібридними системами вуглець/кераміка сухе кульове подрібнення також є незамінним, але висвітлює ще один важливий параметр: контроль намолу. Дослідження систем графен-кераміка та метал-графен показують, що хоча кульове подрібнення може ефективно розшарувати графіт або диспергувати нанопластівці, його основним недоліком є намол як з куль, так і з контейнеру. Відсоток забруднення необхідно контролювати та балансувати з покращенням дисперсії та який зменшується ретельним вибором зносостійких середовищ та коротшими, поетапними циклами подрібнення з проміжним контролем.

Ніщо з вищеописаного не зменшує цінності вологого кульового розмелювання — справді, для колоїдних способів обробки (шлікер, гель, лиття стрічки) вологе розмелювання у воді або органічному середовищі часто є кращим, оскільки він дозволяє негайно стабілізувати свіжі поверхні, точніше контролювати реологію та забезпечує вищу ефективність розмелювання — але ті самі властивості, які роблять його потужним (диспергатори, рН, в'язкість), також вводять додаткові динамічні змінні: розмелювання збільшує загальну площу поверхні порошку, що в свою чергу змінює рН суспензії та адсорбцію диспергатора, часто призводячи до повторної флокуляції та підвищення в'язкості, якщо склад рідких доданків не коригується в режимі реального часу; для передачі енергії на руйнування агломерату, а не на деформацію рідини, використовуються суспензії з низькою в'язкістю, що ускладнює масштабування — все це причини, чому багато виробничих схем використовують вологе розмелювання ексклюзивно для етапів, де дисперсія є основною метою, і покладаються на сухий кульовий помел для надійного зменшення розміру зерна та гомогенізації шихти. Оскільки процес сухого розмелювання не використовує рідкі носії та диспергатори, він дозволяє уникнути подальших кроків обробки, таких як видалення рідких домішок, але перекладає більше відповідальності на механічний та тепловий контроль [25].

Загальна ідея, що пов'язує ці практики, полягає в постійному балансуванні між витратою енергії, контролем забруднення та бажаним мікроструктурним станом порошку. Подрібнення - це не просто контроль розміру, а мікроструктурна інженерія на субзерновому рівні.

Сухе кульове подрібнення залишається стандартним методом, оскільки воно просте, широко застосовується та сумісне з основою керамічного виробництва «пресування-спікання». Якщо його виконати добре — відповідні середовища та інструменти, контрольована атмосфера, де це необхідно, контроль швидкості, заповнення та співвідношення кульок до порошку, а також продумана стадія термічної обробки — воно забезпечує отримання

порошків, які відповідають жорстким вимогам до складу, гранулометричного та мікроструктурного складу сучасної кераміки, зберігаючи при цьому гнучкість для налаштування реакційної здатності та поведінки спікання через ландшафт механічно індукованих дефектів [31].

1.7. Методи термомеханічної консолідації керамічних матеріалів: від традиційного гарячого пресування до новітніх методів спікання

Гаряче пресування наразі є технікою, що переважно використовується для спікання кераміки. Це процес нагрівання заготовки з порошкової шихти приблизно до 70% температури плавлення під тиском протягом тривалого періоду часу для досягнення ущільнення. Це наступний крок у розвитку спікання без тиску. Добре відомий протягом десятиліть, він часто використовується для таких матеріалів, як композити на основі ZrB_2 , TiB_2 , HfB_2 . За умови правильної підготовки порошку він забезпечує високу щупину і дрібну мікроструктуру, що є вирішальним фактором для високих значень механічних властивостей кераміки [30, 31]. Композити на основі Zr/Hf , такі як композити $HfC-SiC$, досягли відносної щільності 99% та продемонстрували високі значення твердості і властивості мікроструктури при обробці при $2100^\circ C$ [32]; композити $ZrB_2-SiC-TaC$ досягли відносної густини 97,5% при спіканні при $1850^\circ C$ у вакуумі [33].

Інноваційні методи спікання з допомогою електричних та магнітних полів, такі як іскрове плазмове спікання композитів $Zr/Hf/TiB_2-SiC$, що є різновидом гарячого пресування, що використовує джоулеве нагрівання порошкової шихти у вигляді коротких потужних імпульсів, стали більш поширеними в останні роки, через низку своїх переваг. ПС дозволяє виробляти майже повністю ущільнені матеріали, досягаючи відносної густини понад 99% у композитах на основі Zr/HfB_2 . Ця висока густина

досягається без необхідності використання допоміжних речовин для спікання [34].

Реакційне гаряче пресування (РГП) та реакційне іскрове плазмове спікання (РПС) – це інший підхід до оптимізації технології спікання. Цей підхід включає термодинамічно сприятливі реакції для досягнення повністю щільних матеріалів за нижчих температур спікання. РГП та РПС композитів на основі Zr/HfB₂ зазвичай включають утворення Zr/HfB₂ та інших фаз, таких як SiC, з матеріалів-прекурсорів в процесі спікання. Процес часто зумовлений екзотермічними реакціями, які сприяють ущільненню [35-39].

1.8. Трибологічні властивості та закономірності зношування керамічних матеріалів

Прямим наслідком високих механічних характеристик є те, що кераміка демонструє велику стійкість до зносу та ерозії, що робить її незамінною в застосуваннях, пов'язаних з тертям та стиранням.

Поведінка матеріалів у рухомому контакті, або трибологія, - це складне явище, на яке впливають внутрішні властивості (твердість, тріщиностійкість), зовнішні фактори (навантаження, швидкість, температура) та хімічні взаємодії на контактній поверхні. Завдяки своїй твердості кераміка є надзвичайно довговічною в таких сценаріях (див. рис. 1.5) [6].

Характеристики кераміки в трибологічному застосуванні часто визначають її питомою швидкістю зносу. Питома швидкість зносу (W) обчислюється за формулою

$$W = \frac{V}{L F_p}, \quad (1.2)$$

де V – втрата об’єму матеріалу за пройденою дистанцію (L) під нормально прикладеною силою тиску F_p .

Ця характеристика класифікується на різні режими:

- незначний знос (напруження $< K_{IC}$): питома швидкість зносу менше $10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н}\times\text{м})^{-1}$. Матеріали в цьому режимі вважаються придатними для трибологічних деталей, таких як прокладки та підшипники.

- сильний знос (напруження $\gg K_{IC}$): Питома швидкість зносу більше $10^{-5} \text{ мм}^3/(\text{Н}\times\text{м})^{-1}$. Це вказує на інтенсивні механізми ерозії та недостатню продуктивність для трибологічного застосування.

- надзвичайно сильний знос (напруження $\gg K_{IC}$): При ще вищих швидкостях зносу ($>10^{-2} \text{ мм}^3/(\text{Н}\times\text{м})^{-1}$) знос супроводжується масивним пошкодженням поверхні та термічним ударом [6].

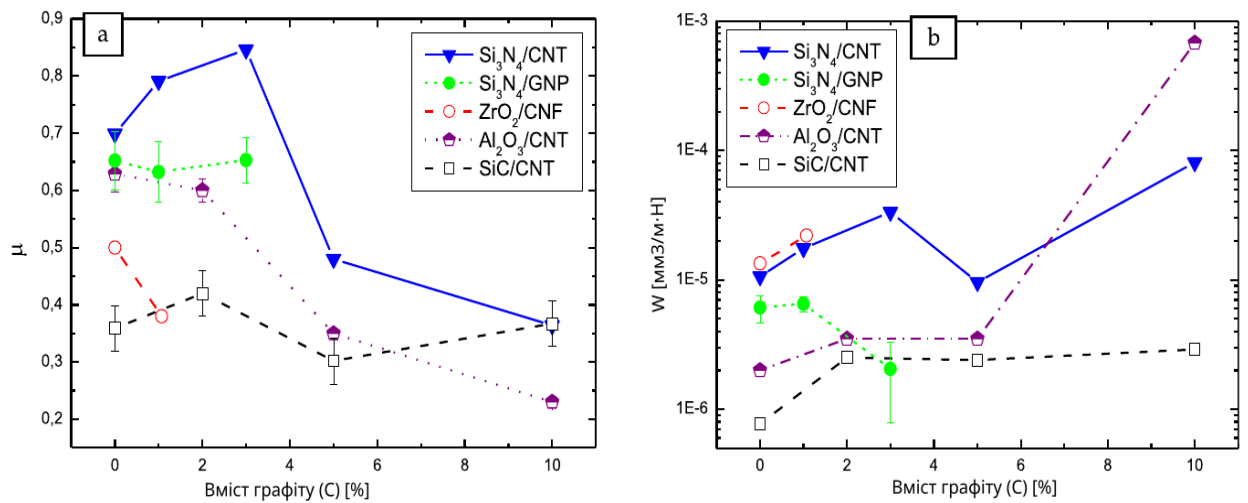


Рисунок 1.5. Залежність коефіцієнта тертя (a) та питомої швидкості зношування (b) від кількості вуглецевих нанофаз в експериментальних композитах з керамічною матрицею [6].

1.9. Сучасний стан та технологічні аспекти створення надвисокотемпературних композитів на основі сполук перехідних металів

Надвисокотемпературна кераміка (НВТК) – це клас матеріалів, відомих своєю здатністю витримувати екстремальні температури та суворі умови. Вони в основному представлені боридами, карбідами та нітридами перехідних металів IV-V групи періодичної таблиці. Такі матеріали рідко зустрічаються в природі. Вони потребують синтезу в контрольованих відновлювальних атмосферах і схильні до окислення на повітрі, навіть за кімнатної температури, особливо у вигляді дрібного порошку. Саме тому розробка неоксидної кераміки дещо відстає від її оксидних аналогів.

Основними перевагами цих матеріалів є температури плавлення вище 3000°C, здатність зберігати свою механічну міцність та хімічну стабільність за високих температур, що робить їх ідеальними для застосувань, що вимагають матеріалів, здатних витримувати екстремальні температури [33, 34, 40-46]. Найдавніші дослідження цієї групи матеріалів можна простежити до 1950-х років, коли ZrB_2 та HfB_2 вважалися привабливими для використання та застосовувалися в ізолюючих матеріалах ядерних реакторів завдяки їхнім високотемпературним властивостям. Зростаючий інтерес до гіперзвукових літальних апаратів у 1960-х роках був корисним для НВТК та змістив інтерес у їхніх можливих сферах застосування. Дослідження, головною метою яких є створення найбільш підходящого матеріалу для гіперзвукового польоту, тривають і донині.

Наразі НВТК переважно використовуються в аерокосмічній галузі, оскільки вони мають вищу стійкість до пошкоджень та абляції, що робить їх ідеальними для теплового захисту; для рушійних систем, двигунів та інших компонентів високошвидкісних реактивних літаків, оскільки ці композити можуть значно покращити вібраційну стійкість та надійність обладнання; для

твердооксидних паливних елементів та захисних покриттів, для різних ріжучих інструментів [33, 34, 42-49]. Включення вуглецевих добавок та інших фаз, таких як карбід цирконію (ZrC) та диборид ванадію (VB_2), покращує механічні властивості та стійкість до окислення композитів на основі дибориду цирконію (ZrB_2), що робить їх придатними для використання у екстремальних умовах.

Однак вони мають кілька недоліків, які обмежують широке використання однофазних надвисокотемпературних керамічних композитів, таких як низька тріщиностійкість та погана стійкість до термоудару, що може призвести до руйнування матеріалу при багаторазових швидких змінах температури або механічних навантаженнях; дуже висока густина, що може бути суттєвим недоліком для таких застосувань, як аерокосмічна промисловість; складність обробки НВТК у складні геометричні форми через їхню успадковану крихкість, що є суттєвим обмеженням; виготовлення НВТК включає складні, тривалі та дорогі процеси. Крім того, досягнення бажаної мікроструктури та властивостей вимагає ретельного контролю складу та процесу синтезу [42-44, 47, 49-52].

Кераміка на основі ZrB_2 , HfB_2 та TiB_2 має значну хімічну схожість. Саме тому вони можуть утворювати часткові або повні тверді розчини один з одним та іншими диборидами перехідних металів, мають схожі методи синтезу та усадки [44, 45].

1.10. Порівняльна характеристика та фізико-хімічні властивості диборидів перехідних металів

1.10.1. Диборид цирконію

Диборид цирконію (ZrB_2) – це ковалентний вогнетривкий керамічний матеріал з гексагональною кристалічною структурою. Він виглядає як сіро-чорний порошок або тверде тіло. З температурою плавлення $3246\text{ }^\circ\text{C}$ він кваліфікується як надвисокотемпературна кераміка. Диборид цирконію має гексагональну кристалічну структуру, молярну масу $112,85\text{ г/моль}$ та густину $\sim 6,09\text{ г/см}^3$; відносно високу тепло- та електропровідність. Він ізоструктурний з диборидом титану та диборидом гафнію.

Диборид цирконію (ZrB_2) має ряд переваг та недоліків порівняно з іншими ізоструктурними надвисокотемпературними кераміками. Порівняно з HfB_2 , ZrB_2 є економічно вигіднішим та легшим, він має дещо нижчий КТР ($6,2 \times 10^{-6}\text{ К}^{-1}$ проти $6,6 \times 10^{-6}\text{ К}^{-1}$ для HfB_2), що може призвести до зниження внутрішніх напружень під час швидкого охолодження в полікристалічній кераміці ZrB_2 порівняно з іншими диборидами; ламінована кераміка системи $ZrB_2\text{--SiC}$ також демонструє підвищену стійкість до термоударів, причому критична різниця температур значно вища, ніж у монолітного $ZrB_2\text{--SiC}$ [42, 45, 53].

Переходячи до недоліків: ZrB_2 має нижчу температуру плавлення порівняно з HfB_2 (ZrB_2 плавиться при 3245°C , тоді як HfB_2 плавиться при 3380°C); він зазвичай має нижчу твердість (23 ГПа) порівняно з HfB_2 (28 ГПа); HfB_2 демонструє вищу теплопровідність ($104\text{ Вт/(м}\times\text{К)}$), ніж ZrB_2 ($60\text{ Вт/(м}\times\text{К)}$), композити $HfB_2\text{--SiC}$ зазвичай демонструють вищу теплопровідність, ніж композити $ZrB_2\text{--SiC}$; HfB_2 зазвичай демонструє кращу стійкість до окислення, ніж ZrB_2 , композити $HfB_2\text{--SiC}$ демонструють вищу стійкість до абляції або окислення, ніж композити $ZrB_2\text{--SiC}$, а додавання HfB_2 може покращити стійкість до окислення композитів $ZrB_2\text{--SiC}$; За певних умов високого теплового потоку та дисоційованого повітря низького тиску, композити $ZrB_2\text{--SiC}$ можуть зазнавати швидкого, спонтанного підвищення температури поверхні, пов'язаного з втратою захисного боросилікатного скла та збільшенням хімічного теплового потоку. Це явище не спостерігалось для матеріалів на основі HfB_2 ; обидва матеріали погано спікаються через міцний

ковалентний зв'язок, що вимагає високих температур і тисків або допоміжних речовин для спікання. Однак деякі дослідження показують, що HfB_2 може бути важче ущільнювати порівняно з $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ [42, 45, 50, 54-58].

Механізми процесу ущільнення дибориду цирконію (ZrB_2) залежать від температури спікання. Повідомлялося, що за нижчих температур, близько 1700°C , ущільнення композитів $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ в основному зумовлене фрагментацією частинок та їх механічною перебудовою без значного хімічного зв'язку. При підвищенні температури до 1850°C переважає пластична деформація з утворенням шийок між зернами, а при 2000°C домінуючим механізмом є дифузія на межах зерен [42, 51].

1.10.2. Диборид гафнію

Диборид гафнію (HfB_2) – це ковалентний вогнетривкий керамічний матеріал з гексагональною кристалічною структурою. Він виглядає як чорний порошок або тверде тіло. З температурою плавлення $\sim 3250^\circ\text{C}$ він кваліфікується як надвисокотемпературна кераміка. Диборид гафнію має гексагональну кристалічну структуру, молярну масу $200,11$ г/моль та густину $\sim 11,2$ г/см³; відносно високу тепло- та електропровідність. Він ізоструктурний з диборидом титану та диборидом цирконію.

Диборид гафнію – це відомий матеріал, відомий своєю винятковою стійкістю до окислення та найвищою температурою плавлення серед своїх ізоструктурних аналогів, що дає йому перевагу над іншими НВТК для аерокосмічного застосування, такого як системи теплового захисту для гіперзвукових літальних апаратів. Однак основні недоліки композитів на основі HfB_2 , такі як висока густина, його рідкість та вартість виробництва, залишаються критичними для запропонованих застосувань.

1.10.3. Диборид титану

Диборид титану (TiB_2) – це ковалентний вогнетривкий керамічний матеріал з гексагональною кристалічною структурою. Він виглядає як сіро-чорний порошок або тверде тіло. З температурою плавлення $3230\text{ }^\circ\text{C}$ він кваліфікується як надвисокотемпературна кераміка, хоча не використовується як НВТК через свою низьку стійкість до окислення та проблеми з тепловим розширенням, що призводить до мікротріщин при відносно невеликих градієнтах температур. Диборид титану має гексагональну кристалічну структуру, молярну масу $69,49\text{ г/моль}$ та густину $\sim 4,52\text{ г/см}^3$; відносно високу тепло- та електропровідність. Він ізоструктурний з диборидом цирконію та диборидом гафнію.

TiB_2 зазвичай не використовується безпосередньо як НВТК. Він має чудові механічні властивості та чудову тепло- та електропровідність. Його хімічна інертність та здатність утворювати ефективні композити ще більше підвищують його застосовність у звичайних або напівекстремальних середовищах, що робить його кращим вибором для високопродуктивних застосувань, таких як ріжучі інструменти та броньові пластини [45].

Порівняно з іншими надвисокотемпературними композитами, він має критичний недолік, такий як значно нижча стійкість до окислення, ніж кераміка на основі Hf/ZrB_2 , що робить його непридатним для використання в абляційному середовищі. Навіть додавання TiB_2 значно погіршує стійкість до окислення композитів на основі ZrB_2 , особливо за дуже високих температур (наприклад, 1800°C), часто показуючи гірші результати, ніж монолітний ZrB_2 [58]. Ось чому, хоча він має нижчу густину, ніж ZrB_2 , його не можна використовувати для аерокосмічної галузі.

Диборид титану (TiB_2) не зустрічається в природних умовах на Землі. Його порошок можна синтезувати кількома високотемпературними методами, включаючи прямі реакції титану або його оксидів/гідридів з елементним бором за температур вище $1000\text{ }^\circ\text{C}$, карботермічне відновлення з використанням термітної реакції між оксидом титану та оксидом бору, або

водневе відновлення галогенідів бору в присутності титану або його галогенідів. Серед інших методів синтезу були розроблені електрохімічний синтез та твердофазні реакції для отримання дрібнішого дибориду титану у більших кількостях.

Підсумовуючи, вибір між композитами на основі TiB_2 , HfB_2 та ZrB_2 значною мірою залежить від конкретних вимог застосування, балансує такі фактори, як вартість, вага, необхідна робоча температура, середовище окислення, твердість та теплові властивості. HfB_2 пропонує найкращу стійкість до окислення за високих температур, але є дорогим і важким, TiB_2 забезпечує високу твердість і хороші термічні характеристики для ріжучих інструментів, але погану стійкість до окислення, а ZrB_2 пропонує баланс, якому часто віддають перевагу через нижчу вартість і густину порівняно з HfB_2 , з помірними властивостями в усіх відношеннях і відомими шляхами покращення стійкості до окислення.

1.11. Вплив вмісту карбіду кремнію на фізико-механічні характеристики надвисокотемпературних боридних систем

Карбід кремнію (SiC) відіграє значну роль у покращенні властивостей композитів на основі HfB_2 та ZrB_2 . Армування за допомогою SiC у композитах на основі HfB_2 та ZrB_2 значно покращує механічні властивості, такі як твердість, модуль пружності та тріщиностійкість. Додавання карбіду кремнію покращує теплові характеристики композитів HfB_2 та ZrB_2 . Це покращує теплопровідність в цих матеріалах в експлуатаційних умовах, тим самим підвищуючи їхню термостабільність [59, 60]. Присутність SiC сприяє процесу усадки під час спікання, що призводить до покращення мікроструктури матеріалу. Це проявляється у зменшенні поруватості, що сприяє загальному покращенню механічних характеристик композитів [61].

SiC сприяє підвищенню стійкості до окислення композитів на основі HfB_2 та ZrB_2 . Додавання SiC покращує стійкість композитів до окислення завдяки утворенню шару боросилікатного скла під час окислення, що уповільнює дифузію кисню до неушкоджених шарів $\text{MeB}_2\text{-SiC}$. За високих температур це допомагає підтримувати цілісність матеріалу в окислювальному та абляційному середовищах, що має вирішальне значення для таких застосувань, як компоненти гіперзвукових літальних апаратів.

Оптимізація вмісту SiC у кераміці на основі ZrB_2 є критичним фактором, що впливає на їх механічні, термічні та окислювальні властивості. Композити $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ з 20 об.% SiC продемонстрували найкращу стійкість до окислення за температур вище 2000°C , особливо при високих швидкостях нагрівання, завдяки утворенню захисного оксидного та скляного шару; найвищу стійкість до термічного удару та абляції, що пояснюється оптимальними термічними властивостями. Збільшення вмісту SiC загалом покращує механічні властивості, такі як твердість та тріщиностійкість. Наприклад, композити $\text{ZrB}_2\text{-30 об.\% SiC}$ демонструють найвищу твердість за Віккерсом та тріщиностійкість завдяки ефективним механізмам відхилення тріщин [62].

Оптимальний вміст SiC у кераміці на основі ZrB_2 варіюється залежно від бажаної властивості. Для застосувань, що вимагають високої стійкості до окислення та термостійкості, оптимальним є 20 об.% SiC. Для покращених механічних властивостей корисним є вищий вміст SiC, до 30 об.%. Вибір вмісту SiC слід регулювати відповідно до конкретних вимог застосування, балансуючи між механічною міцністю, термічними властивостями та стійкістю до окислення.

1.12. Реакційний синтез та спікання високотемпературних боридних і карбідних сполук перехідних металів

Роботи, опубліковані в останні роки, зосереджені переважно на композитах, виготовлених за допомогою реакційного гарячого пресування та реакційного іскрового плазмового спікання як з використанням систем на основі перехідних металів, так і РПС інших композитних матеріалів. Також в останні роки широко досліджуються високоентропійні керамічні сполуки та тверді розчини Zr та його ізоструктурних матеріалів.

Високоентропійна кераміка (ВЕК) пропонує ряд переваг, таких як виняткова стійкість до окислення, механічна міцність та термостабільність завдяки своєму багатоеlementному складу. Їхня структура твердого розчину підвищує твердість, тріщиностійкість та густину, запобігаючи зростанню зерна за високих температур. Не такі складні, як високоентропійні керамічні сполуки, тверді розчини є перспективними для покращення мікроструктури та механічних властивостей матеріалів, що служать самостійними матеріалами або легуючими добавками. Їх можна отримати різними підходами – механохімічним синтезом під час високоенергетичного кульового помелу, або під час реакції *in situ* під час спікання.

Композити, виготовлені методами РГП та РПС з використанням систем на основі ZrB_2 або твердих розчинів чи ВЕК на основі ізоструктурних матеріалів, представлені в низці робіт різних авторів. Композити $(Ti,Zr)B_2-(Zr,Ti)C$ були виготовлені методами РГП з еквімолярних порошків ZrB_2 та TiC . Спостерігалось утворення твердого розчину в процесі РГП та більша ступінь ущільнення ZrB_2-50 мол.% TiC на відміну від конвенційного гарячого пресування TiB_2-50 мол.% ZrC . Композит $(Ti,Zr)B_2-(Zr,Ti)C$, спечений при температурі $1750^\circ C$, демонстрував незначну поруватість та середній розмір зерна $0,30$ мкм для $(Ti,Zr)B_2$ та $0,36$ мкм для $(Zr,Ti)C$. Повна реакція та швидке ущільнення ZrB_2-50 мол.% TiC було досягнуто при $1800^\circ C$ за 10 хвилин. Механізм ущільнення головним чином пояснюється транспортуванням матеріалу через дифузію атомів Ti та Zr у ґратці з енергією активації 531 ± 16 кДж/моль. Таким чином, реакційне гаряче пресування твердих розчинів є дуже перспективним методом виготовлення щільних,

дрібнозернистих композитів $(\text{Ti,Zr})\text{B}_2-(\text{Zr,Ti})\text{C}$ за значно нижчих температур, ніж ті, що потрібні для звичайного гарячого пресування. Більше того, цю інноваційну стратегію можна поширити на інші системи диборидів-карбідів перехідних металів, що дозволяє швидко ущільнювати та покращувати характеристики матеріалу [55].

Композити $(\text{Ti,Ta})(\text{B,C})-(\text{Ta,Ti})\text{C}$ були синтезовані методом РГП з використанням комерційних порошоків TaB_2 та TiC як прекурсорів. Було описано процес реакції та вплив вмісту TiC у складі прекурсорів на мікроструктуру та механічні властивості отриманих композитів. Мікроструктура композитів була покращена завдяки утворенню твердого розчину в процесі реакції. У зернах $(\text{Ti,Ta})(\text{B,C})$ спостерігалася структура ядро-окантовка. Твердість за Віккерсом, міцність на згин та тріщиностійкість композитів зростали зі збільшенням вмісту TiC . Зразок TaB_2-70 мол.% TiC (вихідний склад), спечений при 2000°C протягом 1 години, мав надвисоке значення твердості за Віккерсом $30,5$ ГПа (виміряно під навантаженням $9,8$ Н, витримка 15 с), що наближається до значення твердості композитів на основі V_4C . Також було досягнуто високої міцності на вигин (714 МПа) та тріщиностійкості ($5,4$ МПа $\times\text{m}^{1/2}$). РГП з утворенням твердого розчину, дозволило виготовити композити з підвищеною густиною та дрібнішою структурою зерен порівняно зі звичайними зразками виробленими ГП [63].

У дослідженні [64] розглядали механічні властивості та мікроструктуру композиту $(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{N}-(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{B}_2$, виготовленого методом РПС ZrB_2 та TiN . Вихідні матеріали ZrB_2 та TiN з еквімолярним співвідношенням спікали при температурі 2000°C протягом 8 хвилин під тиском 30 МПа. Під час процесу спікання композиту в діапазоні температур від 1290°C до 1625°C спостерігалася збільшення лінійних розмірів (близько 4%), що пояснюється реакцією вихідних матеріалів. Рентгенограма виготовленого композиту показала утворення фаз TiB_2 та ZrN після процесу спікання. Було виявлено, що після спікання утворилися фази $(\text{Ti}_{0.91}\text{Zr}_{0.09})\text{B}_2$ та $(\text{Zr}_{0.92}\text{Ti}_{0.08})\text{N}$. Для цього композиту було досягнуто високих значень мікротвердості за Віккерсом

($28 \pm 0,2$ ГПа), міцності на згин (706 ± 51 МПа) та тріщиностійкості ($8,49 \pm 0,92$ МПа \times м^{1/2}). Мікроскопічні зображення поверхні зламу композиту виявили відповідний перекриваючий міжфазний зв'язок, що пояснюється взаємною дифузією атомів ZrB₂ та TiN. Крім того, було виявлено, що основними механізмами підвищення тріщиностійкості є руйнування окремих фаз у поєднанні з відхиленням траєкторії тріщини.

Дослідження [65] оцінює вплив введення SiC на мікроструктуру, механічні властивості та кінетику ущільнення матеріалів (Zr,Ti)B₂-ZrC. Два зразки — один з додаванням SiC, а інший без нього — були виготовлені з вихідних порошків ZrB₂ та TiC методом РІПС при 1800°C під тиском 30 МПа протягом 5 хвилин. Обидва зразки досягли відносної густини, що перевищує 99%; однак, додавання SiC збільшило густину приблизно на 0,5%, досягнувши 99,9%. Включення SiC до системи (Zr,Ti)B₂-ZrC призвело до отримання надвисокотемпературної кераміки зі значною твердістю та модулем пружності. Прекурсор TiC повністю трансформувалася під час спікання, беручи участь у формуванні TiB₂ та ZrC шляхом хімічної реакції з матрицею ZrB₂. Завдяки дифузії атомів Ti та Zr у фази ZrB₂ та TiB₂ відповідно, у різних областях утворився твердий розчин (Zr,Ti)B₂ з різним складом. Отже, синергетичний ефект зменшення зерен та утворення твердого розчину дозволив зразку (Zr,Ti)B₂-ZrC-SiC досягти механічних властивостей, таких як модуль пружності 495 ГПа та твердість 31,2 ГПа.

Композити (Zr,Ti)C-(Ti,Zr)B₂ повної густини були отримані шляхом реакційного спікання без тиску вихідних ZrB₂ та TiC, з формуванням твердого розчину в процесі реакції у роботі [66]. У дослідженні вивчався вплив вмісту TiC та температури спікання на мікроструктуру та механічні властивості. Були виявлені видовжені пластинки (Ti,Zr)B₂, що утворилися в результаті реакції між ZrB₂ та TiC, і демонстрували змінне співвідношення лінійних розмірів сторін зі збільшенням вмісту TiC. Крім того, в системі ZrB₂-70 мол.% TiC, спеченій при 2200°C, були виявлені структури фазового розкладу з частково когерентними поверхнями розділу, що пояснюється

наявністю лінії фазової рівноваги. Високі значення твердості (27,0 ГПа), міцності на згин (533 МПа) та тріщиностійкості ($4,6 \text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$) були досягнуті в композиті ZrB_2 –70 мол.% TiC , спеченому при 2200 °С. Поєднання низької поруватості, зміцнення за рахунок формування твердого розчину та зменшення розміру зерен, що є результатом розкладу карбідної фази, а також високої густини дислокацій та концентрації деформацій на частково когерентних поверхнях розділу фаз, відіграє вирішальну роль у зміцненні. Крім того, наявність синтезованих під час спікання видовжених пластинок $(\text{Ti}, \text{Zr})\text{B}_2$ надає армуючий ефект.

У роботі [67] нові подвійні пластинчасті структури зерен зміцнених твердих розчинних композитів $(\text{Ti}, \text{Zr})\text{B}_2$ та W_2B_5 були виготовлені шляхом РІПС при 1800°С з використанням порошків $(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$ та ZrB_2 . Композити переважно склалися з твердих розчинів $(\text{Zr}, \text{Ti}, \text{W})\text{C}$ та фаз $(\text{Ti}, \text{Zr})\text{B}_2$ у формі пластин. У системі $(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$ – ZrB_2 , W сприяє анізотропному росту зерен $(\text{Ti}, \text{Zr})\text{B}_2$, тоді як Ti робить термодинамічно можливими реакції утворення W_xB_y . Коли додавання ZrB_2 перевищує 40 мол.%, W утворює з'єднання з бором типу W_xB_y , переважно утворюючи пластинчастий W_2B_5 . Композит $(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$ –50 мол.% ZrB_2 , що має подвійні пластинчасті зерна $(\text{Ti}, \text{Zr})\text{B}_2$ та W_2B_5 , продемонстрував найкращі загальні механічні властивості з твердістю 26,5 ГПа, міцністю на вигин 620 МПа та критичним значенням коефіцієнту інтенсивності напружень $6,6 \text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$, що забезпечує новий підхід до підвищення тріщиностійкості без введення металевих домішок.

У роботі [68] досліджувалося РІПС монолітної кераміки ZrB_2 із порошкових сумішей ZrH_2+2B , що пройшли обробку у лабораторному вібраційному млині, у порівнянні з трьома іншими методами спікання. Було виявлено, що РІПС є оптимальним при 1850°С, що призводить до отримання повністю щільної кераміки ZrB_2 з твердістю ~ 20 ГПа. Натомість, при 1850°С, РІПС з необробленої порошкової суміші ZrH_2+2B , ІПС з комерційного порошку ZrB_2 та ІПС з порошку ZrB_2 , подрібненого у лабораторному вібраційному млині, дали кераміку, яка була нещільною (76,7–86,7%) та

м'якшою (6,0–11,8 ГПа). Крім того, оптимально оброблена РПС кераміка ZrB_2 була піддана випробуванням на ковзання без змащення по алмазу під навантаженням 40 Н на дистанції 1000 м ковзання, що продемонструвало, що це перспективна трибокераміка, яка зазнає лише незначного трибоокислювального зношування при $10^{-8} \text{мм}^3/(\text{Н} \times \text{м})$ у вигляді незначного стирання, в якому переважає пластичність, з остаточним утворенням та частковою втратою самозмащувального захисного оксидного трибошару.

Прямий синтез та ущільнення за допомогою ПС при 1950°C протягом 20 хвилин під тиском 20 МПа високоентропійної кераміки $(\text{Hf}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ з елементних порошків призвели до отримання багатофазного продукту. Збільшення швидкості нагрівання змістило механізм реакції від поступової дифузії у твердому стані до режиму швидкого горіння, при цьому кінцевий ступінь конверсії досяг 67 мас.%. Спечений продукт демонстрував неоднорідну мікроструктуру з порами розміром 10–15 мкм, що пояснюється явищами горіння тобто і газоутворення під час реакції синтезу. Навпаки, коли процесу ПС передувала обробка порошку методом самопоширюваного високотемпературного синтезу (СВС), отримували однорідну однофазну кераміку. Використання СВС пропонує очевидні переваги завдяки швидкому отриманню порошків з добре перемішаними елементарними частинками, тим самим сильно сприяючи утворенню $(\text{Hf}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ під час наступної стадії ПС. Отриманий продукт, з густиною 92,5%, демонструє вищу стійкість до окислення порівняно з окремими боридами, отриманими тим самим методом [69].

Кераміку $B_4C-SiC-ZrB_2$ було отримано *in situ* шляхом реактивного іскрового плазмового спікання при температурі $1600-1800^\circ\text{C}$. Процес спікання проходив у дві стадії. Перша - реакція $2ZrSi_2 + 5B_4C + 3C = 4B_4C + 4SiC + 2ZrB_2$ при 1600°C з подальшою другою стадією спікання при 1800°C . Такий підхід виявився кращим за одностадійне спікання при 1800°C . Спечений композит $40B_4C-40SiC-20ZrB_2$ мав зерна мікронного розміру та відносну густину понад 97%. Його твердість за

Віккерсом, міцність на згин та тріщиностійкість досягли 28,6 ГПа, 631 МПа та $5,50 \text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$ відповідно. Механізми відхилення та розгалуження тріщин пояснюється м'якими включеннями, що призводить до збільшеної тріщиностійкості. Крім того, видовжені, пластинчасті зерна ZrB_2 сприяли зміцненню та знижували поріг перколяції для електропровідності. Отже, зразок $40\text{B}_4\text{C}-40\text{SiC}-20\text{ZrB}_2$ продемонстрував електропровідність $5,38 \times 10^4 \text{ См/м}$ завдяки малим провідним зернам ZrB_2 зі співвідношенням сторін 3:4, що є вигідним для електроерозійної обробки композитів на основі $\text{B}_4\text{C}-\text{SiC}$ [70].

Було проаналізовано вплив високоенергетичного кульового помелу (ВЕКП) та РПС на ущільнення, мікроструктуру та механічні властивості надтонких, рентгеночистих композитів ZrB_2-SiC . Для цього високоенергетично подрібнену порошкову шихту ZrC , B_4C та Si спікали за допомогою ПС з попередньою термічною обробкою або без неї. Попередню термічну обробку проводили при 1600°C без тиску для синтезу суміші нанопорошків ZrB_2-SiC перед ущільненням. Композити ZrB_2-SiC з відносною густиною 99,2% (без попередньої термічної обробки) та 98,86% (з попередньою термічною обробкою) були отримані при температурі спікання 1650°C під тиском 40 МПа. Було чітко продемонстровано позитивний вплив ВЕКП та РПС на ущільнення, мікроструктуру та механічні властивості. Цей метод пропонує новий підхід до ущільнення рентгеночистих композитів ZrB_2-SiC з надтонкою мікроструктурою, високими значеннями механічних характеристик та низькою вартістю завдяки доступності сировини та низькій температурі спікання [71].

Кераміку $(\text{PyC}-\text{C}_{\text{sf}})/\text{ZrB}_2-\text{SiC}-\text{ZrC}$ було виготовлено методом РПС при 1200°C . Зразок демонструє низьку густина з неушкодженим піролітичним вуглецевим волокном, модифікованим вуглецем $(\text{PyC}-\text{C}_{\text{sf}})$. Після трьох циклів абляції (тепловий потік = $2,38 \text{ МВт/м}^2$, $t = 120 \text{ с}$) зразки демонструють чудову стійкість до окислювальної абляції, зі швидкістю рецесії маси $3,41 \text{ г/м}^2 \times \text{с}$ та лінійною швидкістю рецесії $0,68 \text{ мкм/с}$. Однак надмірний вміст вуглецю

пошкоджує оксидний шар, утворюючи велику кількість CO_2 під час абляції. Внутрішній шар, що складається з нешкоджених агломератів RuC-C_{sf} навколо боросилікату, стає щільнішим всередині оксидного шару. Зрештою, на поверхні зразка утворюється пористий шар $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ та щільний шар $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-C}_{\text{sf}}$, які ефективно протидіють абляції [72].

1.13. Концепція та методика створення гетерофазних НВТК-систем із застосуванням реакційного гарячого пресування

Підвищення механічних параметрів, стійкості до термічного удару та абляції кераміки $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ включає кілька методів, таких як оптимізація параметрів спікання, включення шаруватої композитної структури, додавання частинок SiC різних розмірів та морфології, додавання слабких міжфазних шарів для відхилення та зменшення тріщин, використання окислювальних властивостей для герметизації та зменшення тріщин. Оптимізація параметрів спікання може покращити мікроструктуру та зменшити пористість, що призводить до підвищення міцності на вигин та термостійкості [73]. Було показано, що шаруваті композити мають кращу стійкість до термоударів порівняно з монолітними кераміками [53, 58]. Кераміка $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ з розміром частинок SiC 1,05 мкм у вихідному порошку та рівноосьовою морфологією зерен SiC має найвищу міцність на згин, тоді як вищий вміст вуглецю та менші частинки SiC знижують механічні властивості [62, 74]; електрофоретичне осадження нанодротів SiC значно покращує стійкість до окислення та термостійкості покриттів $\text{SiC-ZrB}_2\text{-ZrC}$ на вуглець/вуглецевих композитах [75]. Додавання вуглецевих сфер у композити $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ значно покращує тріщиностійкість завдяки утворенню м'яких меж розділу у вигляді вуглецевого шару на межах зерен [76]; використання вуглецевих дротів в якості армування забезпечує некрихкий режим руйнування та вищі критичні

перепади температур для руйнування при термічному ударі [77]; включення відновленого оксиду графену (BOГ) до кераміки ZrB_2-SiC допомагає підвищити тріщиностійкість [57]. Короткочасне окислення утворює захисні оксидні шари на кераміці $ZrB_2-SiC-ZrC$, покращуючи стійкість до термічного удару шляхом герметизації поверхневих дефектів та збільшення залишкової міцності [78, 79].

Ця робота зосереджена на отриманні повністю щільних композитних систем $ZrB_2-SiC-C$, виготовлених за допомогою РГП для зниження температури та тривалості обробки; з утворенням *in situ* слабких вуглецевих міжфазних шарів для відхилення та затуплення тріщин, що повинно підвищити такі механічні властивості, як тріщиностійкість та стійкість до термічного удару.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Підготовка порошкової шихти

Як вихідні матеріали для синтезу керамічних композитів в роботі використовували комерційно доступні порошки ZrC (~40 мкм, чистота 99%, Донецький реакційний завод, Україна), B₄C (~30 мкм, чистота 99%, Донецький реакційний завод, Україна), Si (~20 мкм, чистота 99%, ТОВ «Науково-виробниче підприємство «Розробка та впровадження нових матеріалів», Україна) та ZrSi₂ (~20 мкм, чистота 99,5%, Sigma-Aldrich, Велика Британія), ZrB₂ (~20 мкм, чистота 99%, ТОВ «Науково-виробниче підприємство «Розробка та впровадження нових матеріалів», Україна), SiC (~10 мкм, чистота 99%, ТОВ «Науково-виробниче підприємство «Розробка та впровадження нових матеріалів», Україна), TiC, VN, TiN (~50 мкм, чистота 99,95%, ТОВ «Науково-виробниче підприємство «Розробка та впровадження нових матеріалів», Україна) та технічного вуглецю (~50 мкм, чистота 99%, ТОВ «Урксплав», Україна).

Порошкові суміші оброблялися в планетарному млині з контейнером з оксиду цирконію, протягом 1 години при частоті обертання 600 об/хв. Співвідношення маси порошку до кульок становило 1:10, діаметр кульок — 10 мм. Намол контролювався зважуванням кульок перед розмелюванням та після завершення обробки. Розмелений порошок складався з переважної більшості субмікронних частинок з окремими зернами розміром ~5 мкм. З різними порошковими сумішами був проведений комплекс досліджень.

2.2. Режими спікання

Спікання проводилося в установці (рис. 2.1), яка складається з графітової матриці, встановленої між двома графітовими тримачами зі

спеціальними отворами, просвердленими в них, для направлення графітових пуансонів, через які застосовується осьовий тиск на матеріал заготовки, термостата для зниження втрат тепла матрицею та гідравлічної системи навантаження. Контроль висоти зразка проводився мікрометром жорстко закріпленим з верхнім пуансоном. Температура матриці вимірювалася за допомогою оптичного пірометра.

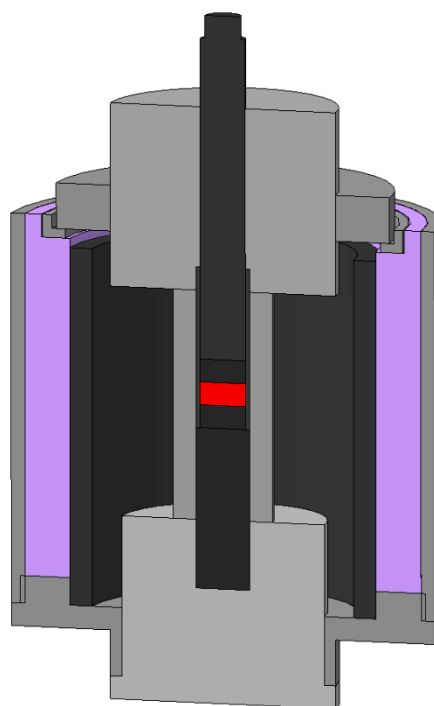


Рисунок 2.1. Розріз центральної частини установки для гарячого пресування. Червоним коліром позначено спечуваний зразок, що знаходиться в графітовій матриці (сірий колір) між двома пуансонами (чорний колір)

Гаряче пресування проводилося за температур від 1800 °С до 2100 °С і тиску 27 МПа (навантаження прикладене перед нагріванням порошку) у графітовій матриці на повітрі. Матрицю нагрівали змінним струмом (50 Гц). Стадія попереднього нагрівання тривала 15 хвилин і завершилася при 1000 °С на повітрі. Швидкість нагрівання після цього була приблизно 90 °С/хв.

2.3. Методи вимірювання густини

Густини зразків були виміряні після попередньої грубої шліфовки за допомогою порошку карбиду бору із розміром зерна 50 мкм, оскільки наявність у поверхневих шарах графіту та нітриду бору може суттєво вплинути на її значення. Вимірювання густини виконувалося методом гідростатичного зважування.

Метод ґрунтується на законі Архімеда, який стверджує, що на тіло, занурене у рідину, діє виштовхувальна сила, рівна вазі витісненої рідини. Спочатку зразок зважують у повітрі. Потім його повністю занурюють у дистильовану воду та зважують у зануреному стані, при цьому важливо забезпечити повне занурення, для цього використовується конструкція на фото. Вимірювання маси здійснювалося за допомогою вагів “Radwag AS 220/C”, що мають точність вимірювання 0.1 мг та представлені на рис. 2.2.

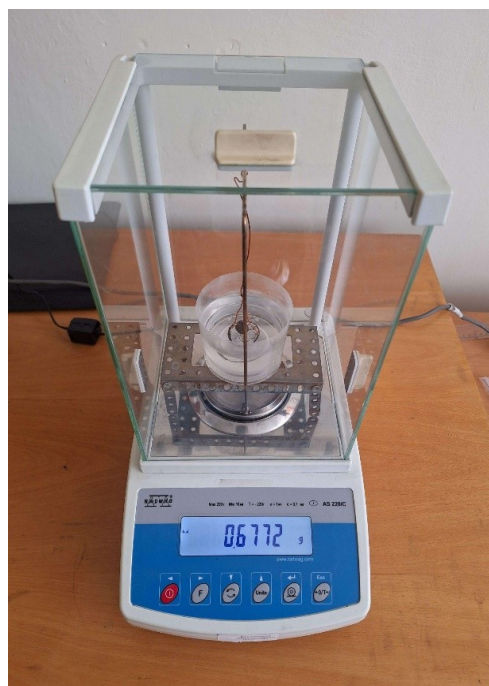


Рисунок 2.2. Установка для вимірювання густини на базі вагів “Radwag AS 220/C”

Усі виміри повторювались по 10 разів. Значення густини розраховувалось за формулою:

$$\rho = \frac{m}{m - m_{\text{води}}} \rho_{\text{води}}, \quad (2.1)$$

де m – маса зразка, $m_{\text{води}}$ - маса зразка у воді, $\rho_{\text{води}}$ - густина води.

2.4. Попередня підготовка поверхонь отриманих зразків

Ретельна поліровка зразків є необхідною для точного вимірювання твердості, тріщиностійкості та стійкості до термічного удару, оскільки для якісного вимірювання цих параметрів необхідно мати зразок з максимально дзеркальною поверхнею. Зразки полірувалися на установці, що зображена на рис. 2.3 разом з шліфувальним диском, який використовувався для грубої шліфовки зразків. Поліровка зразків відбувалася у чотири етапи. Перший етап – груба шліфовка поверхні зразка з метою позбавлення графіту та нітриду бору, які могли залишитися після пресування зразка. Абразивом виступав порошок карбід бору та алмазний порошок із розміром зерен близько 50 мкм. Після грубої шліфовки виконувалася поліровка у три етапи, на дев'яти-, трьох- та одномікронному дисках. Як абразиви використовувалися відповідні дев'яти-, трьох- та одномікронні алмазні суспензії. Під час та після полірування, якість шліфовки оцінювалася за допомогою оптичної мікроскопії. Це допомагало зрозуміти ступінь поліровки зразка та момент переходу на наступний етап поліровки.



Рисунок 2.3. Установка для поліровки Struers LaboPol-1

2.5. Вимірювання твердості

Для вимірювання твердості керамічних матеріалів використовували метод Віккерса. Він ґрунтується на втисненні в поверхню зразка алмазного індентора у формі правильної чотиригранної піраміди з кутом 136° між протилежними гранями з фіксованим навантаженням і протягом сталого часу. Після зняття навантаження вимірювали дві діагоналі відбитка оптичним мікроскопом (див. рис. 2.4), обчислювали середню діагональ d , а з неї за формулою, що приведена нижче, значення твердості Віккерса (HV)

$$HV = 1,8544 \cdot \frac{F}{d^2}, \quad (2.2)$$

де F — навантаження, d — середня довжина діагоналі відбитка. Традиційно $[HV] = \text{кгс}/\text{мм}^2$, але для порівняння з іншими даними зручно переводити у SI: $1 \text{ кгс}/\text{мм}^2 = 9,8 \text{ МПа}$.

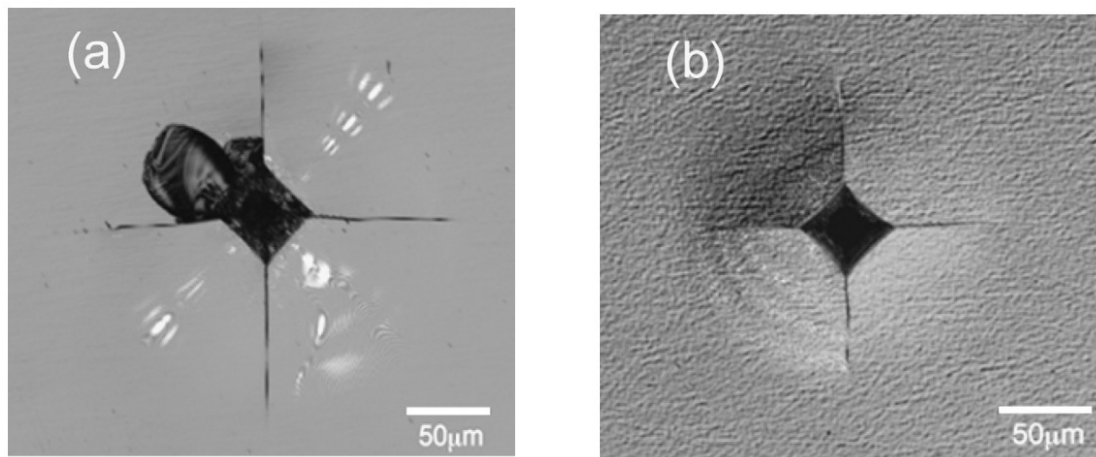


Рисунок 2.4. Відбиток пірамідки Віккерса на склі (а) та на кераміці (б) [80]

Цей метод підходить для керамік з кількох причин. Алмазний індентор забезпечує відтворену геометрію відбитка навіть для надтвердих матеріалів, а широкий діапазон навантажень дозволяє як «мікро-» (близько 0.001 кгс – 1 кгс) так і «макро-» випробування (1–30 кгс), що дає можливість як локальної картографії мікроструктури (вимірювання мікротвердості), так і отримання репрезентативного «об’ємного» значення твердості. Для керамік із дрібним зерном обирали навантаження 0.1–1.0 кгс, щоби відбиток одночасно був достатньо малим для внутрішньозернових оцінок і достатньо великим для усереднення кількох зерен у багатофазних мікроструктурах. Типовий час витримки становив 10–15 с; його важливо тримати сталим, оскільки довша витримка може посилювати локальну пластичність і змінювати розмір відбитка.

Ключем до відтворених та точних результатів є підготовка поверхні. Потрібна плоска, дзеркально відполірована поверхня без подряпин. Після полірування поверхню очищували, щоб усунути залишки паст та абразивів.

Відбитки не можна розташовувати надто близько до країв або один до одного: відстань до вільного краю має бути не менше 2.5–3 довжин діагоналі, між відбитками — не менше 3–5 довжин діагоналей, щоб не спотворювалися виміри. У зразках із помітною зернистістю навантаження підбиралося так, щоб відбиток знаходився або в межах одного зерна (для внутрішньозернової твердості), або охоплював кілька зерен і меж (для об'ємної твердості багатофазних мікроструктур).

Статистична репрезентативність забезпечувалась серією з достатньої кількості відбитків (зазвичай не менше 10–20) у різних ділянках зразка. Доцільно було будувати гістограми розподілу мікротвердості і наводити середнє значення з відхиленням, особливо коли структура неоднорідна (шари, градієнти, різні фази). Крім того, перевіряли «розмірний ефект індентора» (ISE) — залежність видимої твердості від навантаження, що часто проявляється на малих навантаженнях через шорсткість, поверхневі плівки або заокруглення вершини індентора. Проводилась коротка серія випробувань при кількох навантаженнях, щоб вибрати правильний робочий режим і коректно інтерпретувати дані.

Інтерпретація твердості Віккерса в кераміках завжди є мікроструктурно чутливою. На значення HV впливають: поруватість (зменшує твердість і підвищує розкид), розмір і форма зерен, текстура, «чистота» міжзернових границь (склоподібні прошарки, домішки), залишкові напруження, а також частка м'якших фаз (наприклад, графіт у композитах). На рис. 2.5 приведені фото відбитків пірамідки Віккерса на реальному керамічному композиті. Дрібнозерниста, ущільнена, взаємно перекриваюча мікроструктура з низькою поруватістю давала вищі й стабільніші значення мікротвердості. Підвищені значення твердості після реакційного гарячого пресування часто пов'язані саме з такими покращеннями структури. Навпаки, збільшення частки «змащувальних» або м'яких фаз (графіт, скло) знижувало HV.

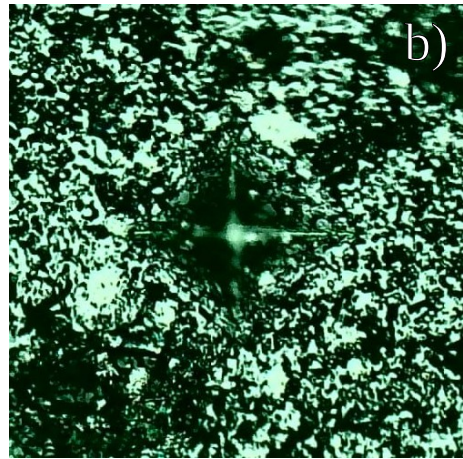
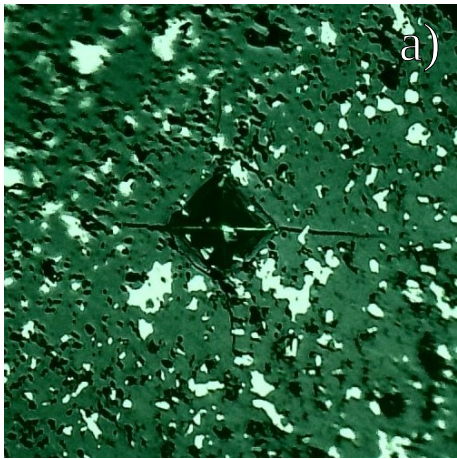


Рисунок 2.5. Фото відбитків пірамідки Віккерса на реальному керамічному композиті: а) - відбиток пірамідки Віккерса на шарі композиту $2\text{TiB}_2+2,6\text{C}+3\text{B}_4\text{C}$ б) - відбиток пірамідки Віккерса на шарі композиту $2\text{TiB}_2+2,6\text{C}+4\text{TiC}$

2.6. Вимірювання тріщиностійкості

Індентаційний метод оцінювання тріщиностійкості (indentation fracture toughness - IFT) забезпечує швидку локальну оцінку тріщиностійкості K_{IC} , крихких матеріалів шляхом аналізу тріщин, що виходять із кутів відбитка вимірювання твердості, найчастіше сформованого пірамідою Віккерса, і є особливо корисним для порівняльних якісних оцінок і просторової картографії поверхні зразка там, де стандартизовані випробування з тріщиностійкості є непрактичними на наявному масштабі. Гострий алмазний індентор втискали у відполіровану кераміку під відомим навантаженням F , що обиралося таким чином, щоб забезпечити появу тріщин. Тип тріщин навколо відбитка залежав від матеріалу та режиму навантаження: у більш крихких кераміках за достатнього навантаження зазвичай формувалися медіанні/радіальні тріщини (типу “half-penny”), тоді як неглибокі кутові тріщини Пальмквіста частіше виникали у більш пластичних мікроструктурах

чи за нижчих навантажень. Для наочності обидва типи тріщин приведені на рис. 2.6.

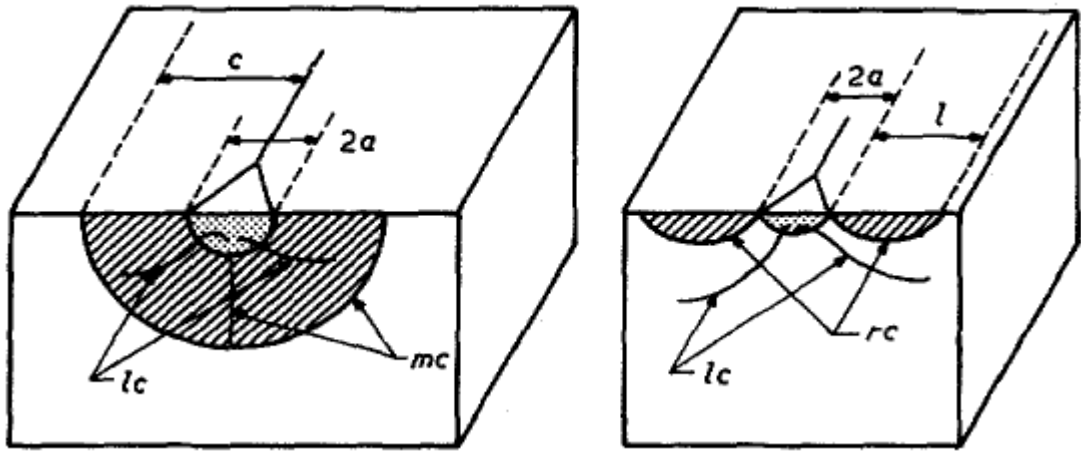


Рисунок 2.6. Медіанна тріщина (зліва) та тріщина Палмквіста (справа) [81].

Розрізнення цих систем тріщин було принциповим, оскільки застосовувалися різні розрахункові співвідношення та калібрувальні константи: як описує Нііхара у своїй роботі [81], для добре сформованих медіанно-радіальних тріщин залежність K_{1c} від модуля пружності E , твердості H_V і вимірної радіальною довжиною тріщини c (від центра відбитка до вершини тріщини) має вигляд:

$$\left(\frac{K_{1c} \phi}{H_V a^2} \right) \left(\frac{H_V}{E \phi} \right)^{\frac{2}{5}} = 0,129 \cdot \left(\frac{c}{a} \right)^{\frac{-3}{2}}, \quad (2.3)$$

тоді як для тріщин Пальмквіста слід застосовувати альтернативні залежності, що використовують поверхневу довжину тріщини l від кута відбитка та враховують іншу геометрію тріщини і напружений стан у процесі її формування:

$$\left(\frac{K_{1C} \phi}{H_V a^{\frac{1}{2}}} \right) \left(\frac{H_V}{E \phi} \right)^{\frac{2}{5}} = 0,035 \cdot \left(\frac{l}{a} \right)^{\frac{-1}{2}}. \quad (2.4)$$

Оскільки метод індентування віддзеркалює локальні властивості в складному напружено-деформованому стані, значення тріщиностійкості визначеної індентаційним методом є за своєю природою наближеними та залежними від методики, тоді як стандартизовані випробування (наприклад, балка з бічним надрізом, SENB) визначають об'ємну тріщиностійкість за контрольованих полів інтенсивності напружень. Отже, SENB зазвичай віддають перевагу для отримання абсолютних значень, тоді як індентація добре підходить для скринінгу, оцінки та картографії мікроструктурних варіацій тріщиностійкості між фазами, у градієнтах чи за різних умов обробки.

Надійне вимірювання тріщиностійкості індентаційним методом забезпечувалось рівною, відполірованою, вільною від пошкоджень поверхнею, щоб мінімізувати вплив від шліфування чи шорсткості, що можуть спотворювати або ускладнювати визначення довжин тріщин. Після індентування з контрольованим часом витримки вимірювалась довжина тріщини за допомогою мікроскопа, а модуль пружності E брався з незалежних вимірювань на тому самому складі. Часові інтервали були однаковими для підвищення відтворюваності. Статистична надійність забезпечувалась розміщенням відбитків щонайменше на відстані кількох довжин діагоналі один від одного та від країв і повторенням вимірювань у багатьох точках (типово ≥ 10 відбитків). Приклад відбитків твердоміра з сіткою тріщин приведено на рис. 2.7.

Інтерпретація K_{1C} , потребувала даних з навантаження, часу витримки, ідентифікованої системи тріщин (з підтвердженням, наприклад співвідношенням c/a або зображеннями), використані рівняння та константи, а також розрахунок середньої K_{1C} з похибкою разом із E і H_V та методами їх

отримання. Тріщиностійкість, вимагає уваги до кількох джерел похибок. Помилкова ідентифікація системи тріщин (медіанно-радіальні проти Пальмквіста) є поширеним джерелом промахів в області; коли значення s/a є двозначними. Підвищення точності досягають перевіркою глибини/форми тріщини (наприклад, поперечним зрізом) або підвищенням навантаження для формування чітких радіальних тріщин. Мікроструктура може спотворювати напружене поле поблизу відбитка: механізми підвищення тріщиностійкості (відхилення траєкторії тріщини), сильні залишкові напруження, великі зерна та поруватість можуть спричиняти нетипові форми тріщин, сколювання або довші тріщини, що знижують видимий K_{IC} . Методичні відмінності між дослідженнями (геометрія індентора, навантаження, витримка, процедури вимірювання) також сприяють розбіжностям у звітних значеннях тріщиностійкості, що підкреслює потребу однозначно специфікувати умови випробувань і метод зведення даних і, коли це можливо, надавати перевагу SENB чи еквівалентним методам для абсолютних визначень, використовуючи IGT для відносних порівнянь і картографії залежності «мікроструктура–властивість».

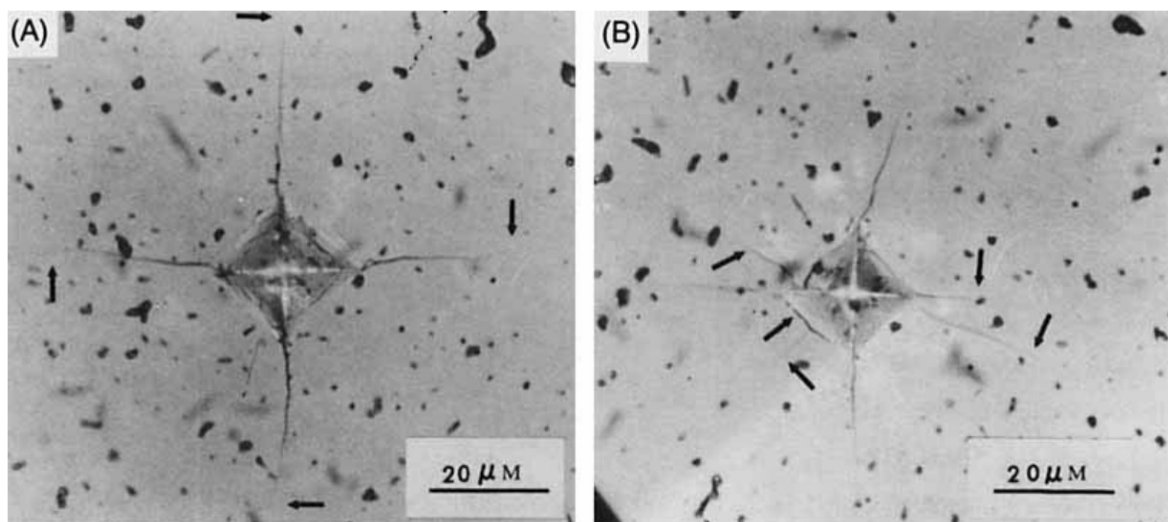


Рисунок 2.7. Відбитки твердоміра Віккерса з сіткою тріщин (тріщини виділені стрілками) [82].

Підсумовуючи, індентаційний метод визначення тріщиностійкості використовував тріщини, створені відбитком індентора Віккерса, для оцінювання K_{IC} за залежностями, відкаліброваними для відповідної геометрії тріщини, передусім рівнянням для медіанно-радіальних тріщин та альтернативними формулами для тріщин Пальмквіста, коли домінували неглибокі кутові тріщини. За умови виконання на полірованій поверхні з контрольованим навантаженням і середовищем, з достатньою статистикою та прозорим поданням E , H , системи тріщин і розрахункових формул, індентаційний метод визначення тріщиностійкості є потужним і ефективним інструментом для скринінгу та просторового розрізнення варіацій тріщиностійкості у крихких кераміках, за умови знання його обмежень порівняно зі стандартизованими випробуваннями з тріщиностійкості.

2.7. Вимірювання стійкості до термоудару методом гарування відбитків

Вимірювання стійкості до термоудару методом гарування відбитків ґрунтується на реєстрації приросту лінійного розміру радіальних тріщин, що виходять із кутів відбитка Віккерса та використовуються для вимірювання тріщиностійкості, після циклу нагрівання-охолодження. Попередньо зразки полірували для усунення дефектів поверхні, які могли негативно впливати на оцінку тріщин. На підготовленій поверхні наносили серію відбитків алмазним індентором Віккерса за фіксованого навантаження та витримки, дотримуючись рекомендацій для вимірювання твердості/тріщиностійкості, щоб уникнути взаємного впливу полів напружень. Після індентування вимірювали початкові довжини радіальних тріщин c_0 (від центра відбитка до вершини тріщини) за допомогою мікроскопії.

Далі зразки піддавали контрольованим термічним ударам: нагрівали до задалегідь заданих температурних рівнів (наприклад, 120, 220, 320, 420, 520, 620, 720 °C) з витримкою для встановлення термічної рівноваги в об'ємі зразка, після чого гартували у воді нижчої температури. Після кожного гартування повторно фіксували довжини тих самих тріщин і обчислювали відносний приріст як відсоток до початкового значення: $\Delta c \% = \frac{(c_i - c_0)}{c_0} \cdot 100 \%$,

Залежність $\Delta c \%$ від температури нагрівання (або від різниці температур ΔT між нагрівом і охолоджувальним середовищем) слугувала кількісною мірою відповіді матеріалу: чим менший приріст або вища критична ΔT , за якої починається суттєве видовження тріщин, тим вища стійкість до термоудару. Для порівняння матеріалів/станів обробки зручно використовувати критичну різницю температур ΔT_c , за якої $\Delta c \%$ перевищує обраний поріг (наприклад, 400%), або інтегральні показники, що враховують площу під кривою $\Delta c \%(\Delta T)$ до заданої максимальної ΔT .

Щоб підвищити достовірність, на кожному рівні різниці температур аналізували щонайменше 10 відбитків, враховуючи середнє значення та похибки, а відбитки розміщували на відстані від країв зразка. Важливо було мінімізувати вплив оксидації, тому що через неї можливе «заростання» тріщин оксидною плівкою. Необхідно контролювати, що утворювані тріщини є саме медіанно-радіальними (наприклад, за співвідношенням c/a), оскільки поверхневе сколювання чи відхилення траєкторії тріщини мікроструктурними неоднорідностями можуть спотворювати інтерпретацію.

Метод «гартування відбитків» є точним, відтворюваним і малодеструктивним підходом для картографії поведінки керамік під час термоудару на локальних масштабах. Він прямо відображає накопичення термічних напружень через приріст тріщин, придатний для порівняльної оцінки різних складів, мікроструктур і режимів обробки, за умови дотримання стандартизованої процедури нанесення/зчитування відбитків,

контрольованих циклів гартування і статистично обґрунтованого опрацювання даних.

2.8. Рентгеноструктурний аналіз

Рентгеноструктурний аналіз був обраний як основний метод прямого неруйнівного контролю фазового складу та структурного стану розроблених керамічних матеріалів. Вибір методу зумовлений його високою чутливістю до змін кристалічної структури сполук, а також можливістю кількісного оцінювання параметрів субструктури. В основі методу лежить явище дифракції рентгенівського випромінювання на тривимірній періодичній ґратці кристалу. Оскільки довжина хвилі рентгенівських променів є сумірною з міжатомними відстанями в кристалічних ґратках, кристал розглядається як природна тривимірна дифракційна ґратка. Процес дифракції описується фундаментальним рівнянням Вульфа — Брегга:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (2.5)$$

де λ — довжина хвилі, d — відстань між атомними площинами, θ — кут між падаючим променем і площиною кристалу, n — порядок дифракційного максимуму.

Для дослідження структури керамік рентгенівська дифрактометрія базується на аналізі трьох ключових параметрів дифракції. Положення дифракційних максимумів (кут 2θ) використовується для прецизійного визначення параметрів елементарної комірки. Інтенсивність відбиттів слугує основою для проведення кількісного фазового аналізу, відносна інтенсивність піків дозволяє визначити масову частку кожної фази в композиті. Аналіз розширення дифракційних піків дозволяє розмежувати внесок дисперсності структури (розмір областей когерентного розсіювання) та мікронапружень

гратки.

Реєстрація дифрактограм для зразків полікристалічної природи, зокрема порошкових матеріалів або спеціальних шліфів, здійснювалося на базі автоматизованої рентгенівської установки ДРОН-3М. У процесі роботи використовувалось мідне фільтроване випромінювання (анодна напруга 30 кВ, сила струму 20 мА, вхідні щілини 2 і 4 мм, щілина на детекторі 0,1 мм) у дискретному режимі вимірювання. Параметри сканування, такі як крок (від $0,010^\circ$ до $0,050^\circ$) та тривалість експозиції в кожній точці (від 2 до 20 с), обиралися відповідно до хімічних особливостей досліджуваної речовини та конкретних цілей, при цьому кутовий діапазон запису охоплював інтервал від 8° до 150° . Безпосередньо під час експозиції кювета з матеріалом була закріплена вертикально і постійно оберталася у власній площині для забезпечення статистичної достовірності результатів.

Первинна інтерпретація отриманого масиву дифракційних даних, що передбачає обчислення положення центру ваги піку $K_{\alpha 1}$ та його інтегральної інтенсивності, проводилася за методологією повнопрофільного аналізу. Для виконання цих завдань застосовувався спеціалізований програмний комплекс, основний обчислювальний модуль якого було розроблено фахівцями Печарським В.К., Завалієм П.Ю. та Аксельрудом Л.Г. Алгоритм роботи цієї програми базується на математичній інтерполяції експериментальних максимумів за допомогою теоретичних кривих, де як головна апроксимуюча функція виступає Лоренціан. Такий підхід дозволяє прецизійно визначати координати центрів ваги піків, їхні напівширини та показники інтегральної інтенсивності. Завдяки застосуванню коректних математичних методів при обробці фрагментів експериментального профілю забезпечувалася висока точність результатів: похибка у визначенні положення центрів ваги становила від $\pm 0,001^\circ$ до $\pm 0,005^\circ$, а відносне відхилення для інтегральних інтенсивностей утримується в межах $\pm(5-15\%)$.

Проведення рентгенівського фазового аналізу кожного досліджуваного зразка базувалося на застосуванні спеціалізованого програмного комплексу,

що використовує розширену базу еталонних дифрактограм, сформовану на основі літературних відомостей про структуру неорганічних та інтерметалічних сполук, міжнародної бази PDF-2, а також власного реєстру даних про вперше синтезовані речовини. У процесі ідентифікації фаз реалізувалася можливість графічного та аналітичного порівняння експериментальних профілів із еталонами, причому періоди кристалічної ґратки кожної складової уточнювалися методом найменших квадратів із одночасним аналітичним врахуванням похибки юстування поверхні зразка, що забезпечило високу точність результатів із відносною похибкою не більше 0,03%.

Підсумковий розрахунок сумарної огинаючої кривої всіх дифракційних максимумів здійснювався на основі інтегральних інтенсивностей еталонів, уточнених кутових положень піків для обраного випромінювання та експериментально встановлених напівширин, причому для математичного опису профілю $K_{\alpha 1}$ та $K_{\alpha 2}$ компонентів окремих відбиттів застосовувалася апроксимація за розподілом Лоренца:

$$y = I(hkl) \frac{1}{ds(1 + ds \cdot x^2)^2}, \quad (2.6)$$

де $I(hkl)$ – інтегральна інтенсивність відбиття hkl ; ds – напівширина відповідного відбиття зразку; x, y — поточні координати графічного образу.

Застосування розрахованих значень інтенсивності для еталонних дифракційних відбиттів дозволило реалізувати процедуру послідовного графічного та аналітичного «віднімання» піків кожної ідентифікованої фази із загальної експериментальної картини зразка, що у підсумку дало можливість отримати так званий спектр-залишок. Основним критерієм коректності проведеного фазового аналізу вважалося досягнення такого стану спектра-залишку, за якого інтенсивність будь-яких залишкових піків у межах статистичної похибки фактично зливалася з рівнем фонового шуму.

Завдяки поєднанню програмного забезпечення із власною базою даних структурних параметрів інтерметалідів та неорганічних сполук стало можливим моделювання еталонних дифрактограм. Використання таких високоточних еталонних моделей забезпечило високу достовірність якісного фазового аналізу для найрізноманітніших типів полікристалічних речовин.

Визначення параметрів елементарної комірки для сполук здійснювалося з використанням методів машинного індексування дифракційних спектрів полікристалічних речовин. В основі цієї процедури лежать спеціалізовані алгоритми, які дозволяють встановити математичну відповідність між експериментально отриманими значеннями зворотних квадратів міжплощинних відстаней ($1/d^2$) та кристалографічними індексами Міллера (hkl), що ідентифікують відповідні атомні площини. Зазначені обчислювальні операції базуються на класичному методі Іто та інтегровані у функціонал відповідних програмних комплексів, що забезпечує високу достовірність визначення кристалографічних характеристик досліджуваних фаз.

2.9. Скануюча електронна мікроскопія

Скануюча електронної мікроскопії (SEM) ґрунтується на принципах квантової механіки та електронної оптики, що дозволяє подолати дифракційну межу класичної оптичної мікроскопії. Формування зображення в системі SEM відбувається шляхом сканування поверхні об'єкта сфокусованим електронним зондом, який генерується термоемісійним джерелом або катодом з польовою емісією. Взаємодія первинного пучка електронів поверхневою структурою зразка призводить до виникнення складного спектра сигналів, кожен з яких несе специфічну інформацію про фізико-хімічні властивості досліджуваного об'єкта.

Ключовим аспектом методології є аналіз об'єму взаємодії — просторової зони під поверхнею зразка, у якій відбувається розсіювання електронів. Реєстрація вторинних електронів (SE), що виникають внаслідок непружного розсіювання у приповерхневому шарі завтовшки до 10 нм, забезпечує високу топографічну контрастність та дозволяє візуалізувати морфологію поверхні з нанометровою роздільною здатністю. Водночас детектування пружно відбитих зворотно-розсіяних електронів (BSE) дозволяє ідентифікувати фазову неоднорідність матеріалу, оскільки інтенсивність їхньої емісії корелює із середнім атомним номером (Z) елементів, що входять до складу зразка.

Аналітичний етап дослідження вимагає оптимізації параметрів сканування, зокрема прискорюючої напруги (E_{acc}) та робочої відстані (WD). Вибір напруги визначається необхідною роздільною здатністю. Для проведення енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу (EDX) доцільним є використання вищих значень енергії пучка для іонізації внутрішніх електронних оболонок атомів, що дозволяє отримати дані про елементний склад у конкретних точках або у вигляді карт розподілу елементів по поверхні.

Застосування СЕМ забезпечує комплексний підхід до вивчення об'єктів, дозволяючи поєднувати візуальну морфологічну характеристику з кількісним фазовим та хімічним аналізом. Це робить метод незамінним інструментом для верифікації теоретичних моделей та підтвердження ефективності технологічних процесів у матеріалознавстві, біології та нанотехнологіях.

2.10. Вимірювання теплоємності квазістаціонарним методом

Для характеристикації теплотранспортних властивостей досліджуваних керамік в роботі було використано квазістаціонарний метод. Принцип методу полягає в наступному: досліджуваний зразок фіксувався між поверхнями джерела тепла та радіатора. Тепловий потік проходив крізь

зразок до радіатора з відомою теплоємністю. При цьому реєструвалася різниця температур ΔT між протилежними гранями зразка. Під час вимірювання температура радіатора зростала, що дозволяло кількісно визначити обсяг тепла, переданого через зразок.

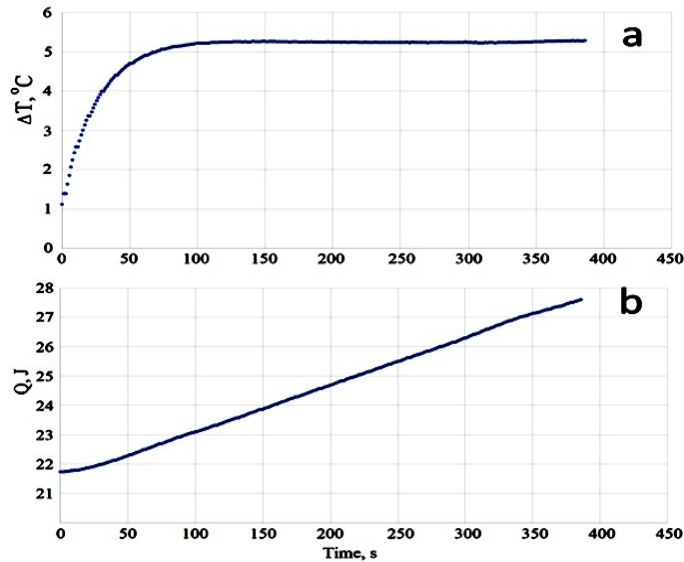


Рисунок 2.8. Часові залежності різниці температур між гранями зразка з нержавіючої сталі (а) та кількості тепла, що передалося через зразок (b), у квазістаціонарному режимі.

На відміну від стаціонарних методів, температура самого зразка також підвищується. Проте, коли тепловий потік крізь матеріал зрівнюється з потоком від нагрівача, досягається стабільна різниця температур між джерелом та радіатором. У цей момент коефіцієнт теплопровідності k розраховується на основі кількості тепла Q , переданого через зразок за час t , за формулою:

$$k = \frac{Qh}{tS\Delta T}, \quad (2.7)$$

де: h — товщина зразка; S — площа поперечного перерізу; ΔT — різниця температур між гранями зразка. Теплові втрати радіатора під час вимірювань

враховувалися на основі експериментально отриманої залежності швидкості охолодження радіатора відносно відмінності його температури від температури навколишнього середовища. Контакт між джерелом тепла/зразком та радіатором/зразком покращується за допомогою термоінтерфейсного матеріалу для мінімізації контактної термічної опору. Останній оцінюється в межах процедури калібрування та враховується під час розрахунку теплопровідності досліджуваних матеріалів

РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ IN-SITU РЕАКЦІЙ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ КЕРАМІК НА ОСНОВІ ZrB_2 -SiC З ВУГЛЕЦЕВИМИ ВКЛЮЧЕННЯМИ

Композити на основі ультрависокотемпературної кераміки системи ZrB_2 -SiC-C розглядаються як перспективні матеріали для вузлів теплового захисту та конструкцій, що працюють в екстремальних умовах. Під час безреакційного гарячого пресування введений вуглець ускладнює ущільнення через утворення міжзернових плівок і газових включень, що пригнічують ріст шийок та сприяють збереженню пор. У реакційно гарячепресованих зразках основне ущільнення відбувається на етапі нагрівання, а спостережуване розшарування при $T > 1600$ °C зумовлене наявністю рідкого кремнію, що вводиться як елемент сировинної суміші, а не фактом присутності графіту. Мета даного етапу роботи – порівняти реакційний і безреакційний методи синтезу керамік ZrB_2 -SiC-C та з'ясувати вплив вмісту й способу формування вуглецевих включень на кінетику спікання, мікроструктуру, твердість, тріщиностійкість, стійкість до термошоку і теплопровідність композитів.

3.1. Вплив вмісту вуглецю на кінетику безреакційного спікання керамік системи ZrB_2 -SiC-C

Задля дослідження кінетики процесу та особливостей формування структури під час безреакційного спікання керамічних композитів системи ZrB_2 -SiC-C у даній роботі було отримано серію зразків із різним вмістом карбиду кремнію та графіту. Для кожного з одержаних зразків була визначена густина, значення якої становило приблизно 101% від теоретично розрахованої. Такий результат зумовлений додатковим надходженням оксиду

цирконію у шихту внаслідок намолу матеріалу зі стінок стакану та кульок планетарного млина, в якому здійснювалася підготовка порошку. Вміст фазових компонентів у композитах змінюється в межах від близько 11% до 45% для карбїду кремнію та від приблизно 1% до 21% для графіту. Теоретичні та експериментальні значення густини зразків збільшуються зі підвищенням вмісту ZrB_2 у складі. Детальний компонентний склад, а також теоретичні та експериментально виміряні значення густини відповідних композитів подано в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1. Компонентний вміст безреакційних зразків та їх густина

Зразок #	Компонентний вміст, ат. %			Компонентний вміст, об.%			ρ , г/см ³	ρ_{th} , г/см ³
	ZrB ₂	SiC	Графіт	ZrB ₂	SiC	Графіт		
NR_1	54,1	45,0	0,9	53,9	45,3	0,8	4,80	4,75
NR_2	59,4	29,7	10,9	60	30,3	9,7	4,90	4,84
NR_3	65,9	11,0	23,1	67,7	11,4	20,9	4,98	4,94

Під час спікання порошкових сумішей усадку досліджуваних компактів визначали за методикою, наведеною в розділі 2.2. Відповідні криві кінетики спікання подано на рисунку 3.1. Видно, що процес відбувався поступово, без чітко виражених максимумів швидкості усадки чи ділянок плато. Ущільнення всіх зразків протікало рівномірно впродовж усього періоду нагрівання та ізотермічної витримки.

Водночас при підвищенні вмісту графіту в порошковій шихті відзначалося ускладнення процесу гарячого пресування (ГП), що простежується на рис. 3.1 (крива NR_1 відповідає вмісту графіту близько 1%, криві NR_2 та NR_3 – приблизно 10% і 21% відповідно). Така поведінка зумовлена сукупністю чинників, пов'язаних із механізмами ГП, а також хімічними та фізичними властивостями вуглецю. Зокрема, до них належать утворення вуглецевих плівок на межах зерен, виділення газоподібних

продуктів та формування закритої пористості на завершальних стадіях спікання.

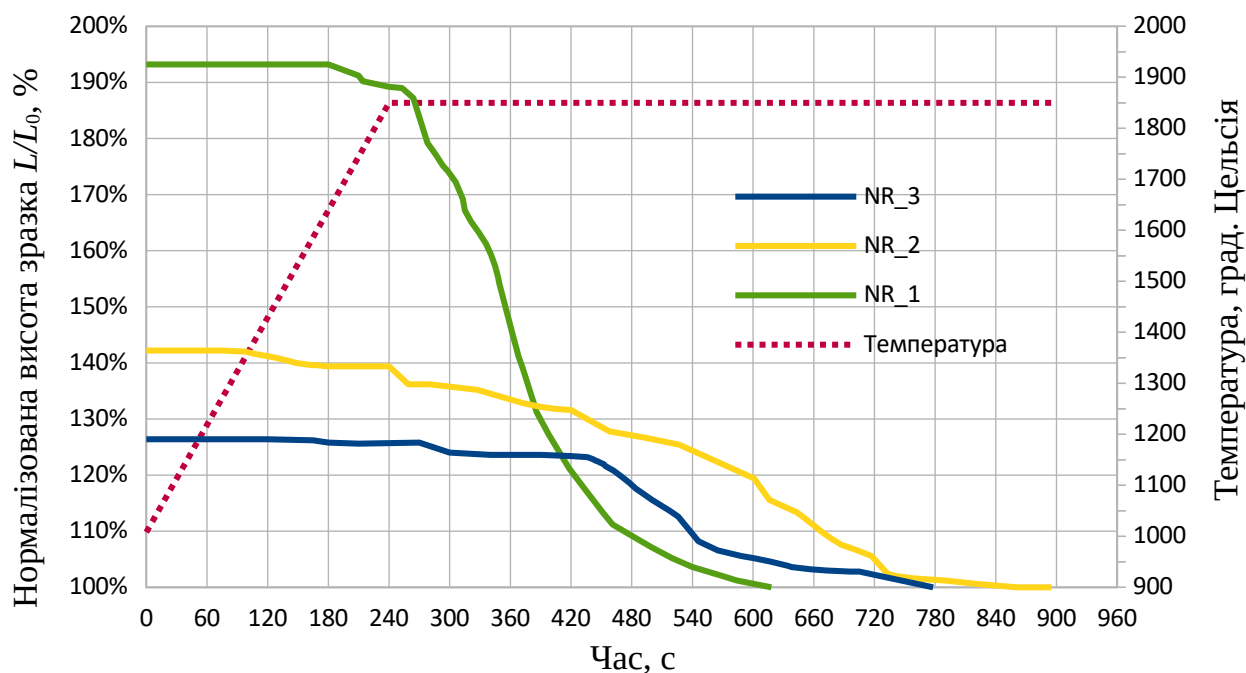


Рисунок 3.1. Графіки кінетики спікання зразків NR_1, NR_2, NR_3

За даними скануючої електронної мікроскопії (рис. 3.2), за наявності вуглецю під час спікання він локалізується переважно у вигляді тонких плівок або дрібних частинок на межах зерен. Такий інтергранулярний вуглець являє собою природний графіт, що формується в зонах контакту між зернами керамічної матриці (рис. 3.2 с). Природний графіт, у свою чергу, складається переважно з фази α -графіту та приблизно 5–15 об.% β -графіту. Унаслідок цього хімічне й механічне «зварювання» контактів під дією тиску та температури відбувається менш ефективно, ніж у безвуглецевих системах, що пригнічує ріст шийок і процес ущільнення (рис. 3.2 b, d). Додатково, під дією прикладеного тиску введений графіт орієнтується переважно в одній площині (рис. 3.2 a), що сприяє його розшаруванню. Таким чином, наявність слабкої вуглецевої фази може виступати зародком руйнування та призводити до зниження кінцевих механічних характеристик матеріалу.

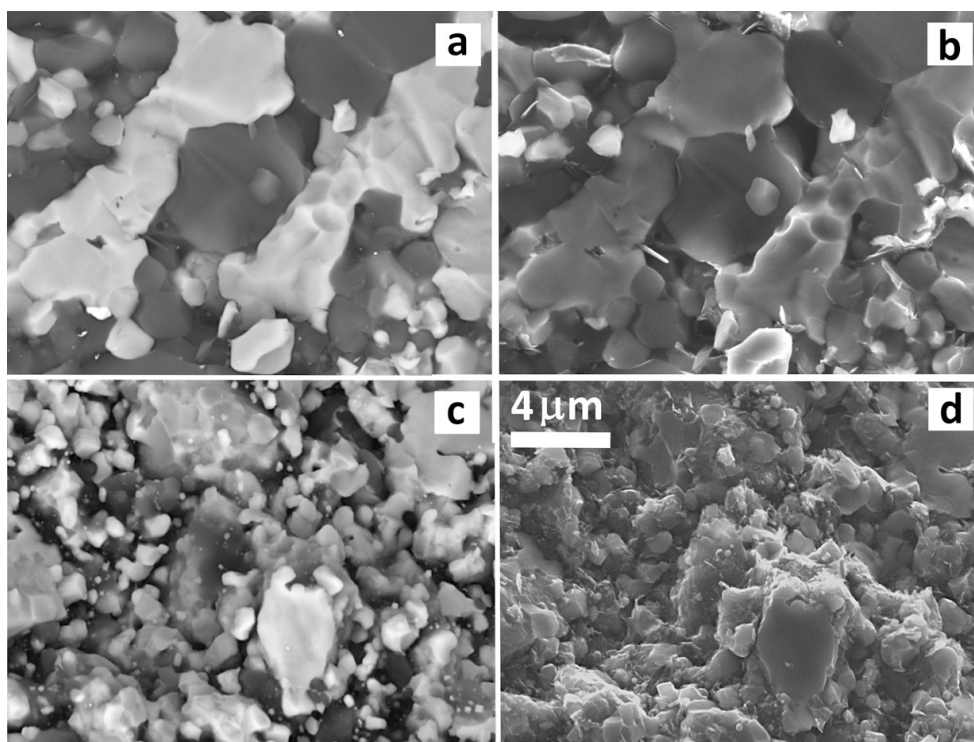


Рисунок 3.2. Поверхні розломів зразків NR_1 (a, b) та NR_3 (c, d) у зворотно-розсіюваних (a, c) та вторинних (b, d) електронах. Світліші зерна на зображеннях (a, c) – це ZrB₂, темніші – SiC, а найтемніші ділянки – це графіт.

Можна припустити, що вуглець вступає у взаємодію з оксидними плівками на поверхні частинок (зокрема B₂O₃, ZrO₂, SiO₂) та відновлює їх до твердих або летких продуктів. Перебіг цих реакцій супроводжується утворенням CO₂, який під час нагрівання формує локальні газові включення. За умови недостатньої тривалості витримки або прикладеного тиску виділені газу можуть спричинити зародження й збереження замкнених пор усередині об'єму матеріалу, причому такі пори складно усунути лише за рахунок підвищення тиску, оскільки газ слабо стискується й перешкоджає зближенню зерен. Таким чином, замість очікуваного видалення пор і стимулювання росту «шийок» між зернами, прикладений тиск діє в умовах додаткового газового навантаження, індукованого присутністю вуглецю, що фактично протидіє ущільненню на критичній стадії гарячого пресування. Водночас вуглець, який бере участь у цих відновних реакціях, не змінює сумарний хімічний склад отриманого композитного матеріалу

У разі безреакційного ГП визначальне значення мають тривалість

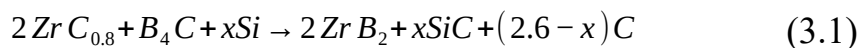
витримки за високої температури та здатність зовнішнього тиску забезпечити виведення газів і замикання пор. Якщо вуглець у процесі нагрівання генерує газоподібні продукти або формує на границях непроникині плівки, то навіть значний прикладений тиск не завжди здатен ефективно усунути ці бар'єри. Відповідно, процес ГП виявляється менш результативним і потребує підвищених температур та/або більшої тривалості обробки. Це, у свою чергу, знижує доцільність використання вуглецевих наноструктур, оскільки наноструктуровані вуглецевмісні фази (карбонові нанотрубки, терморозширений графіт, графенові нанопластики) зазнають деградації під час тривалих високотемпературних циклів; отже, ГП з тривалою ізотермічною витримкою призводить до їх руйнування.

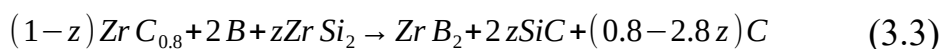
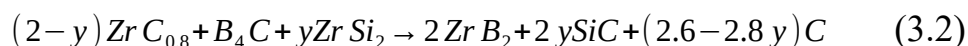
3.2. In-situ формування вуглецевих включень під час реакційного гарячого пресування керамік на основі ZrB_2 -SiC

3.2.1. Фізичне обґрунтування вибору прекурсорів для реакційного гарячого пресування

Для дослідження кінетики процесу та специфіки структуроутворення під час реакційного гарячого пресування керамічних композитів системи ZrB_2 -SiC-C у даній роботі було отримано три серії зразків (R1, R2, R3) із різним вмістом карбіду кремнію та графіту, синтезованих на основі різних хімічних реакцій і наборів прекурсорів.

З огляду на те, що порошки карбідів перехідних металів (MeC) зазвичай містять близько 20% вуглецевих вакансій [37, 83], вихідні шихти для серій зразків R1, R2 та R3 були сформовані на основі таких стехіометричних хімічних реакцій:





Групи зразків були спечені методом реакційного гарячого пресування з використанням режимів, аналогічних до тих, що застосовувались для контрольних зразків, описаних вище. Густина отриманих зразків становила ~100% від теоретичної для серії R1; ~102% для серії R2; ~104% для серії R3. Густини більші за 100% від теоретичної пояснюються тим самим явищем намолу, що і в контрольній серії зразків. Для серії R1 (реакція 3.1) вміст графіту варіювався від ~1% до ~28%; для серії R2 (реакція 3.2) — від 0% до ~28%; від 0% до 19% у R3 (реакція 3.3). Повний склад шихти, значення густин та компонентний вміст кожного зразка наведено в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2. Компонентний вміст реакційних зразків, їх прекурсорів та їх густина

Зразок #	Компонентний вміст прекурсорів, ат. %			Компонентний вміст зразка, об. %			ρ , г/см ³	ρ_{th} , г/см ³
	ZrC	B ₄ C	Si	ZrB ₂	SiC	Графіт		
R1_1	32,5	45,0	22,5	53,9	45,3	0,8	4,71	4,75
R1_2	35,6	49,5	14,9	60	30,3	9,7	4,82	4,84
R1_3	37,5	52,1	10,4	63,6	21,4	15	4,86	4,89
R1_4	39,6	54,9	5,5	67,7	11,4	20,9	4,95	4,94
R1_5	41,9	58,1	0	72,3	0	27,7	5,03	5,01
	ZrC	B ₄ C	ZrSi ₂					
R2_1	19,9	51,5	28,6	61,5	38,5	0	4,93	4,98
R2_2	31	54,9	14,1	66,9	19,3	13,8	5,29	4,99
R2_3	41,9	58,1	0	72,3	0	27,7	5,03	5,01
	ZrC	B	ZrSi ₂					
R3_1	31	48,3	20,7	72,2	27,8	0	5,26	5,28
R3_2	40,9	54,6	4,5	75,6	17	7,4	5,55	5,31
R3_3	47,4	52,6	0	81	0	19	5,64	5,24

Як оптичні, так і електронно-мікроскопічні дослідження (див. рис. 3.3) демонструють наявність двох макроскопічних областей з різкою, добре окресленою межею поділу в усіх зразках, синтезованих за реакцією (3.1). Світліша зона охоплює темнішу, повністю ізолюючи її від зовнішньої поверхні зразка. Відстань від цієї межі до поверхні співвідноситься з геометрією поверхні: вона розміщена ближче до плоских ділянок і далі від країв. Такий розподіл вказує, що розшарування пов'язане з процесом, який зароджується на поверхні зразка й поступово просувається вглиб спеченого матеріалу.

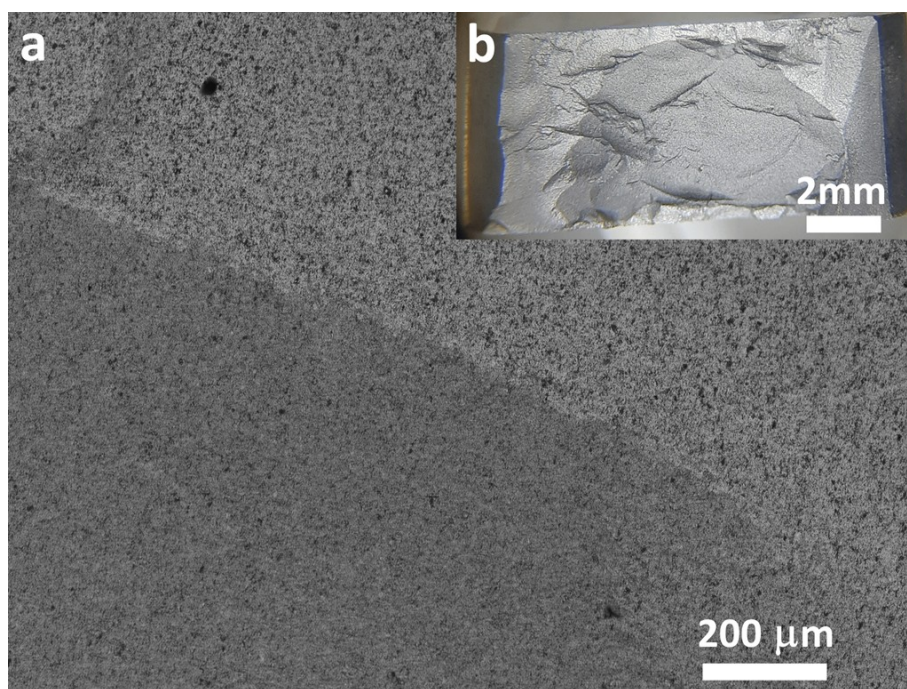


Рисунок 3.3. Зображення поверхні розлому зразка R1_2, отримані за допомогою а) скануючої електронної мікроскопії (в режимі зворотного розсіювання) та б) оптичної мікроскопії.

Варто підкреслити, що поява розшарування фіксувалася лише після досягнення температури близько 1600 °C. У зразку R1_5, який не містить атомів Si, жодних ознак розшарування виявлено не було. Це вказує на визначальну роль кремнію в перебігу процесу розшарування.

Присутність кремнію у вихідній порошковій суміші є ключовою ознакою для розшарування в реакційно пресованих композитах. Залишки кремнію з температурою плавлення 1414 °С знаходяться в рідкій формі під час стадії спікання, коли відбувається розшарування. Щоб перевірити, чи може наявність рідкої фази бути причиною розшарування, ми ввели кремній за допомогою $ZrSi_2$. Фаза з температурою плавлення 1790 °С не повинна плавитися, доки не завершиться реакція (3.2). При параметрах гарячого пресування, подібних до параметрів серії R1, жоден зі зразків серії R2 або R3 не показав ніяких ознак розшарування.

3.2.2. Порівняльний аналіз процесів реакційного та безреакційного синтезу керамік ZrB_2 -SiC-C

З метою окреслити переваги й обмеження реакційного та безреакційного маршрутів синтезу керамік системи ZrB_2 -SiC-C було виконано порівняльний аналіз цих підходів. Він полягає у вивченні особливостей кінетики спікання та процесів структуроутворення в керамічних матеріалах, одержаних методом гарячого пресування та реакційного гарячого пресування, на основі серій зразків NR і R1, R2, R3.

Кінетика спікання зразків, отриманих методом реакційного гарячого пресування, істотно відрізняється від зразків, синтезованих безреакційним шляхом. Основне ущільнення матеріалу відбувається ще до досягнення температури ізотермічної витримки. Під час дослідження кінетики спікання однакових за складом матеріалів, отриманих методом гарячого пресування та реакційного гарячого пресування, було виявлено закономірності, що пов'язані зі складом вихідного порошку.

З графіків а)-d) на рисунку 3.4 простежується залежність різниці відносної зміни висоти зразка під час спікання від вмісту вуглецю у порошок заготовки.

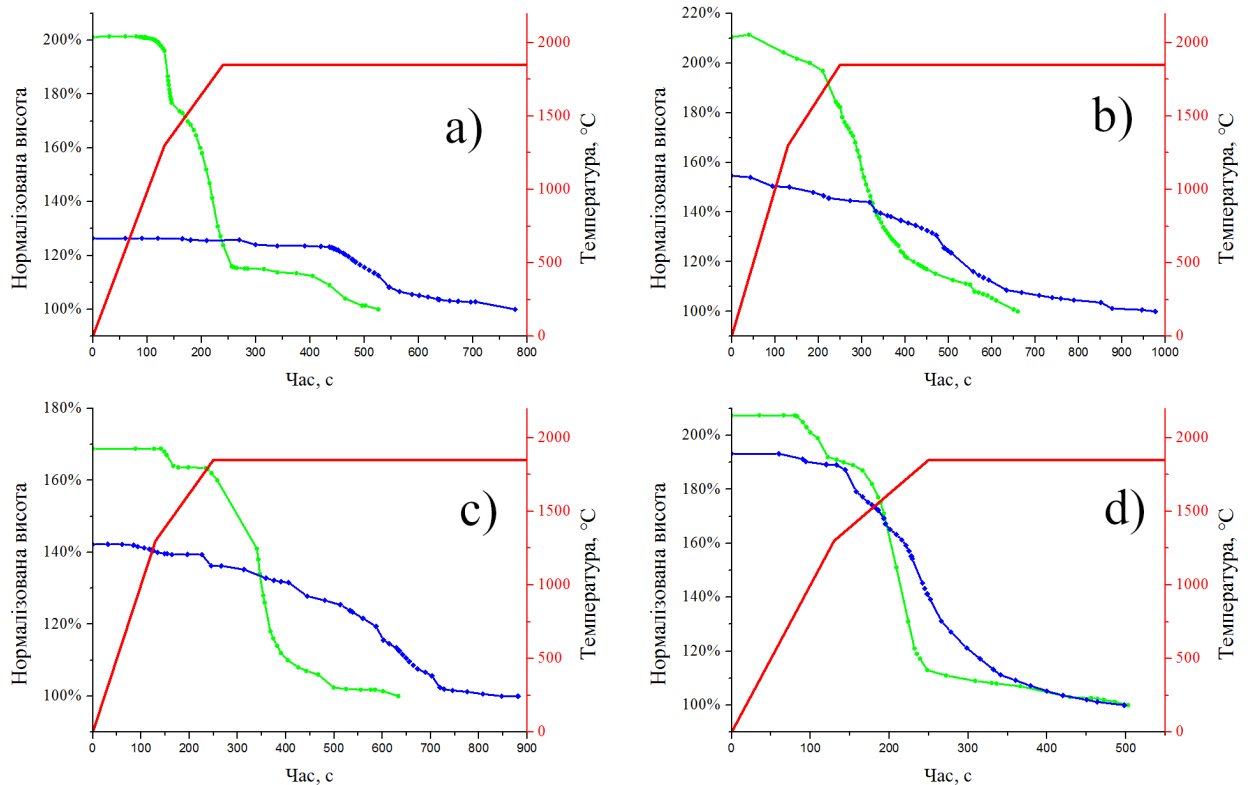


Рисунок 3.4. Графіки кінетики усадки безреакційних (серія NR, криві синього кольору) та реакційних (серія R1, криві зеленого кольору) зразків з а) — 1 об.%; б) — 10 об.%; в) — 15 об.%; г) — 21 об.% графіту.

Наявна залежність різниці зміни відносної висоти зразка в процесі спікання від вмісту вуглецю у порошок заготовки. Із зростанням вмісту графіту в кінцевому компонентному складі зразка величина усадки під час ГП зменшується, тоді як у разі РГП подібна закономірність не спостерігається. Для наочнішої демонстрації цієї залежності різницю відносної зміни висоти зразка від вмісту вуглецю подано у вигляді стовпчастої діаграми (рис. 3.5).

Отже, зі збільшенням вмісту вуглецевих фаз у вихідному порошок усадка під час спікання є ефективнішою для реакційного методу, за якого вуглець генерується безпосередньо в процесі пресування, порівняно з конвенційним методом гарячого пресування, де вуглецеві фази вводяться до складу вихідного порошок.

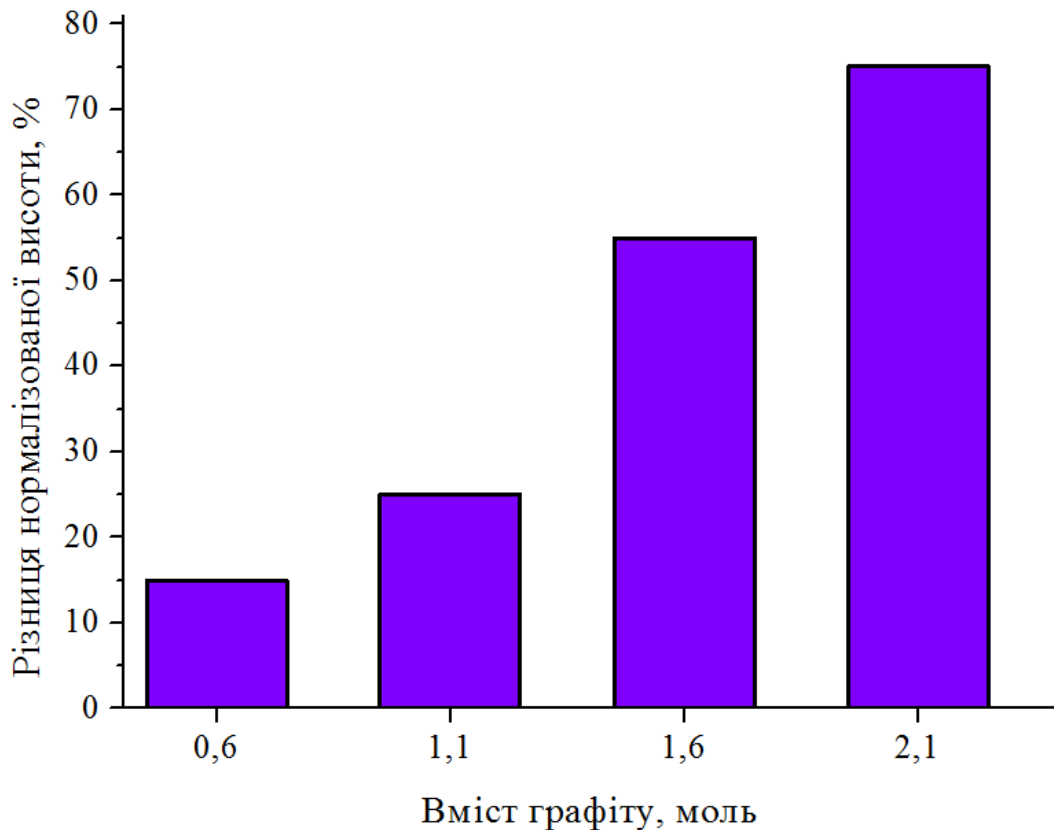


Рисунок 3.5. Різниця значень усадки реакційних та безреакційних зразків у вигляді гістограми

Як було показано в роботі [37], ущільнення порошкової суміші ZrC-B₄C - Si під час гарячого пресування відбувається у три основні стадії. Перша стадія (I), що забезпечує близько 30% загальної усадки зразка, відбувається під час його нагрівання між 1000 °C та 1300 °C, при цьому вміст фази-прекурсора зменшується приблизно на 50% та з'являються продукти реакції (3.1) (ZrB₂ та SiC).

Ця стадія була пояснена, як така, що викликана рухливістю порошку, індукованою реакцією. Усадка припиняється приблизно при 1300 °C, а висота зразка не змінюється до 1550 °C (див. рис. 3.6). Під час цієї стадії, яка називається плато (II), реакція (3.1) завершується приблизно на 90%. Це означає, що вміст фази-прекурсора тепер становить 10% від початкової.

Як видно з рисунка 3.7, де представлено структуру матеріалу до початку першого етапу (рис. 3.7, a) та в кінці другого етапу (рис. 3.7, b), реакція (3.1) призводить до значного зменшення середнього розміру зерна, причому

більшість зерен після другого етапу значно менші за 0,5 мкм. Третій етап (III) розпочинався при 1600 °С, при цьому усадка відбувалася ще швидше, ніж на першому етапі, і тривав до 1850 °С та двох хвилин при цій температурі. У роботі [37] було зроблене припущення, що швидка усадка на цьому етапі виникла внаслідок пластичної деформації нової фази. Усадка також полегшена швидким зростанням наноструктурованих ядер, залишками розплавленого кремнію та завершенням реакції (3.1).

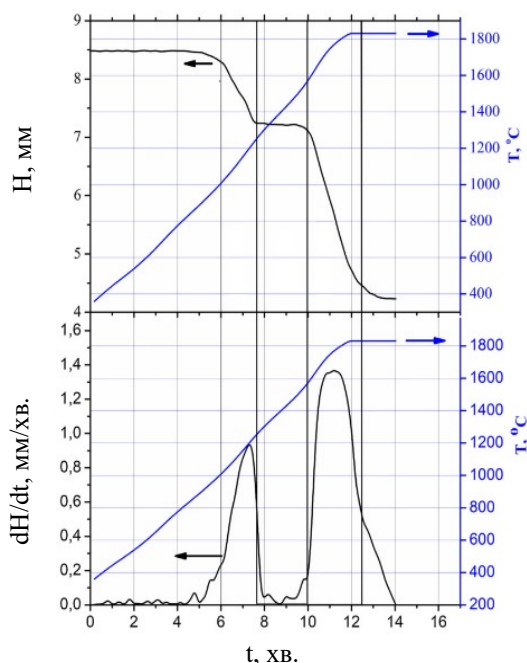


Рисунок. 3.6. Процес усадки порошкової суміші ZrC-B₄C-Si [37]

Реакційне спікання забезпечує формування нових твердих фаз уже на низькотемпературній стадії, що ініціює першу хвилю ущільнення значно раніше, ніж у неактивних сумішах. У разі, коли вуглець генерується безпосередньо в ході реакції, він локалізується на поверхнях новоутворених продуктів, формуючи дрібнодисперсні, добре зв'язані включення або тонкі плівки з різною орієнтацією та характерною мікроструктурою. Такі *in situ* сформовані вуглецеві фази характеризуються кращим міжфазним контактом і зниженим міжфазним термічним опором (аналогічно до випадків реакційно синтезованого графіту/графену), ніж випадково введений крупнодисперсний

графіт; відповідно, вони в меншій мірі перешкоджають тепловому й масопереносу під час гарячого пресування.

У реакційних системах склад підбирається таким чином, що газу, що утворюється при відновленні оксидів чи окисленні вуглецю в атмосферному повітрі, часто виникають на ранніх температурах під час реакції і можуть бути виведені під час низькотемпературних стадій або взагалі не виникають в умовах реакційного гарячого пресування та реакційного іскрового плазмового спікання. Це запобігає накопиченню газу під час основної ізотерми гарячого пресування, і тому утворення закритих пор у критичну стадію ущільнення зменшене порівняно з ситуацією, коли великі зерна вуглецю просто додають до порошкової суміші.

Реакційні способи спікання зазвичай дають можливість скоротити ізотермічну витримку при високій температурі або знизити температуру спікання, оскільки утворення бажаних фаз і ущільнення відбуваються швидко за рахунок екзотермічності реакцій і підвищеної реакційності дрібних продуктів. Нетривала витримка зменшує час для агломерації вуглецю, для графітизації, або для утворення товстих міжзернових вуглецевих плівок. Реакційні способи з короткими циклами дозволяють зберегти вуглецеві нанофази, якщо їх вводять як включення, бо їх менше піддають тривалому впливу високих температур. Збережені нанофази можуть потім виконувати функцію підвищення міцності та витривалості матеріалу (зв'язування та відхилення тріщин, армування композиту) без того, щоб одночасно блокувати ущільнення.

Таким чином, значна частина процесів, які за умов конвенційного гарячого пресування відбуваються лише за тривалого нагрівання вуглецевих включень або зумовлені їхніми хімічними та фізичними властивостями, під час реакційного гарячого пресування взагалі не реалізуються або істотно спрощуються.

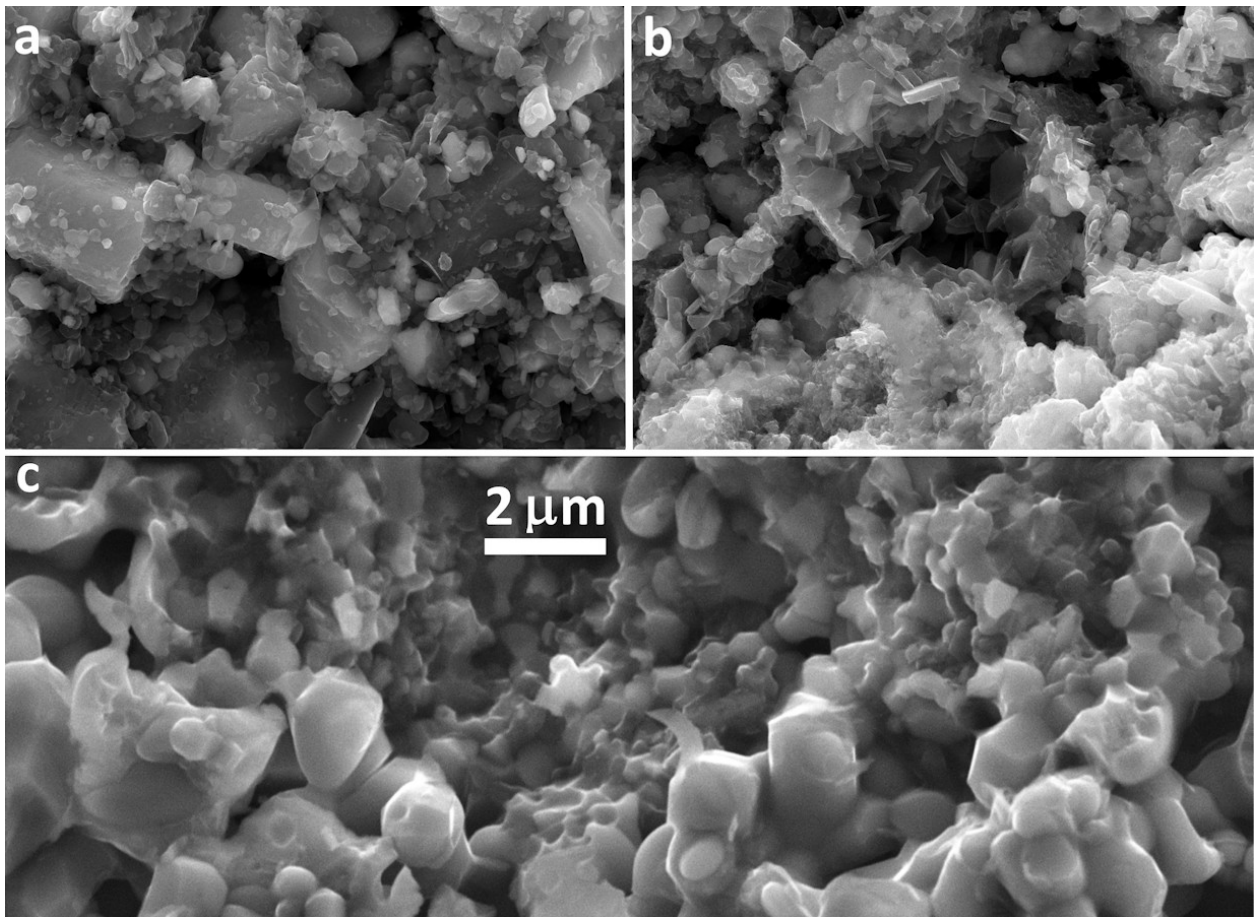


Рисунок 3.7. Зображення СЕМ складу R1_1 після гарячого пресування при 900 °С (а), 1550 °С (b) та 1850 °С, з внутрішньою областю зразка, показаною зверху (с).

3.3. Механічні характеристики керамік на основі твердофазних сполук ZrB_2 та SiC з вуглецевими включеннями

3.3.1. Вплив вуглецевих включень на мікротвердість керамік $ZrB_2-SiC-C$

З метою оцінювання експлуатаційних характеристик отриманих матеріалів було досліджено механічні властивості синтезованих композитів, зокрема визначено мікротвердість за методикою, наведеною в розділі 2.5. Твердість за Віккерсом отриманих композитів монотонно знижується зі зростанням вмісту графіту (див. табл. 3.3 та рис. 3.8). Це узгоджується з результатами роботи [84] для матриці TiB_2-TiC та [85] для матриці TiB_2-SiC .

Слід відзначити, що твердість зразків, виготовлених конвенційним гарячим пресуванням і таких, що містять понад 10 об.% м'якої фази, на 15–20 % нижча порівняно зі зразками серій R1, R2 та R3. Подібні закономірності для вуглецевих включень різної природи (зокрема, графіту та графену) наведено в [85]. Запропоноване в цій роботі пояснення ґрунтується на тому, що дрібнодисперсні м'які включення менш суттєво впливають на твердість композиту, оскільки менші зерна зазнають інтенсивної пластичної деформації вже за менших абсолютних деформацій, що в підсумку призводить до деформаційного зміцнення цих зерен та меншого зниження твердості композита.

Якщо м'які включення перебувають у матриці зі значно більшою твердістю, таку матрицю можна вважати непроникною. Деформація матеріалу відбувається за рахунок зародження нових дислокацій і руху вже наявних. Відомо також, що зі зростанням концентрації дислокацій зростає і енергія, необхідна для утворення нових та переміщення існуючих дислокацій, що, у свою чергу, призводить до підвищення твердості матеріалу:

$$HV \sim \eta_{dislocation} \quad (3.4)$$

де $\eta_{dislocation}$ – концентрація дислокацій.

Таблиця 3.3. Дані твердості для зразків

Зразок #	<i>d</i> , мкм	HV, ГПа	Зразок #	<i>d</i> , мкм	H _v , ГПа
R1_1	1,4	20,5±1,5	R2_3	1,5	9±0,5
R1_2	1,3	16,3±1,4	R3_1	1,2	20,1±1
R1_3	1,2	14,1±1	R3_2	1,7	18,8±1
R1_4	1,3	11,8±1	R3_3	1,5	13,3±0,5
R1_5	1,5	9±0,5	NR_1	3,2	19±1
R2_1	1,5	19,3±0,7	NR_2	2,4	14,4±0,7
R2_2	1,5	17,1±0,7	NR_3	1,6	9,1±0,5

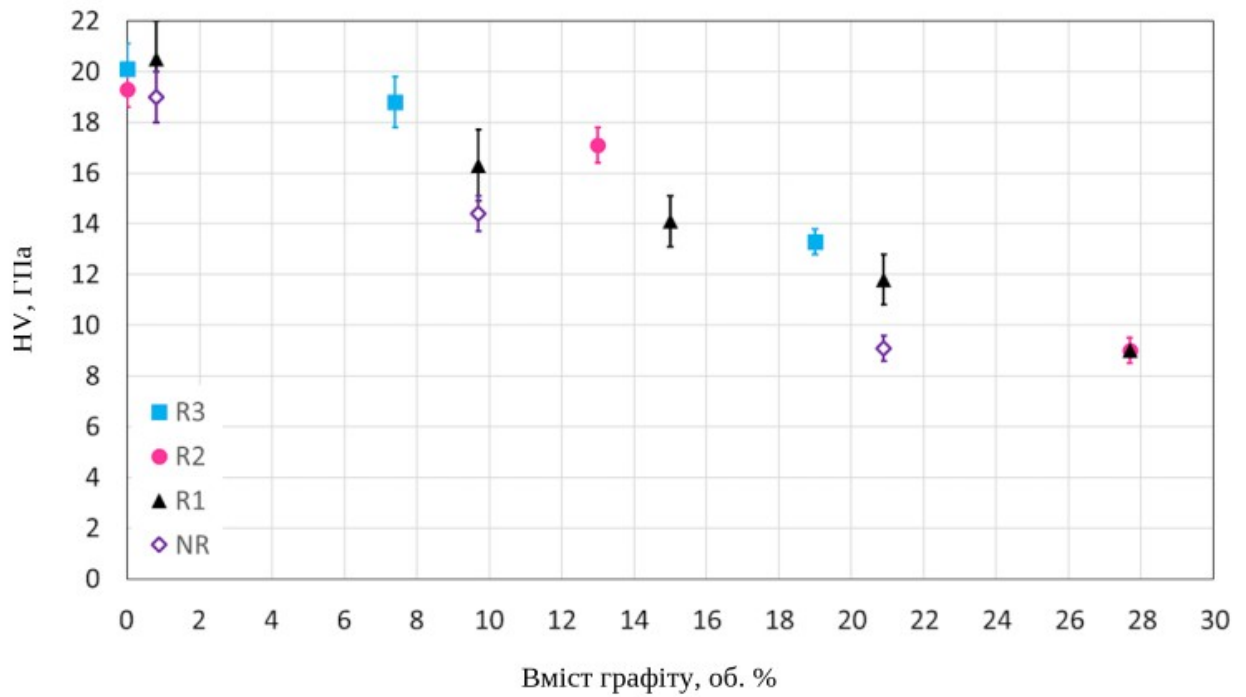


Рисунок 3.8. Твердість композитів серій NR, R1, R2, R3 за Віккерсом

Отже, під час деформації зерен графіту, вкраплених у матрицю з істотно вищою твердістю, реалізується ситуація, за якої дислокації практично не можуть переходити з м'якого включення до твердої матриці. Унаслідок цього локальна відносна деформація в області м'якого включення зростає й переходить у режим інтенсивної пластичної деформації. Напружений стан матеріалу за цих умов описується законом Холломона [86]:

$$\sigma = K \varepsilon^n, \quad (3.5)$$

де K – коефіцієнт, що залежить від матеріалу, ε – істинна деформація, n – індекс зміцнення деформацією, що залежить від матеріалу.

При інтенсивній пластичній деформації, маємо наступний вираз для істинної деформації [86]:

$$d\varepsilon = \frac{dl}{l}, \quad (3.6)$$

де l – лінійні розміри зерна. Вирішуємо це диференціальне рівняння, інтегруючи за зміною лінійних розмірів (3.8).

$$\varepsilon = \int_{l_0}^{l_0+\Delta l} \frac{dl}{l} = \ln \left(1 + \frac{\Delta l}{l_0} \right), \quad (3.7)$$

де l_0 – початкова довжина зерна під час деформації, Δl – різниця довжини зерна.

Підставимо (3.7) у (3.5), тоді закон Холломона приймає вигляд:

$$\sigma = K \left(\ln \left(1 + \frac{\Delta l}{l_0} \right) \right)^n \quad (3.8)$$

Знаючи, що твердість прямо пропорційна напруженню в матеріалі, отримаємо залежність для твердості:

$$HV = K^* \left(\ln \left(1 + \frac{\Delta l}{l_0} \right) \right)^n, \quad (3.9)$$

де, K^* - константа, що залежить від матеріалу. Для більшості матеріалів n лежить у діапазоні $0 \div 1$; Δl - залежить від лінійних розмірів індентора.

За правилом суміші твердість композиту приблизно дорівнює:

$$HV_{composite} = HV_{matrix} \chi_{matrix} + HV_{inclusion} \chi_{inclusion} \quad (3.10)$$

Переозначимо Δl , як Δd ; переозначимо l_0 , як d та підставимо (3.9) у (3.10), отримаємо:

$$HV_{composite} = HV_{matrix} \chi_{matrix} + K^* \left(\ln \left(1 + \frac{\Delta d}{d} \right) \right)^n \chi_{inclusion} \quad (3.11)$$

Чим менші розміри зерна м'яких включень тим легше для них досягнути інтенсивної пластичної деформації, і тим більша їх твердість під навантаженням. Таким чином, навіть включення з низькою твердістю при звичайних умовах, не впливають настільки негативно на твердість всього композиту, як такі саме макровключення.

Також за наявності різних розмірів зерна включення можна грубо оцінити індекс зміцнення деформацією для матеріалу включення. Отримавши фактичну твердість композиту, за правилом суміші або з експериментальних даних отримуємо твердість матриці та отримуємо твердість графітового включення:

$$\frac{HV_{composite} - HV_{matrix} \chi_{matrix}}{\chi_{inclusion}} = K^* \left(\ln \left(1 + \frac{\Delta d}{d} \right) \right)^n \quad (3.12)$$

Апроксимуючи функцію залежності твердості від розміру зерна, можемо отримати значення коефіцієнтів K^* , n .

З апроксимації експериментальних даних (див. рис. 3.9), графітові зерна у складі композиту мають наступні коефіцієнти $K^*=60\pm 8$ ГПа; $n=0,98\pm 0,09$. Індекс зміцнення деформацією лежить в межах $0 < n < 1$. У той час, як значення, близькі до 0 характерні для еластичних матеріалів, значення n близькі до 1 вказують на механізм крихкого руйнування.

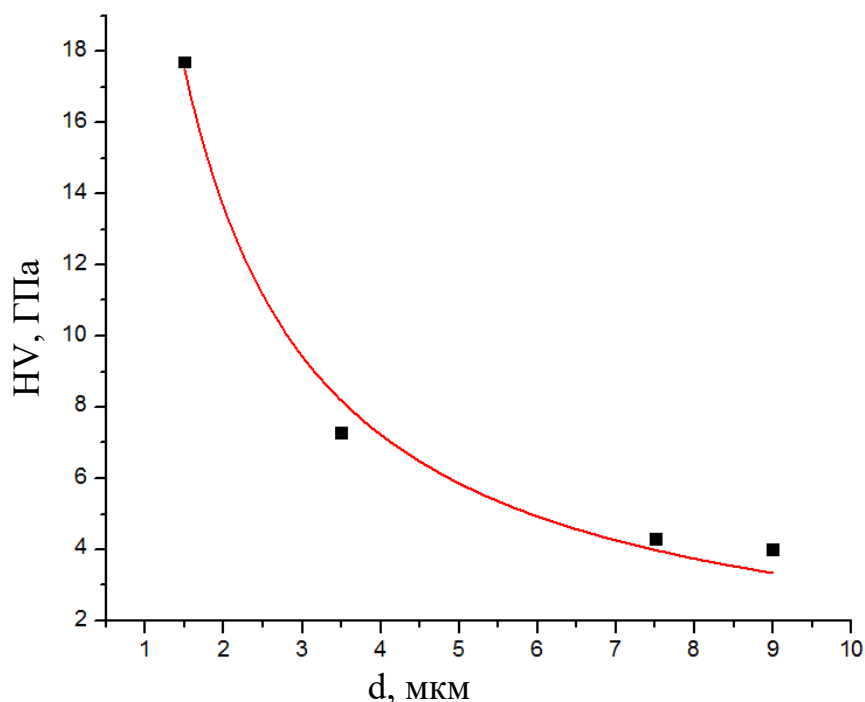


Рисунок 3.9. Експериментальні дані залежності твердості композиту від розміру зерна графітового включення та апроксимація функції теоретичної залежності твердості від розміру зерна

3.3.2. Тріщиностійкість композитних керамік на основі ZrB_2 -SiC та вуглецю

Для оцінки механічних властивостей та придатності матеріалу до використання в запропонованих галузях застосування тріщиностійкість синтезованих композитів було визначено за методикою, наведеною в розділі 2.6.

Тріщиностійкість більшості виготовлених зразків (див. таблицю 3.4, рис. 3.10) коливається від 3,7 до 4,3 МПа \times м^{1/2}, причому єдине значне збільшення спостерігається для реакційно пресованої серії після 20 об.% м'якої фази. Останнє добре узгоджується з концепцією позитивного впливу м'якої фази на тріщиностійкість крихкої матриці через затуплення вершини тріщини; однак, це кількісно відрізняється від висновків [87], які свідчать про збільшення тріщиностійкості при 1–10 об.% м'якої фази.

Таблиця 3.4. Дані тріщиностійкості для зразків

Зразок #	d, μm	K_{IC} , $\text{МПа}\times\text{м}^{1/2}$	Зразок #	d, μm	K_{IC} , $\text{МПа}\times\text{м}^{1/2}$
R1_1	1,4	4,3±0,4	R2_3	1,5	5,4±0,5
R1_2	1,3	4±0,4	R3_1	1,2	2,8±0,5
R1_3	1,2	4±0,4	R3_2	1,7	3,8±0,4
R1_4	1,3	4,7±0,5	R3_3	1,5	3,7±0,4
R1_5	1,5	5,4±0,5	NR_1	3,2	3,7±0,4
R2_1	1,5	4,4±0,4	NR_2	2,4	3,7±0,4
R2_2	1,5	3,7±0,5	NR_3	1,6	3,7±0,4

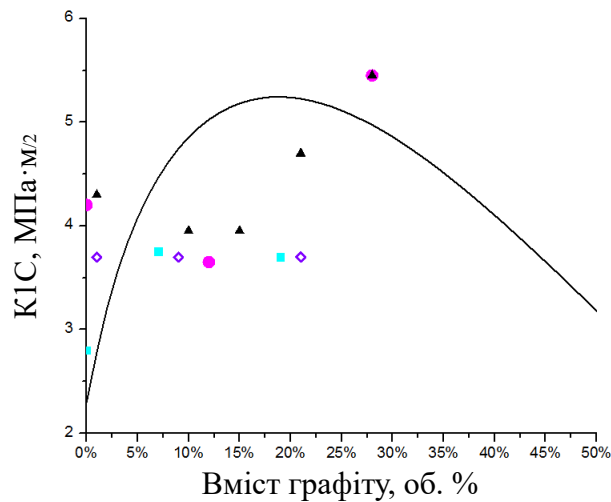


Рисунок 3.10. Залежність тріщиностійкості від концентрації включень у відповідності до запропонованої теоретичної моделі [84], експериментальні значення тріщиностійкості зразків різних серій нанесені на графік: фіолетовий — NR; чорний — R1; розовий — R2; блакитний — R3.

Як і описано в статті, фронт тріщини, рухаючись в матеріалі, сповільнюється, коли зустрічається з м'якими включеннями у твердій матриці матеріалу, які ефективно можна вважати порами, заповненими м'яким включенням. Таким чином, фронт тріщини, до цього рівний, починає вигинатися (див. рис. 3.11), доки це більш енергетично ефективно, ніж проходження через м'яке включення. Коли ж фронт тріщини проходить по

радіусу сферичного м'якого включення, вигин фронту тріщини зменшується. Ці почергові події продовжуються, поки фронт не пройде включення, або не зупиниться. Ця залежність описується критерієм (3.14), (3.15)

$$\frac{1}{R_1} > \frac{2(1 - h \frac{\cos\theta}{\sin\varphi})}{2R_1 \sin^2\theta + \frac{\cos\theta}{\sin\varphi} (L \cos\varphi - 2R_p \cos^2\varphi)} \quad (3.14)$$

$$h = \frac{9(1 + 2\sin\theta)r_0}{R_p(1 + 2r_0/R_p)^2}, \quad (3.15)$$

де, R_1 - вигин фронту тріщини, L - відстань між центрами включень, θ - кут, на який спирається R_1 , φ - кут між прямою L та радіус-вектором з центру включення до точки, де фронт тріщини знаходиться на поверхні включення в даний момент, R_p - радіус включення, r_0 - радіус вістря тріщини.

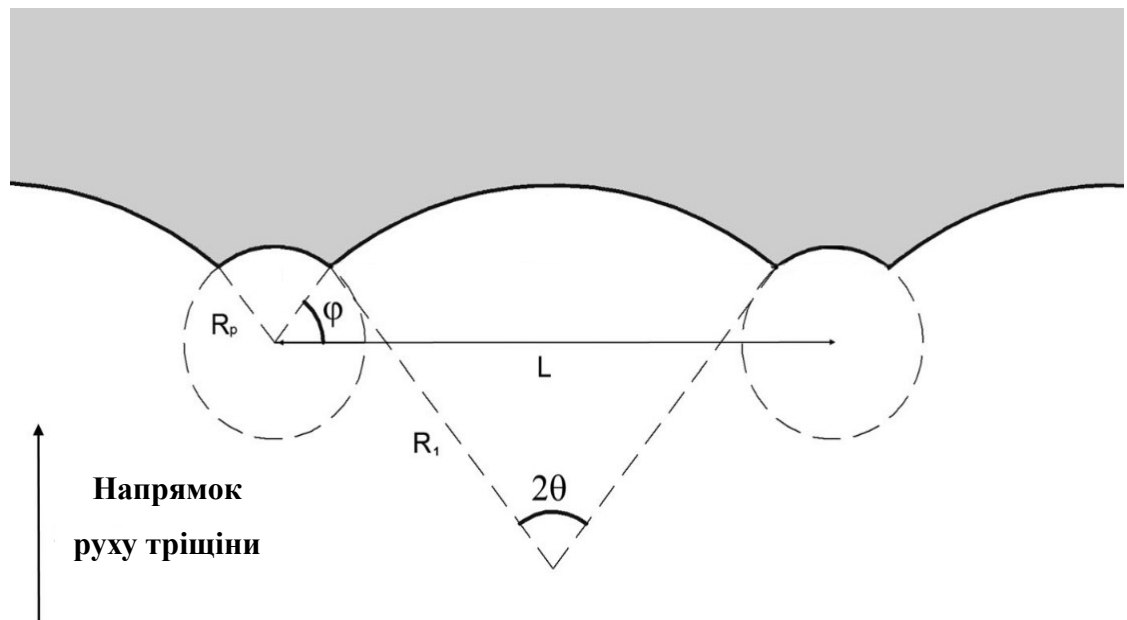


Рисунок 3.11. Візуалізація руху фронту тріщини на м'яких сферичних включеннях [84].

Фронт тріщини рухається або огинаючи включення по радіусу - такий

рух описується збільшенням φ за сталого θ і є релаксацією напружень фронту тріщини і призводить до зниження R_1 . Таким чином за деякого значення φ критерій перестав виконуватися. Тоді фронт тріщини рухається збільшенням вигину – такий рух описується збільшенням θ за сталого φ . За досягнення деяких критичних значень φ_c та θ_c відбувається руйнування матеріалу. Критерієм для знаходження цих параметрів є досягнення кутом $\varphi=90^\circ$. Значення енергії руйнування матеріалу зі сферичними включеннями приведені у формулі:

$$\gamma_{ef} = \frac{\gamma_0 \left(\sqrt[3]{\frac{4\pi}{3\eta}} - 2 \cos(\varphi_c) \right) \left(R_p + \frac{\alpha C (1-\eta) \sin(\theta_c)}{\sqrt[3]{\frac{4\pi}{3\eta}} - 2 \cos(\varphi_c)} \right) \left(1-\eta + \frac{\pi E R_p^2}{225} \cos(\varphi_c) \right)}{R_p \sqrt[3]{\frac{4\pi}{3\eta}}} \quad (3.16)$$

За допомогою користувацької програми перебиралися значення φ та θ в діапазоні $1 \div 90^\circ$, потім з усіх пар значень обиралися φ_c та θ_c .

Зі значення енергії руйнування матеріалу можна обчислити значення тріщиностійкості за формулою:

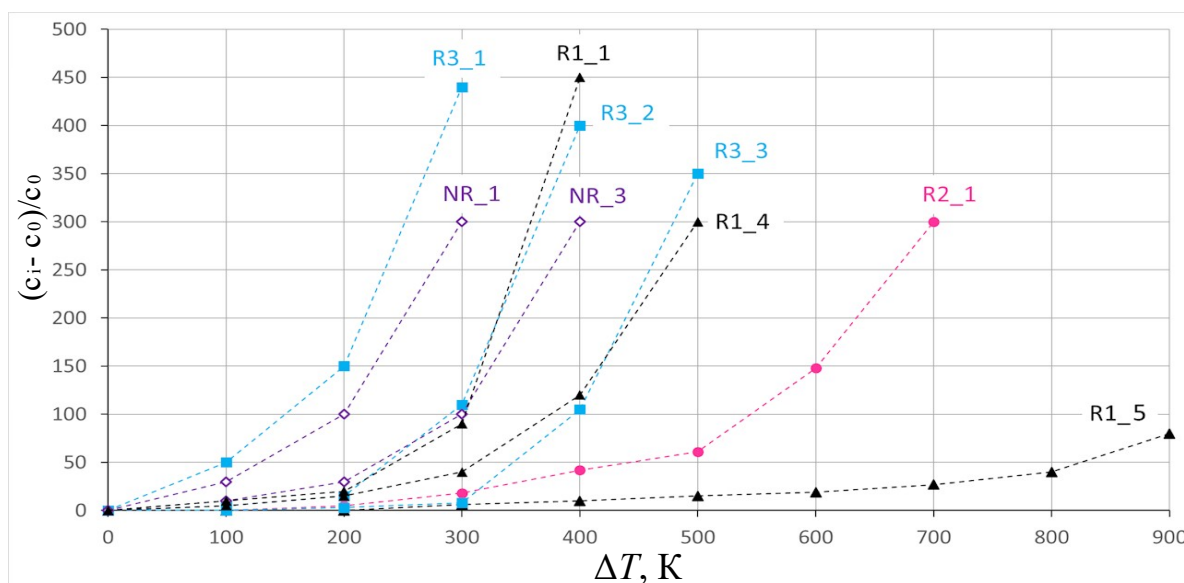
$$K_{1cef} = \sqrt{E \gamma_{ef}} \quad (3.17)$$

За допомогою φ_c та θ_c була обчислена енергія руйнування матеріалу зі сферичними включеннями для матеріалу з наявними експериментальними даними. Після був побудований графік залежності K_{1c} від концентрації включень (рис. 3.10 — чорна крива).

3.3.3. Дослідження стійкості керамік ZrB_2 -SiC-C до термоудару

Для оцінки механічних характеристик та придатності до використання у якості матеріалу для термічного захисту було виміряно стійкість синтезованих композитів до термічного удару за методикою, викладено в розділі 2.7.

Особливості росту тріщин, отриманих методом гартування відбитків, представлені на рис. 3.12, показують кореляцію між стійкістю виготовленої кераміки до термічного удару та вмістом вуглецю. У кожній серії (R1, R2, R3 та NR) збільшення вмісту вуглецю завжди призводило до зменшення росту тріщин, отриманих внаслідок термічного удару, причому зразок R1_5 (27,7 об.% графіту) демонстрував виняткову стабільність при змінах температури. Це узгоджується з висновками роботи [54], де представлені аналогічні дані для систем TiB_2 -SiC-C та TiB_2 -TiC-C.



прекурсорів. Низька тріщиностійкість, ймовірно, була основною причиною їх інтенсивного руйнування під час термічного удару. Навпаки, кераміка, реакційно пресована за реакцією (3.1), показала кращі результати. Зразки серії R2 продемонстрували значне збільшення стійкості до термічного удару.

Маючи вищу теплопровідність та нижчу тріщиностійкість, ніж аналогічні матеріали серії R1, вони не були розшарованими і, таким чином, не мали макронапружень між внутрішньою та зовнішньою частинами зразків. Останні могли сприяти термошоківому руйнуванню матеріалів R1_1 – R1_4. Критерій стійкості до термічного удару R'' за тріщиностійкістю [88] був оцінений як:

$$R'' = \frac{K_{1C}(1-\nu)k}{\alpha E}, \quad (3.18)$$

де ν , α , k та E – коефіцієнт Пуассона, коефіцієнт теплового розширення, теплопровідність та модуль Юнга відповідно. Коефіцієнти Пуассона та модулі Юнга композитів були оцінені за допомогою правила сумішей. Коефіцієнти теплового розширення були отримані за співвідношенням [45]:

$$\alpha = \frac{\alpha_1 E_1 \eta_1 + \alpha_2 E_2 \eta_2 + \alpha_3 E_3 \eta_3}{E_1 \eta_1 + E_2 \eta_2 + E_3 \eta_3}, \quad (3.19)$$

де α_i , E_i , та η_i – коефіцієнт теплового розширення, модуль Юнга, коефіцієнт Пуассона відповідної фази. Для оцінок використовувалися такі характеристики однофазних систем: $\alpha(\text{ZrB}_2) = 0.135$ та $E(\text{ZrB}_2) = 490$ ГПа [89], $\alpha(\text{SiC}) = 0.16$ та $E(\text{SiC}) = 420$ ГПа [90], $\alpha(\text{Графіт}) = 0.31$ та $E(\text{Графіт}) = 20$ ГПа [91]. Всі параметри наведені в таблиці 3.5.

Для чисельного опису експериментальної стійкості до термічного удару та порівняння її з критеріями R'' ми оцінили параметр $\Delta T_{0.5}$ [54], який відображає різницю температур гартування, що призводить до збільшення

довжини тріщини на 50%. Температура гартування ($\Delta T_{0,5}$) призвела до збільшення довжини тріщини на 50 % порівняно з параметром стійкості до термічного удару (R''), оціненим за рівнянням (3.18) з використанням експериментальних даних для спечених композитів. Як показано на рис. 3.13, експериментально отримана термостійкість спечених матеріалів ($\Delta T_{0,5}$) суттєво корелює з параметром R'' , зазвичай збільшуючись зі збільшенням вмісту графітових включень.

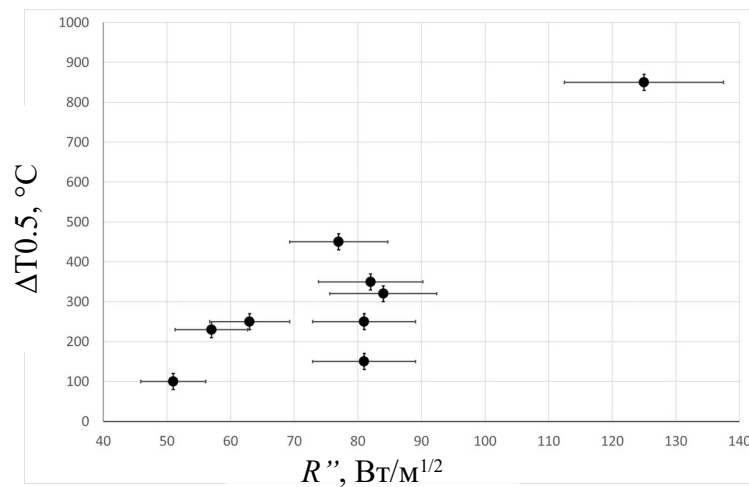


Рисунок 3.13. Кореляція температури гартування та критерію R''

Таблиця 3.5. Розмір зерна, коефіцієнт теплового розширення, модуль Юнга, критерій стійкості до термічного удару різних серій зразків

Зразок #	d , мкм	α , 10^{-6} K^{-1}	E , ГПа	R'' , Вт/м ^{1/2}
R1_1	1,4	5,4	455	57±5
R1_2	1,3	5,8	423	58±6
R1_3	1,2	6	405	63±7
R1_4	1,3	6,3	384	79±8
R1_5	1,5	6,7	360	125±11
R2_1	1,5	5,6	463	77±6
R2_2	1,5	6,1	412	62±6
R2_3	1,5	6,7	360	125±11
R3_1	1,2	6	471	51±5
R3_2	1,7	6,3	443	81±7
R3_3	1,5	6,8	401	82±7
NR_1	3,2	5,4	455	81±7
NR_2	2,4	5,6	440	66±6

NR 3	1,6	6,3	384	57±5
------	-----	-----	-----	------

3.4. Порівняльний аналіз формування структури під час реакційного та безреакційного синтезу керамік ZrB_2 -SiC-C. Роль вуглецевих включень

Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія відповідної поверхні зламу зразка (див. рис. 3.14) показала, що внутрішня частина зразка дещо збагачена вуглецем та киснем. Водночас зовнішня частина, здається, містить більшу кількість цирконію. Зображення в режимі зворотного розсіювання електронів підтверджує це спостереження (див. рис. 3.14а та 3.15а), причому світліший колір вказує на вищий атомний номер відповідних атомів у зовнішній області зразка. Міжфазний проміжок між двома областями виглядає пористим, що найчіткіше видно на рис. 3.15b. Враховуючи, що єдиними значними кристалічними фазами в композиті, як показано рентгенівською дифрактометрією, є диборид цирконію, карбід кремнію та графіт, міжфазну область можна описати як таку, що складається з пористого шару на основі ZrB_2 із зовнішньої сторони зразка та шару на основі SiC з внутрішньої. Вздовж межі поділу також можна побачити деякі частинки оксидів.

Як показано на рис. 3.15, матеріал зовнішньої області складається із зерен розміром від 2 до 4 мкм. Натомість внутрішня область має значно дрібнішу мікроструктуру, причому більшість зерен мають розмір приблизно від 0,5 до 1 мкм.

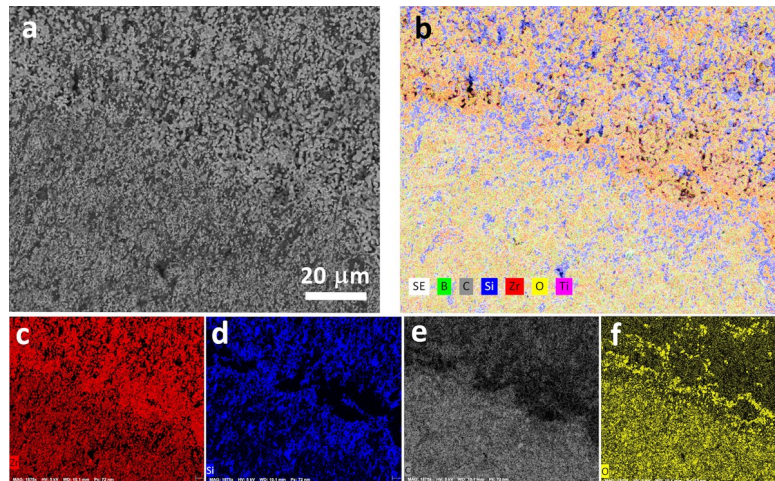


Рисунок 3.14. СЕМ/аналіз методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії поверхні розлому зразка R1_2 із СЕМ у режимі детектування відбитих електронів (а); картами комбінованих елементів (b), цирконію (c), кремнію (d), вуглецю (e) та кисню (f) тієї ж області. Внутрішня область зразка знаходиться в лівому нижньому куті зображень.

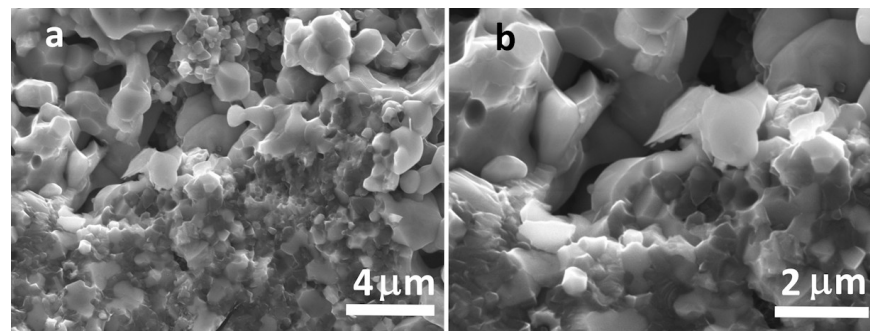


Рисунок 3.15. Поверхня зламу зразка R1_2 на межі внутрішньої та зовнішньої областей. СЕМ, режим детектування вторинних електронів. Внутрішня область зразка розташована в нижніх частинах зображень.

Карти енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії зразка R1_4, представлені на рис. 3.16, показують, що (i) кремній та бор відповідно перекриваються з вуглецем та цирконієм, що корелює з результатами рентгенівського дифракційного аналізу, що підтверджує утворення ZrB_2 та SiC in situ, (ii) деякі частинки вуглецю не перекриваються з жодними іншими атомами, що вказує на включення графіту, та (iii) області кисню перекриваються з областями цирконію, що свідчить про присутність ZrO або ZrO_2 в областях поблизу межі розділу. Також можна зазначити, що зниження

вмісту кремнію у вихідних порошкових сумішах (від R1_2 на рис. 1.15 до R1_4 на рис. 3.16) призводить до менш суттєвих структурних відмінностей між внутрішньою та зовнішньою областями зразка.

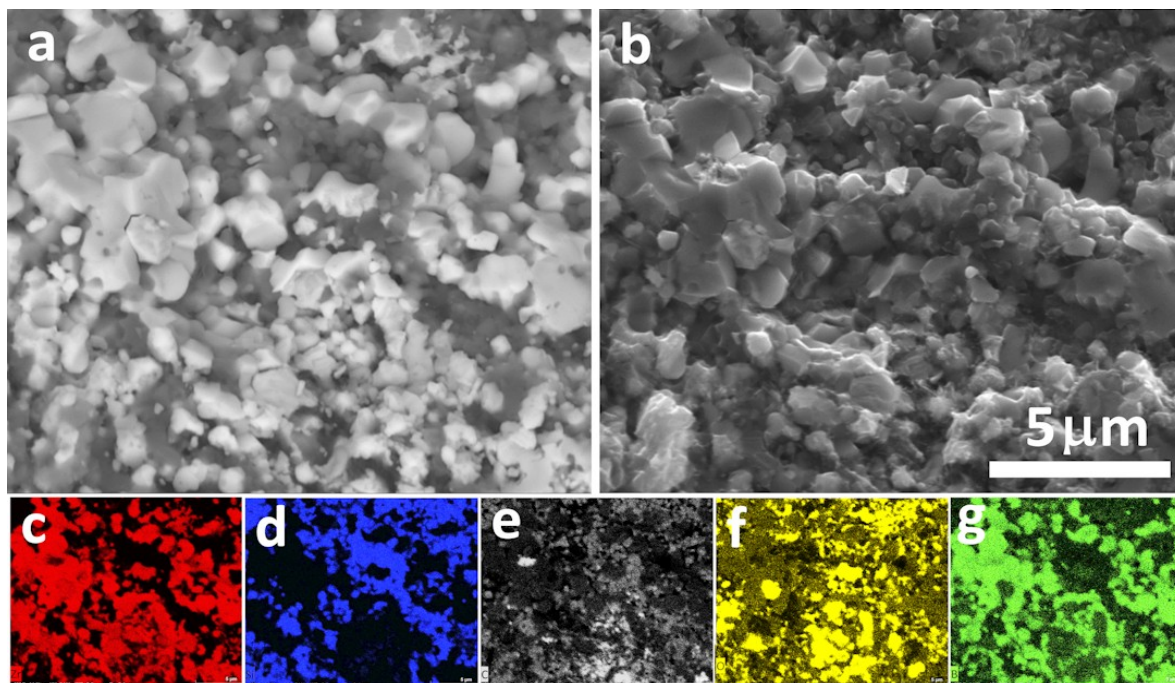


Рисунок 3.16. СЕМ/аналіз методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії поверхні розлому зразка R1_4, включаючи зображення відбитих електронів (a), зображення вторинних електронів (b), карти цирконію (c), кремнію (d), вуглецю (e), кисню (f) та бору (g) для тієї ж області. Внутрішня область зразка знаходиться в нижній частині зображень.

Як видно з аналізу рис. 3.17, мікроструктура зразка R2_2 є помітно дрібнозернистішою та більш однорідною: розмір більшості зерен не перевищує приблизно 2 мкм, тоді як на поверхні зламу зразка R2_1 трапляються окремі кристаліти розміром до 4 мкм. Така різниця може бути зумовлена тим, що пластинчасті графітові включення ефективно гальмують ріст зерен як фази ZrB_2 , так і SiC , виступаючи додатковою фазою, яка закріплює межі зерен, знижує швидкість їх укрупнення і, відповідно, сприяє формуванню більш тонкої й рівномірної мікроструктури.

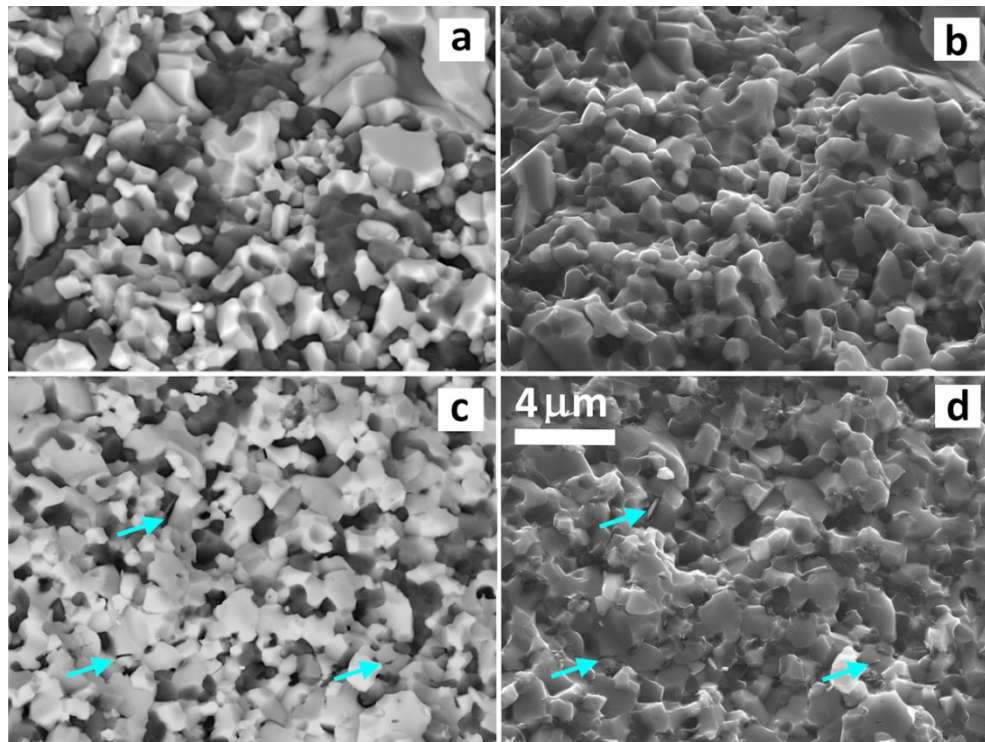


Рисунок 3.17. Поверхні розлому зразків R2_1 (a, b) та R2_2 (c, d) у відбитих (a, c) та вторинних (b, d) електронах. Світліші зерна на зображеннях зворотно-розсіюваних електронів – це ZrB_2 ; темніші включення – це SiC; пластинки графіту показані синіми стрілками.

Використання аморфного бору замість B_4C (реакція (3.3), серія R3) дозволило змістити склад продукту в бік вищого вмісту фази ZrB_2 . Структура композиту, представлена на рис. 3.18, змінюється від рівномірно розподілених зерен ZrB_2 та SiC розміром 1,5 мкм у зразку R3_1 до субмікронних пластинчастих вуглецевих включень у матриці ZrB_2 із зернами до 4 мкм. Застосування аморфного бору замість карбіду бору B_4C у вихідній шихті (реакція (3.3), серія R3) призвело до зміщення фазового складу продукту в бік підвищеного вмісту фази ZrB_2 . Як видно зі структурних зображень на рис. 3.18, мікроструктура композитів цієї серії еволюціонує від майже рівномірного розподілу зерен ZrB_2 та SiC середнього розміру близько 1,5 мкм у зразку R3_1 до формування матриці ZrB_2 із зернами, що досягають приблизно 4 мкм, в якій дисперговані субмікронні пластинчасті вуглецеві включення у зразках R3_2, R3_3. Це може впливати як на механізми росту тріщин (відхилення та розгалуження тріщин уздовж вуглецевих пластинок), так і на теплопровідність та стійкість композиту до термічного удару.

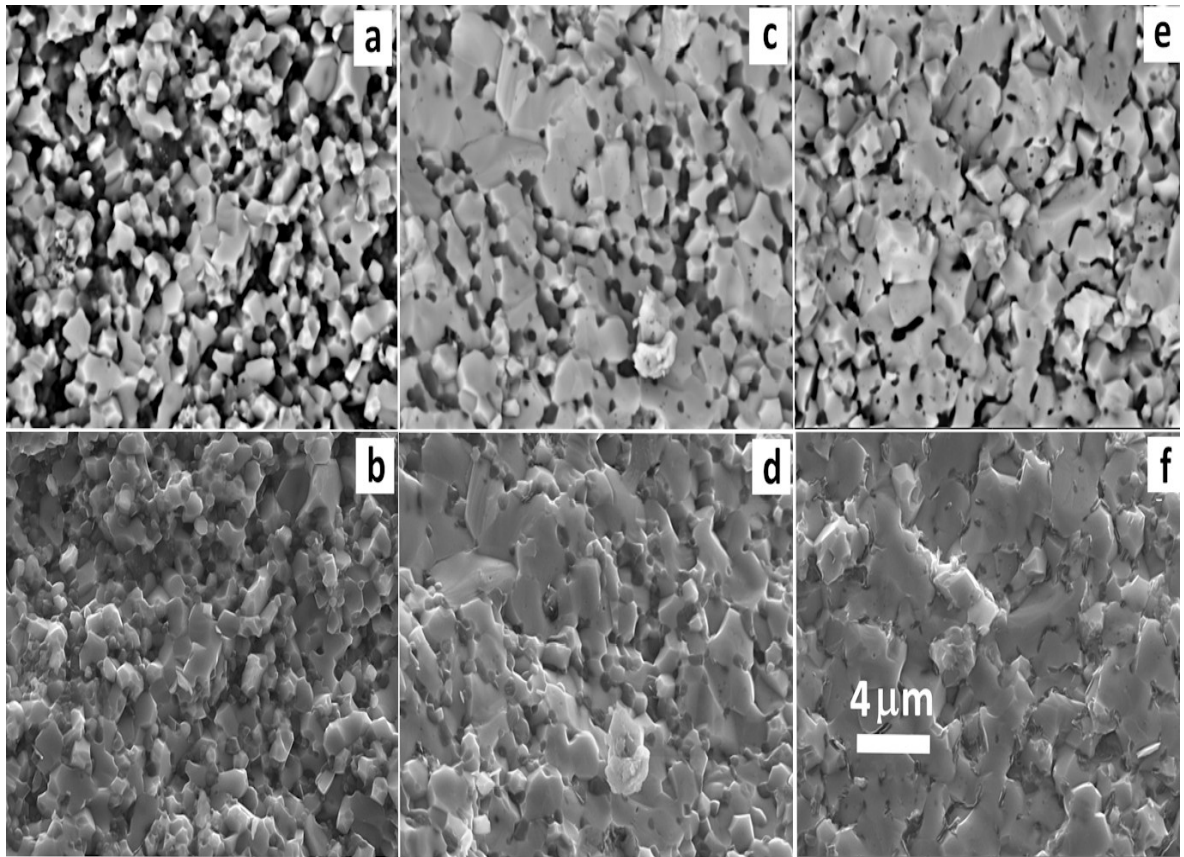


Рисунок 3.18. Поверхні розлому зразків R3_1 (a, b), R3_2 (c, d) та R3_3 (e, f) у відбитих (a, c, e) та вторинних (b, d, f) електронах. Світліші зерна на зображеннях зворотно-розсіюваних електронів – це ZrB_2 ; темніші включення в (a) – це SiC та (e) – графіт.

Структура безреакційно спечених зразків (див. рис. 3.16) істотно залежить від їхнього початкового складу: із зростанням вмісту вуглецю середній розмір зерен зменшується від приблизно 3,2 мкм для зразка NR_1 з найнижчою кількістю вуглецевої фази до близько 1,6 мкм для зразка NR_3 з її максимальним вмістом. Для останнього характерний також ширший розподіл розмірів зерен: у мікроструктурі одночасно присутня значна частка субмікронних частинок та поодинокі укрупнені зерна розміром до 5 мкм, що свідчить про неоднорідність процесів росту під час спікання. Імовірно, вуглець, локалізуючись на межах зерен, частково пригнічує їх укрупнення, що й зумовлює загальне зменшення середнього розміру зерна та появу

дрібнодисперсної фракції. Водночас у зразках серії NR жодних ознак розшарування не виявлено, що вказує на відсутність суттєвих градієнтів складу чи дефектних зон по товщині зразка та на більш однорідний хід спікання в об'ємі.

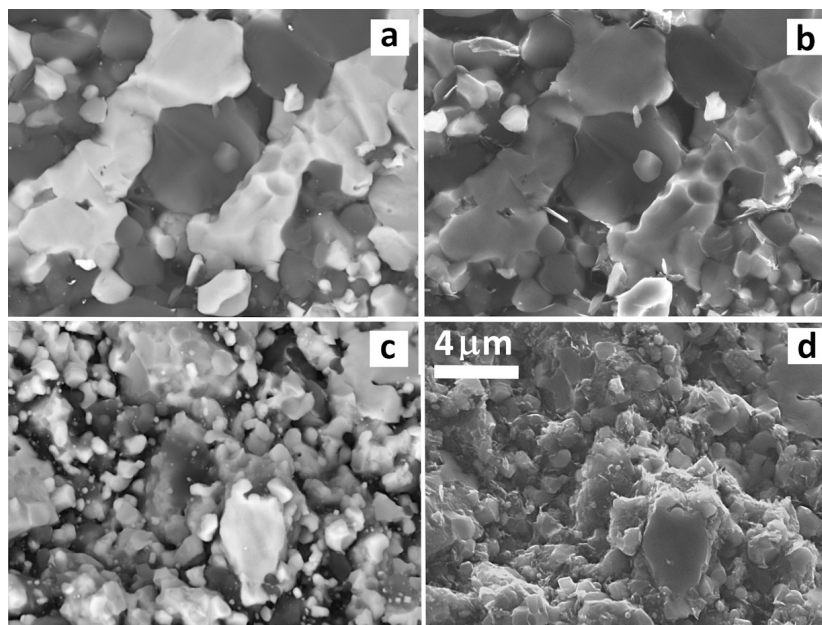


Рисунок 3.19. Поверхні розломів зразків NR_1 (a, b) та NR_3 (c, d) у режимі детектування відбитих (a, c) та вторинних (b, d) електронів. Світліші зерна на зображеннях відбитих електронів – це ZrB_2 , темніші включення – SiC, а найтемніші ділянки – це графіт.

3.5. Особливості теплового транспорту в кераміках системи ZrB_2 - SiC - C

Коефіцієнти теплопровідності всіх реакційно пресованих зразків монотонно зростають зі збільшенням вмісту дибориду цирконію (див. таблицю 3.6, рис. 3.20). Це представляє інтерес, враховуючи, що теплопровідність ZrB_2 (не перевищує 127 Вт/м·К [89, 92]) нижча теплопровідності, як SiC (250–270 Вт/м·К [93]), так і у графіту (160 Вт/м·К [94]). Це можна пояснити лише міжфазним тепловим опором [95] та

експериментальним фактом [96], який показує, що опір значно вищий для контактів між зернами різних фаз (ZrB_2 -SiC або ZrB_2 -графіт), ніж у випадку контакту частинок дибориду цирконію. Іншими словами, замість того, щоб сприяти теплопередачі через свої ґратки, включення карбіду кремнію та графіту ефективніше розсіюють фонони на межі розділу ZrB_2 -SiC та ZrB_2 -графіт. Як видно з таблиць 3.3-3.6, середній розмір зерна всіх реакційно пресованих композитів суттєво не змінюється, коливаючись від 1,2 до 1,7 мкм. Збільшення вмісту матричної фази, таким чином, зменшує площу гетерофазного інтерфейсу, покращуючи теплопровідність.

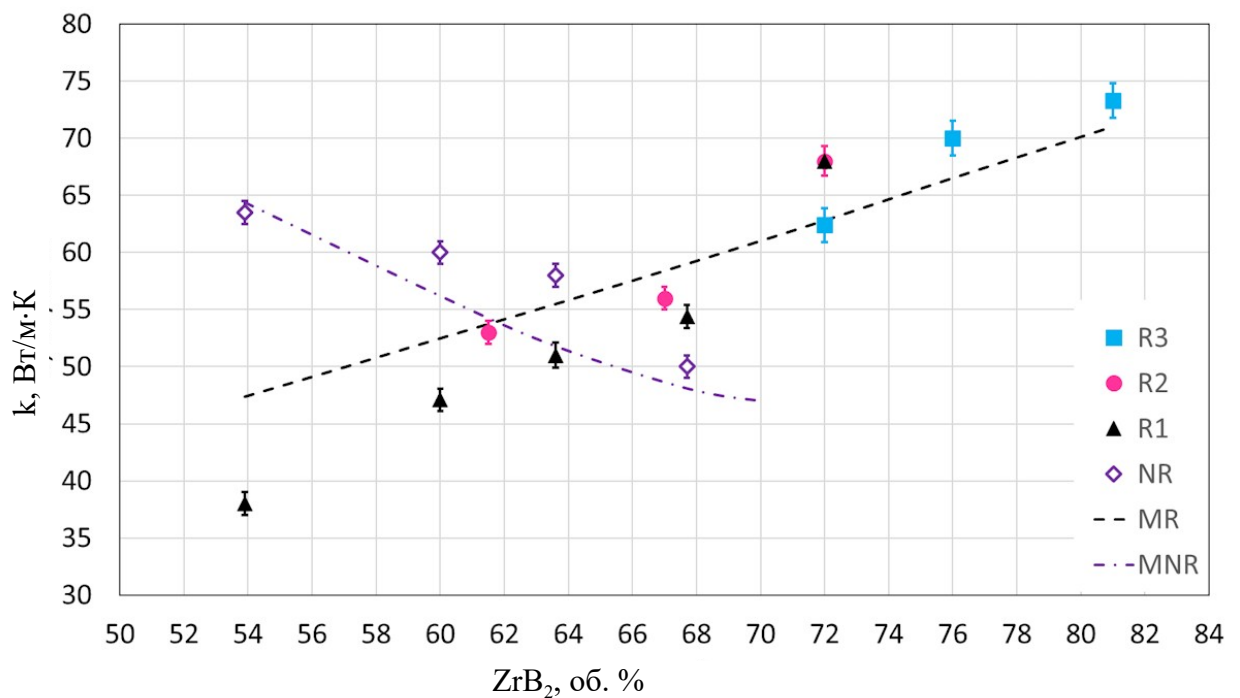


Рисунок 3.20. Коефіцієнт теплопровідності реакційно (R1 – R3) та нереакційно (NR) пресованих зразків. Лінії MR та MNR представляють результати розрахунків моделі ЕМА для серій зразків R1 – R3 та NR відповідно.

Поведінка коефіцієнта теплопровідності нереакційно пресованої кераміки (серія NR) є абсолютно протилежною для досліджуваних складів. Значення 63,5 Вт/м·К для зразка NR_1 цілком відповідає значенню 62 Вт/м·К, отриманому для нереакційно пресованого ZrB_2 -30 об.% SiC Циммерманом та

ін. [97], і майже вдвічі вище, ніж у реакційно пресованого зразка R1_1, який має той самий фазовий склад (див. Таблицю 3.6). Розбіжність можна пояснити розміром зерна, який для матеріалу NR_1 (3,2 мкм) більш ніж удвічі більший, ніж у зразка R1_1 (1,4 мкм). Зі зміною складу розмір зерна серії NR значно зменшується. Отже, основною причиною зниження теплопровідності для серії NR, ймовірно, є зменшення розміру зерна.

Таблиця 3.6. Коефіцієнт теплопровідності для серій зразків R1, R2

Зразок #	d , мкм	k , Вт/м×К	Зразок #	d , мкм	k , Вт/м×К
R1_1	1,4	38,0±0,9	R2_3	1,5	68,0±1,3
R1_2	1,3	47,1±1	R3_1	1,2	62,4±1,5
R1_3	1,2	51±1,1	R3_2	1,7	70±1,5
R1_4	1,3	54,4±1	R3_3	1,5	73,3±1,5
R1_5	1,5	68,0±1,3	NR_1	3,2	63,5±1
R2_1	1,5	53±2	NR_2	2,4	58,4±1
R2_2	1,5	56±2	NR_3	1,6	49,7±0,7

Для глибшого розуміння теплового переносу в композитах ZrB₂-SiC-C дані теплопровідності були додатково проаналізовані за допомогою моделі наближення ефективного середовища (ЕМА) [98], яка враховує вплив міжфазного термічного опору. Згідно з моделлю ЕМА, теплопровідність композиту з N типами включень розраховується за допомогою рівнянь:

$$k_x = k_y = k_m \frac{2 + \sum_{i=1}^N f_i [\beta_{1i}(1-L_{1i})(1 + \langle \cos^2 \theta \rangle_i) + \beta_{3i}(1-L_{3i})(1 - \langle \cos^2 \theta \rangle_i)]}{2 - \sum_{i=1}^N f_i [\beta_{1i}L_{1i}(1 + \langle \cos^2 \theta \rangle_i) + \beta_{3i}L_{3i}(1 - \langle \cos^2 \theta \rangle_i)]} \quad (3.20)$$

$$k_z = k_m \frac{1 + \sum_{i=1}^N f_i [\beta_{1i}(1-L_{1i})(1 - \langle \cos^2 \theta \rangle_i) + \beta_{3i}(1-L_{3i})\langle \cos^2 \theta \rangle_i]}{1 - \sum_{i=1}^N f_i [\beta_{1i}L_{1i}(1 - \langle \cos^2 \theta \rangle_i) + \beta_{3i}L_{3i}\langle \cos^2 \theta \rangle_i]} \quad (3.21)$$

де k_m – теплопровідність матриці, f_i – об'ємна частка включень i -го типу, $\langle \cos^2\theta \rangle$ – коефіцієнт, що описує орієнтацію включень i -го типу, β_i та L_i – коефіцієнти, що залежать від теплопровідності, форми та міжфазного термічного опору включень [98].

Досліджувані структури були змодельовані як композити, що складаються з матриці ZrB_2 з включеннями SiC та графіту різної форми та об'ємної частки. Для модельних розрахунків теплопровідність матриці ZrB_2 була прийнята рівною $100 \text{ Вт} \times \text{м}^{-1} \times \text{К}^{-1}$ [92], тоді як теплопровідність SiC та графіту була прийнята рівною $250 \text{ Вт} \times \text{м}^{-1} \times \text{К}^{-1}$ [93] та $160 \text{ Вт} \times \text{м}^{-1} \times \text{К}^{-1}$ відповідно. У всіх розрахунках $\langle \cos^2\theta \rangle = 1/3$, оскільки орієнтація включень є випадковою. Об'ємні частки та середні розміри зерен включень SiC та графіту, що використовувалися в розрахунках, були такими ж, як і у зразках серій R1-R3 та NR. Термічний граничний опір між карбідом кремнію та диборидом цирконію був розрахований з використанням експериментальних даних зразків R2_1 та R3_1, які представляли композити ZrB_2 та SiC. Згідно з моделлю, розробленою в [96], тепловий опір оцінювався як близький до значення $8 \times 10^{-8} \text{ м}^2 \times \text{К} \times \text{Вт}^{-1}$. Тепловий опір графіту- ZrB_2 розглядався як невідомий параметр і визначався за допомогою розрахунків електромагнітних перехідних процесів (ЕМТ).

На основі результатів СЕМ (див. рис. 3.17), усі включення (SiC та графіт) вважалися сферичними. У цьому випадку, згідно з [98], коефіцієнти L_i дорівнювали 0,33, а β_i коливався від -1,03 до -1,54. Розрахунки добре узгоджувалися з експериментальними даними (рис. 3.20, лінія MNR), коли міжфазний термічний опір графіту становив $2 \times 10^{-7} \text{ м}^2 \times \text{К} \times \text{Вт}^{-1}$.

Змодельована структура реакційно пресованих зразків відрізнялася не лише меншими розмірами зерен, але й формами графітових включень, які в цьому випадку вважалися пластинками (див. рис. 7с, 7d) зі співвідношенням сторін 1:5. Тоді, згідно з [98], коефіцієнти L_i коливаються від 0,12 до 0,75, а значення β_i змінюються від -0,83 до -3,02. Результати моделювання відповідають експериментальній тенденції (рис. 3.18, лінія MR1), коли

пластинчасті графітові включення мають значно нижчий міжфазний термічний опір, приблизно $2 \times 10^{-6} \text{ м}^2 \times \text{К} \times \text{Вт}^{-1}$.

Таким чином, моделювання ЕМТ показує, що зміни в залежності теплопровідності від складу для реакційно та нереакційно пресованих зразків слід пояснювати не лише значними структурними змінами, але й якістю контакту матриця-включення. Кращі контакти графітових частинок, сформованих *in situ*, можна пояснити процесом гетерогенної енуклеації, коли графітові включення формуються на вже існуючих поверхнях зерен матриці. Як показано в [99], більшість графітових частинок у системах MeC-B₄C складаються з атомів вуглецю, витіснених з карбіду металу після його перетворення в диборид. Згідно з дослідженнями роботи [99], новостворені графітові зерна зароджуються на поверхнях диборидів. Зростаючий кристал графіту прийматиме орієнтацію з найнижчою поверхневою енергією, тобто таку, коли його решітка найкраще відповідає решітці ZrB₂. У цьому випадку контактний термічний опір має бути найнижчим можливим. Очевидно, що в нереакційно пресованому композиті орієнтація кристалів графіту є випадковою. Крім того, контакт ZrB₂-графіт, сформований *in situ*, є за своєю суттю чистим, тоді як у нереакційно пресованому композиті поверхні зерен завжди забруднені киснем та іншими добавками.

На основі вищеприведеного, можна зробити висновок, що у безреакційних сумішах введений графіт утворює міжзернові плівки та сприяє накопиченню газів, що пригнічує ріст «шийок» і ускладнює спікання. Натомість РГП забезпечує інтенсивне ущільнення вже на етапі нагрівання завдяки високій рухливості порошку, що індуквана хімічними реакціями. Це дозволяє отримати дрібнозернисту структуру. Чистий кремній індукує макроскопічне розшарування в реакційних системах, цей ефект усувається використанням зв'язаного кремнію у складі прекурсорів. Механічні та теплофізичні властивості композитів суттєво залежать від способу введення вуглецю. Загальна твердість знижується зі зростанням вмісту графіту, але дрібні включення в реакційних зразках менше деградують характеристику через

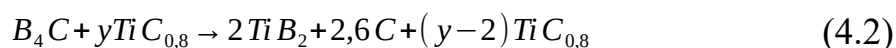
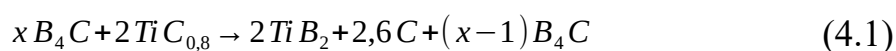
ефект деформаційного зміцнення. Водночас вуглець виступає ключовим чинником підвищення тріщиностійкості та стійкості до термоудару, сповільнюючи фронт тріщини шляхом його вигину навколо м'яких включень. Теплопровідність у реакційних системах виявляється вищою завдяки нижчому міжфазному термічному опору: графіт, що зароджується безпосередньо на поверхнях ZrB_2 під час реакції, формує чистіші контакти порівняно з порошком введеним у безреакційному методі.

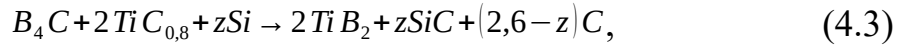
РОЗДІЛ 4. СИНТЕЗ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИЙ АНАЛІЗ УДАРОСТІЙКИХ ШАРУВАТИХ КЕРАМІЧНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ TiB_2 ІЗ ВУГЛЕЦЕВИМИ ВКЛЮЧЕННЯМИ

4.1. Фізичні основи оптимізації складу гетеромодульних керамічних мікроламінітів

З метою покращення тріщиностійкості та стійкості до термоудару був обраний підхід описаний в розділі 1.4. Створення гетеромодульних керамічних мікроламінітів передбачає використання композиційних матеріалів з істотно різними критичними коефіцієнтами інтенсивності напружень руйнування для відхилення тріщин від розповсюдження всередину матеріалу і їх локалізації в межах одного мікрошару. В той самий час слід брати до уваги внутрішні напруження, що з'являються в такого роду композиціях в процесі спікання через різницю коефіцієнтів термічного розширення. З метою визначення оптимальних складових гетеромодульних керамічних мікроламінітів, у роботі обрано три системи TiB_2 - B_4C - C , TiB_2 - TiC - C та TiB_2 - SiC - C . Для забезпечення низьких внутрішніх напруг під час спікання сформульовано критерії розбіжності твердості/тріщиностійкості між шарами та збіжності коефіцієнтів термічного розширення.

Спираючись на літературні дані та попередній досвід авторів, було вирішено обрати композитні системи TiB_2 - B_4C - C , TiB_2 - TiC - C , TiB_2 - SiC - C для спікання у шаруватий композит. Оптимізація складу проводилася на підставі наступних композицій:





з варіацією кількості речовини одного чи декількох вихідних компонентів для отримання композитів різного складу.

Для спікання були обрані 6 складів з оптимальним вмістом графіту (10-15 об.%) [37, 54, 84, 85]. Теоретичні значення характеристик кожного були обчислені за правилом суміші. Повний склад шихти та властивості кожного шару наведено в таблиці 4.1. Гетерофазні керамічні системи були обрані попарно для створення шаруватого композита на основі двох критеріїв. Перше, щоб один шар мав вищі показники твердості, а другий – тріщиностійкості. Це робилося для того, щоб забезпечити огинання та розгалуження тріщини на межі поділу, із подальшою її зупинкою в шарі з високою тріщиностійкістю, не втрачаючи при цьому твердості. Друге - близькості їх коефіцієнтів термічного розширення. Підбір близьких значень КТР для шарів одного зразка забезпечують менші внутрішні напруження між шарами при спіканні та термічному ударі. Самі композитні матеріали утворюються в процесі хімічних реакцій (4.1-4.3) з прекурсорів. Були отримані пари композитів ТВС5ВС-ТВ15СС11С; ТВС3ВС-ТВС4ТС.

Таблиця 4.1. Склад композитів, обраних для використання у шаруватих системах та їх механічні характеристики

Шар #	Компонентний вміст, об.%					ρ_{th} , g/cm ³	Коеф. терм. розш. α_{th}	H_v^{th} , ГПа	K_{IC}^{th} , МПа×м ^{1/2}
	TiB ₂	SiC	B ₄ C	TiC	C				
ТВС5ВС	19,8	0,0	71,4	0,0	8,8	2,89	$8,31 \times 10^{-6}$	30,35	2,56
ТВ15СС11С	55,8	33,7	0,0	0,0	10,5	3,83	$8,71 \times 10^{-6}$	23,33	3,52
ТВС3ВС	27,7	0,0	60,0	0,0	12,3	3,04	$9,23 \times 10^{-6}$	28,48	2,65
ТВС4ТС	22,6	0,0	0,0	67,3	10,1	4,57	$9,78 \times 10^{-6}$	22,94	7,74

TBC2TC	34,1	0,0	0,0	50,7	15,2	4,38	$1,08 \times 10^{-5}$	21,90	6,59
TB10SC16C	59,6	24,0	0,0	0,0	16,4	3,82	$1,02 \times 10^{-5}$	22,00	3,40

4.2. Кінетика реакційного гарячого пресування керамічних композитів на основі TiB₂ та вуглецю з шаруватою структурою

В процесі дослідження кінетики реакційного гарячого пресування обраних композитів, було визначено температури ініціації усадки для різних пар шарів, що дозволяє встановити діапазони початку реакції прекурсорів. Аналіз змін швидкості усадки допомагає зрозуміти етапи спікання, видалення пористості та завершення реакцій у процесі спікання. На рисунках 4.1, 4.2, 4.3 зображені графіки кінетики усадки зразків TBC5BC-TB15SC11C; TBC3BC-TBC4TC; TBC2TC-TB10SC16C.

Зразок TBC5BC-TB15SC11C почав усадку на температурі 1300 °C (рис. 4.1), що відповідає початку реакції прекурсорів та початку плавлення кремнію. Після цього маємо незначне зниження швидкості усадки, проте ущільнення стає, постійне. Швидкість усадки досягає мінімуму за температури 1700 °C і починає знову зростати, після чого на 1850 °C досягається максимум швидкості усадки, який стрімко спадає, що відповідає зростанню розміру зерен в матеріалі. Після цього, протягом часу ізотермічної витримки, що залишився, ущільнення зразка майже нульове, що скоріше за все пов'язано з видаленням пористості з об'єму зразка.

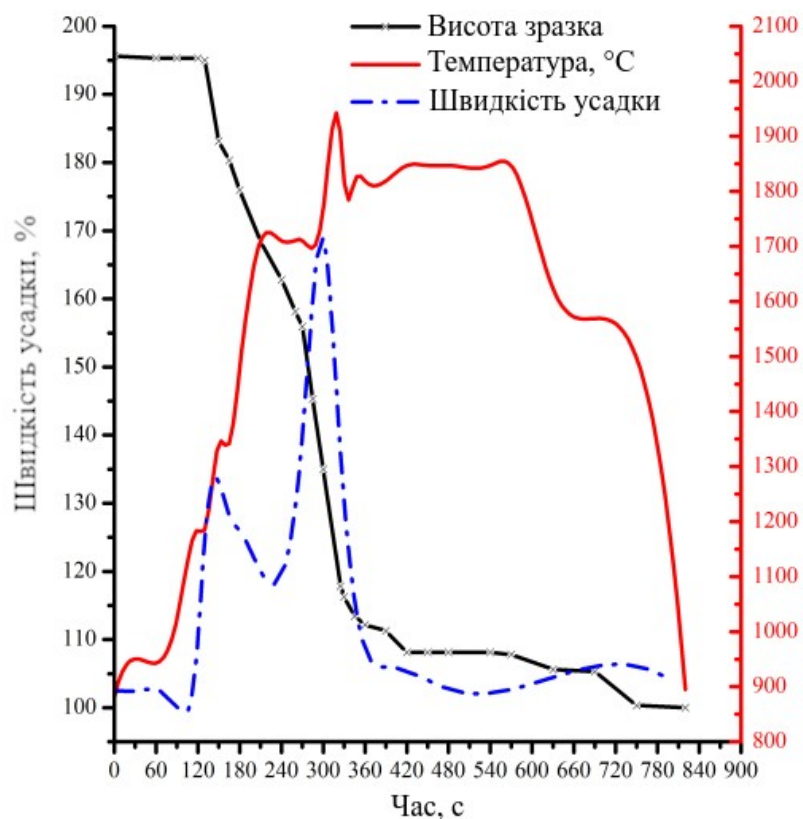


Рисунок 4.1. Криві усадки зразка TBC5BC-TB15SC11C

Зразок TBC3BC-TBC4TC почав усадку на температурі 1400 °C, як видно з рис. 4.2, що відповідає температурі плавлення кремнію. Після цього спостерігалось зменшення швидкості усадки до мінімуму за температури 1700 °C, після чого різке зростання до максимуму швидкості ущільнення на 2000 °C, яке на нашу думку пов'язано з процесами нуклеації, як і в зразку TBC5BC-TB15SC11C. По досягненню температури 2000 °C, впродовж всієї ізотермічної витримки, швидкість усадки спадає. Вона досягає мінімуму за температури 2100 °C, що відповідає завершенню реакції та видаленню поруватості з об'єму зразка і виходить на плато впродовж ізотермічної витримки, як і у зразка TBC5BC-TB15SC11C. Незначна усадка при охолодженні пов'язана з термічним розширенням зразка.

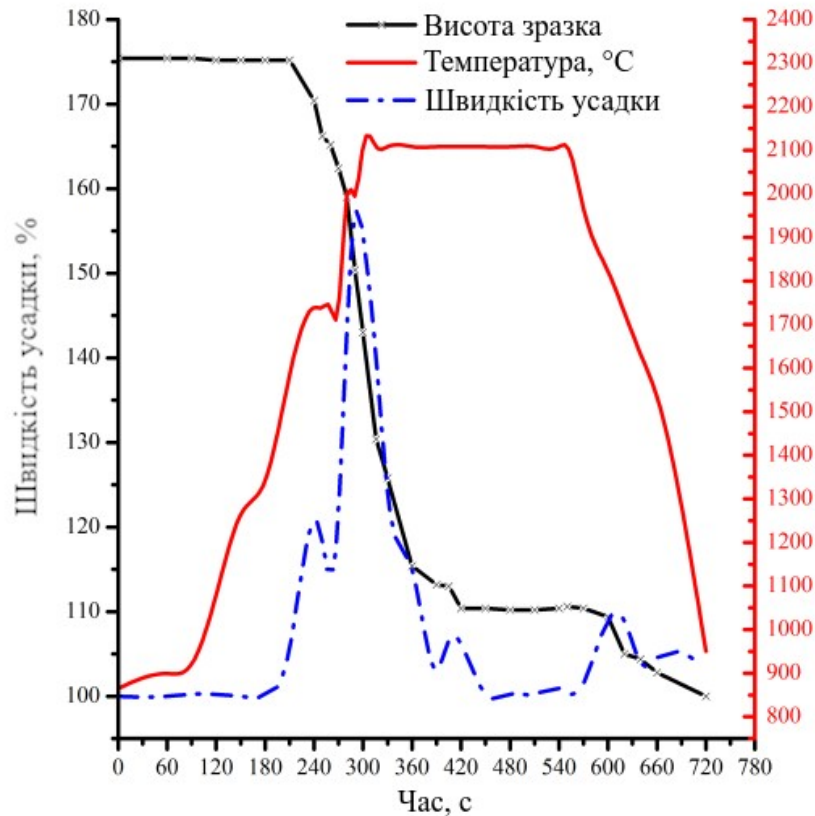


Рисунок 4.2. Криві усадки зразка ТВС3ВС-ТВС4ТС

Зразок ТВС2ТС-ТВ10SC16С почав усадку на температурі 1000 °С (рис. 4.3), що пояснюється вигоранням пластифікатора та видаленням продуктів горіння. Після цього висота зразка знаходиться на плато до 1300 °С. Незначна усадка на 1300-1400 °С пов'язана з розплавленням кремнію. Монотонна усадка починається з 1800 °С, що відповідає початку реакції прекурсорів. Максимум швидкості ущільнення досягається на 1850 °С, після чого починає спадати. Ущільнення поступове, спостерігається протягом всієї ізотермічної витримки. Швидкість усадки нерівномірна, з великою кількістю максимумів і мінімумів. За температури 1500 °С починається зростання зерен, що відповідає значному ущільненню. Має велику кількість плато усадки, що на думку автора пов'язано з видаленням поруватості. Кінетика процесу усадки зразка ТВС2ТС-ТВ10SC16С значно відрізняється від кінетики усадки зразків ВС5ВС-ТВ15SC11С та ТВС3ВС-ТВС4ТС, які мають чітко розділені максимуми усадки, пов'язані з хімічними реакціями в порошковій шихті та

плато усадки пов'язане з видаленням поруватості у кінці ізотермічної витримки, вже після завершення реакції.

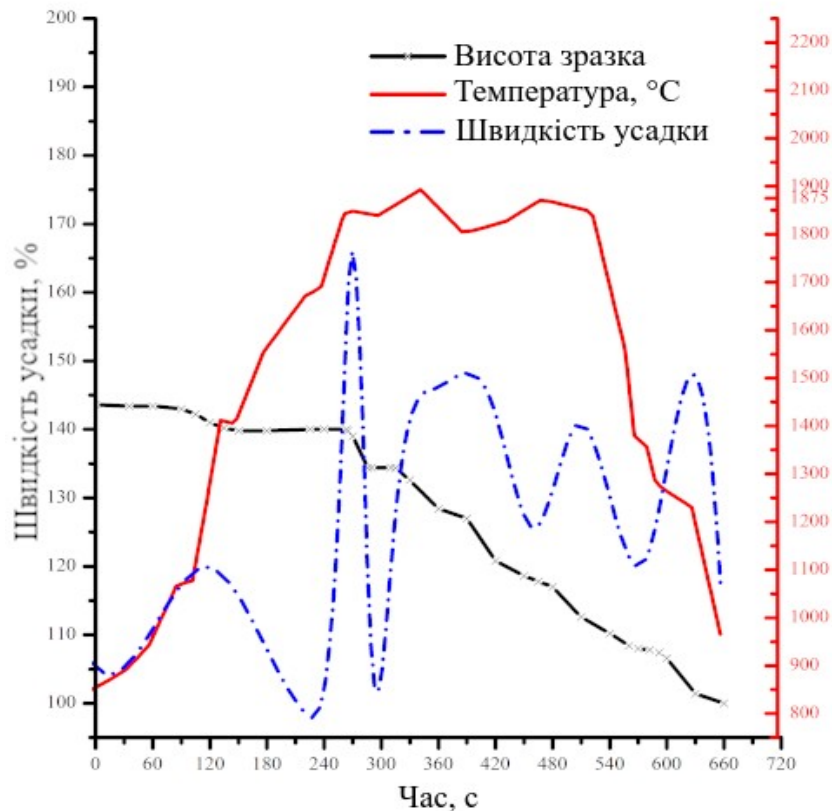


Рисунок 4.3. Криві усадки зразка ТВС2ТС-ТВ10SC16С

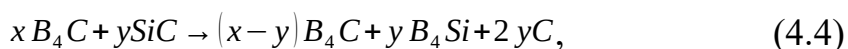
Точки початку усадки на 1400 °С, мінімуму швидкості на 1700 °С, та максимуму швидкості на 1850 °С притаманні зразкам, у яких є композити, що отримуються реакцією 4.3.

4.3. Особливості механічних характеристик гарячепресованих шаруватих керамік

4.3.1. Гістограми мікротвердості гетерофазних керамік на основі TiB_2 з м'якими вуглецевмісними прошарками

З метою вивчити розподіл мікротвердості гетерофазних керамік на основі TiB_2 з різними шарами композитів були виміряні значення твердості в різних точках поверхні композиту і побудовані гістограми твердості, що дозволило проаналізувати вплив різних фазових складових на локальну твердість матеріалу.

Зразки системи ТВС5ВС-ТВ15ІС11С шаруваті, темно-сірого кольору. Відполірована поверхня має металевий блиск. З торця неозброєним оком помітна шарувата структура, що стає більш помітною після поліровки, але незважаючи на це зразок веде себе, як монолітний матеріал, не розшаровується. Методами оптичної мікроскопії на відполірованих поверхнях зразків немає слідів поруватості, відкритої або закритої. Отримана висота шарів значно менша за заплановану. Це призвело до змішування матеріалів різних шарів в об'ємі зразка, немає чітких меж розділу. Таке явище могло призвести до реакції компонентів різних шарів згідно наступної реакції



Також варто зазначити, що виділяється не тільки B_4Si , а також B_6Si . Це не внесе значних змін до стехіометричної формули, а також впливу на параметри композиту. Виділення силіцидів бору за високих температур у такій стехіометрії пояснило б зниження твердості композиту. Механічні характеристики B_4Si та B_6Si досить схожі, це $HV=13$ ГПа; $K_{1C}=2,71$ МПа \times м^{1/2}.

Ще, можливе утворення невеликої кількості боросилікатного скла (складної аморфної системи $SiO_2+B_2O_3+Інші$ Оксиди), за участі кисню, що внесений у композицію через наміл матеріалу планетарного млина - ZrO_2 . Утворення таких композицій за високих температур у присутності кисню достатньо відоме для композитів на основі систем Hf/ZrB_2-SiC , що є ізоструктурними з TiB_2-SiC . На цьому явищі базується одна з їхніх переваг у використанні в якості обшивки для гіперзвукових літальних апаратів. Там шар боросилікатного скла з високою в'язкістю дозволяє захистити

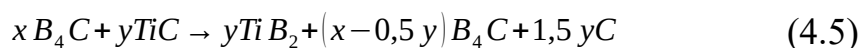
композиційний матеріал від абляції та знизити швидкість окислення у повітрі. За температури реакції ці аморфні фази стають плинними, тобто можуть змочувати межі зерен, чим запобігають утворенню шийок між ними.

Всі вищеописані ефекти, як ми вважаємо, можуть призвести до ускладнення вимірювання механічних характеристик, неоднорідності їх значень, а також спотворення механічних характеристик композиту. Проте свідчення з літературних джерел вказують на те, що дані фази не утворюються в аналогічних системах [54, 100].

У результаті пошарового аналізу механічних властивостей досліджуваних зразків системи ТВС5ВС-ТВ15ІС11С було встановлено значення мікротвердості за Віккерсом (HV), вони представлені на рисунку 4.4 у вигляді гістограм. Для зразка №1 системи ТВС5ВС-ТВ15ІС11С показник твердості шару ТВС5ВС становить $HV=25\pm6$ ГПа, тоді як для шару ТВ15ІС11С цей параметр зафіксовано на рівні $HV=17\pm2$ ГПа. У зразку №2 твердість відповідних шарів становить $HV=24\pm6$ ГПа та значно нижче значення — $HV=5\pm4$ ГПа.

Велика похибка вимірювання та відсутність нормального розподілу твердості м'якого шару пояснюється складністю візуально визначити границю відбитка у настільки м'якій графітовій фазі.

Зразки системи ТВС3ВС-ТВС4ТС подібні до зразків ТВС5ВС-ТВ15ІС11С. Границя між різними шарами чітка, змішування не спостерігається. Передбачається, що на межі розділу різних шарів є суцільна область збагачена вуглецем, що виділяється згідно наступної реакції



Тобто на межі розділу шарів, маємо додатковий вуглець, що робить межу розділу ще більш м'якою, ніж кожен з окремих шарів. Це дозволяє зберегти високі механічні характеристики кожного з шарів та ефективно гальмувати ріст тріщин.

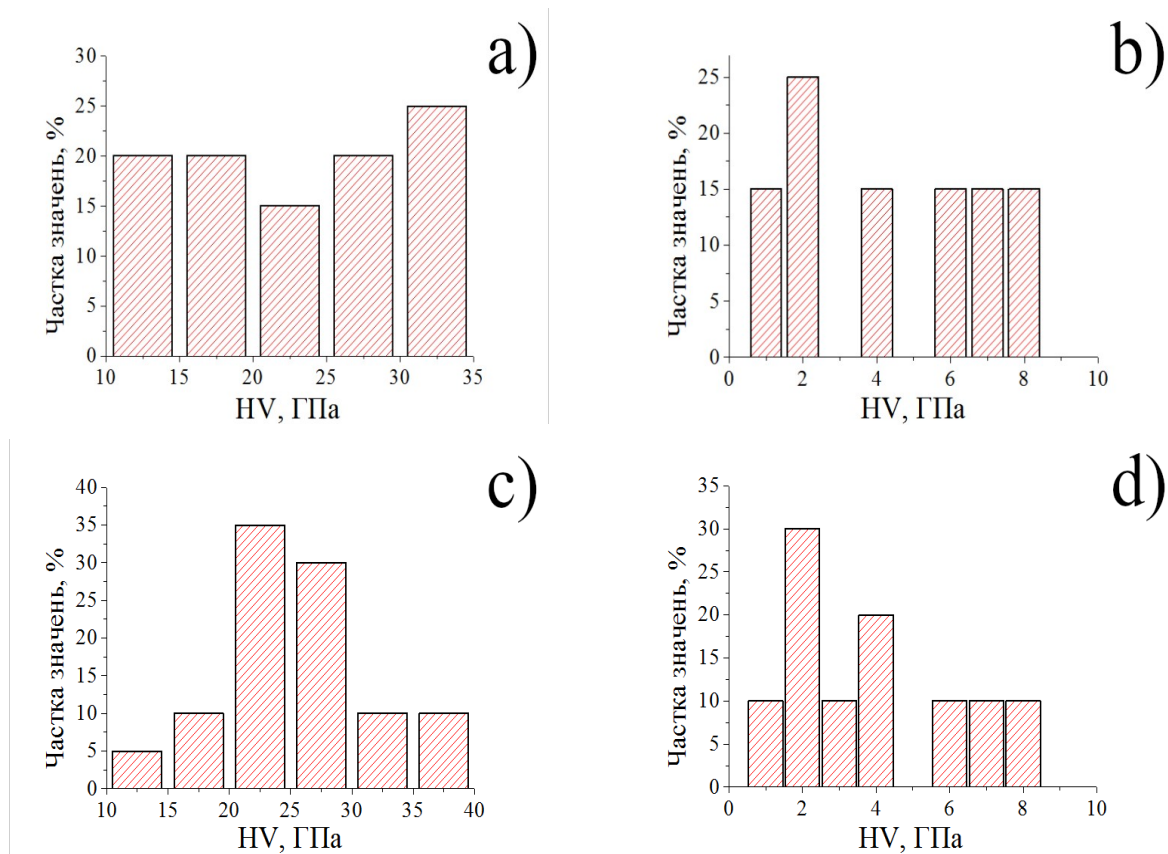


Рисунок 4.4. Дані вимірювання твердості за Віккерсом для 2 зразків системи TBC5BC-TB15IC11C, де а), с) — шар TBC5BC; б), d) — шар TB15IC11C

За результатами пошарового вимірювання мікротвердості зразків системи TBC3BC-TBC4TC, представленого на рисунку 4.5 у вигляді гістограм, встановлено, що показники механічних властивостей демонструють високу відтворюваність. Варто також звернути увагу, що розподіл вимірних значень механічних характеристик підкоряється закону нормального розподілу, на відміну від зразків TBC5BC-TB15IC11C. Для зразка №1 системи TBC3BC-TBC4TC твердість шару TBC3BC становить $HV=39\pm 3$ ГПа, а шару TBC4TC — $HV=17\pm 2$ ГПа. У зразку №2 отримано подібні значення: $HV=38\pm 2$ ГПа для шару TBC3BC та $HV=17\pm 2$ ГПа для шару TBC4TC.

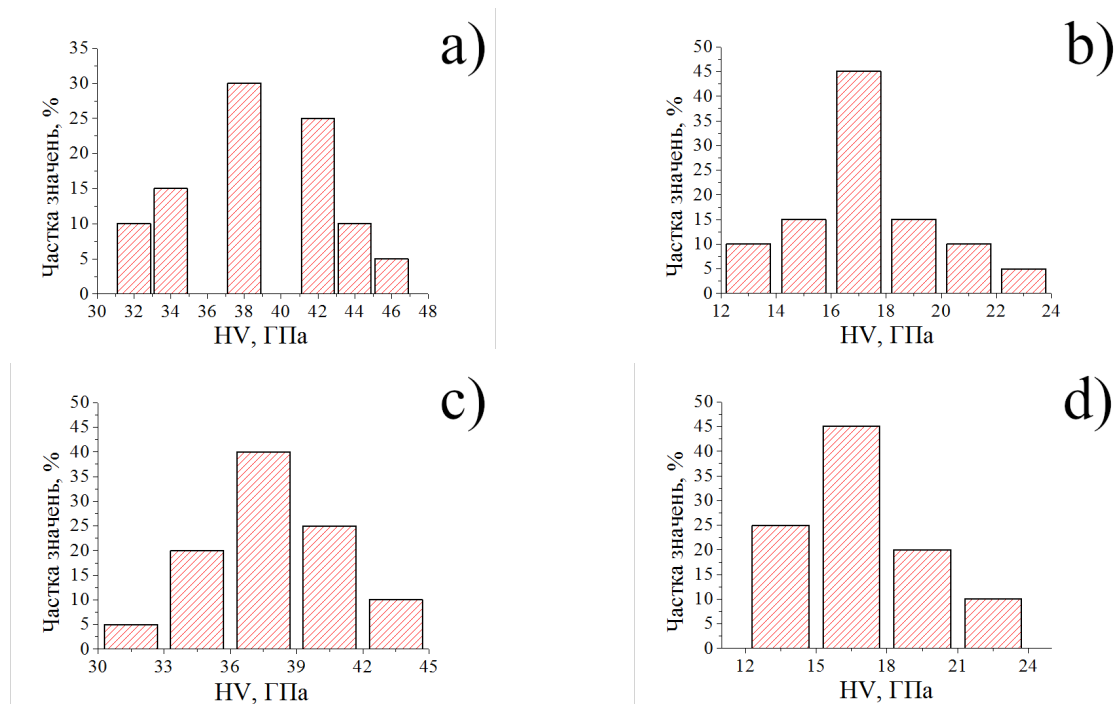


Рисунок 4.5. Дані вимірювання твердості за Віккерсом для 2 зразків системи TBC3BC-TBC4TC, де а), с) — шар TBC3BC; б), d) — шар TBC4TC.

4.3.2. Вплив вуглецевмісних прошарків на тріщиностійкість керамік на основі TiB_2

З метою визначити, як шаруватість впливає на механізм розповсюдження тріщин у керамічних композитах основаних на TiB_2 , зокрема встановити залежність коефіцієнта критичної інтенсивності напружень K_{IC} від складу та виявити механізми підвищення стійкості до розповсюдження тріщин.

Для зразків системи TBC5BC-TB15IC11C показники тріщиностійкості нерівномірні по площі зразка та істотно відрізняються для двох шарів. Зворотно пропорційна залежність $K_{IC} \sim HV^{-1}$ для зразків цієї системи не виконується, шар з низькою твердістю демонструє також і вкрай низьку тріщиностійкість. Не співпадають значення тріщиностійкості з теоретичними оцінками за правилом суміші.

Як вказано вище, невідповідність експериментальних параметрів

теоретичним значенням для композиту може пояснюватися утворенням боросилікатного скла та додаткового вуглецю в процесі реакції.

При дослідженні тріщиностійкості зразка №2 композиту системи ТВС5ВС-ТВ15СC11С було визначено критичне значення коефіцієнта інтенсивності напружень (K_{1C}) для кожного шару. Встановлено, що шар ТВС5ВС має показник тріщиностійкості $K_{1C}=6,8 \text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$, тоді як для шару ТВ15СC11С зафіксовано значно нижче значення — $K_{1C}=1,5 \text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$.

Зразки системи ТВС3ВС-ТВС4ТС демонструють прогнозовану тріщиностійкість, яка дещо відрізняється у двох різних шарів. Зворотно пропорційна залежність $K_{1C} \sim \text{HV}^{-1}$ для зразків цієї системи виконується, показники K_{1C} лежать в межах оцінки за правилом суміші.

У результаті випробувань на тріщиностійкість зразків системи ТВС3ВС-ТВС4ТС було встановлено критичне значення коефіцієнта інтенсивності напружень K_{1C} для кожного з функціональних шарів. Для зразка №1 показник K_{1C} шару ТВС3ВС становить $K_{1C}=4,1 \text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$, а шару ТВС4ТС — $K_{1C}=5,5 \text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$. У зразку №2 спостерігається аналогічна тенденція з дещо вищими значеннями: $K_{1C}=4,7 \text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$ для шару ТВС3ВС та $K_{1C}=6,2 \text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$ для шару ТВС4ТС.

4.3.3. Дослідження стійкості до термоудару керамічних композитів на основі TiB_2 та вуглецю

Для оцінки опору до великих концентрованих напружень у шаруватих композитах на основі TiB_2 , було проведене дослідження стійкості до термічного удару методом гартування при різних ΔT та аналіз зміни довжини та шляху розповсюдження тріщин, що допомагає зрозуміти роль м'яких шарів у поглинанні енергії удару.

Досліджуваний зразок системи ТВС5ВС-ТВ15СC11С після гартування з $\Delta T=100 \text{ }^\circ\text{C}$ зазнав критичного росту тріщини і руйнування. Це вказує на

вкрай низьку стійкість до термічного удару, навіть меншу, ніж у монолітних матеріалів схожих систем.

Незначна стійкість до термоудару є прямим наслідком низької тріщиностійкості одного з шарів. Також, на відміну від зразків ТВСЗВС- ТВС4ТС у зразках ТВС5ВС-ТВ15SC11С спостерігається змішування шарів в об'ємі зразка, що перешкоджає переходу механізму руйнування з класичного крихкого руйнування у розшарування.

Для вимірювання стійкості до термоудару методом загартовування відбитків зразки ТВСЗВС-ТВС4ТС догрівалися до обраного набору температур з кроком у 100 °С (120, 220, 320 °С і т.д.), як описано в розділі 2.7. Оцінка стійкості до термоудару виконувалась після досліджень твердості та тріщиностійкості, поверхня була підготована для проведення попередніх вимірів. Результати приведені у вигляді стовпчастої діаграми на рис. 4.6, 4.7.

Шар ТВС4ТС показав незначне (~160% від початкової довжини) зростання тріщин при термічному ударі з різницею температур до 300 °С. Загартовування з $\Delta T=400\div 500$ °С призвело до зростання тріщин до ~350% довжини, а наступне загартовування з $\Delta T=600$ °С призвело до руйнування зразка.

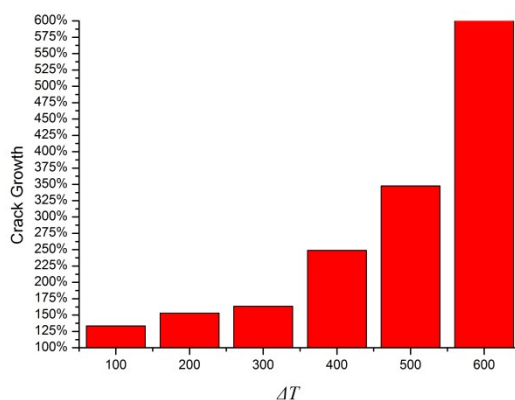


Рисунок 4.6. Результати вимірювання стійкості до термічного удару шару ТВС4ТС

Шар ТВСЗВС показав значне (~570% від початкової довжини) зростання тріщин при термічному ударі з різницею температур до 300 °С. Загартовування з $\Delta T=400$ °С призвело до руйнування зразка.

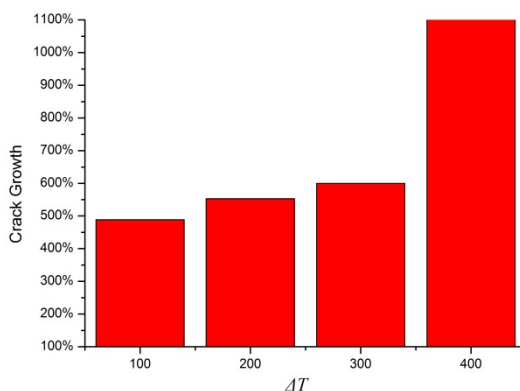


Рисунок 4.7. Результати вимірювання стійкості до термічного удару шару ТВСЗВС.

Було проведено дослідження механізму руйнування зразка методами оптичної мікроскопії, шляхом спостереження етапів росту тріщини під час термічного удару. На відміну від попереднього досвіду, де монолітний зразок при руйнуванні під час термічного удару розтріскується по всьому об'єму, в шаруватих системах спостерігалось відхилення тріщини від міжшарової зони, збагаченої м'якою фазою, як це представлено на рис. 4.8.

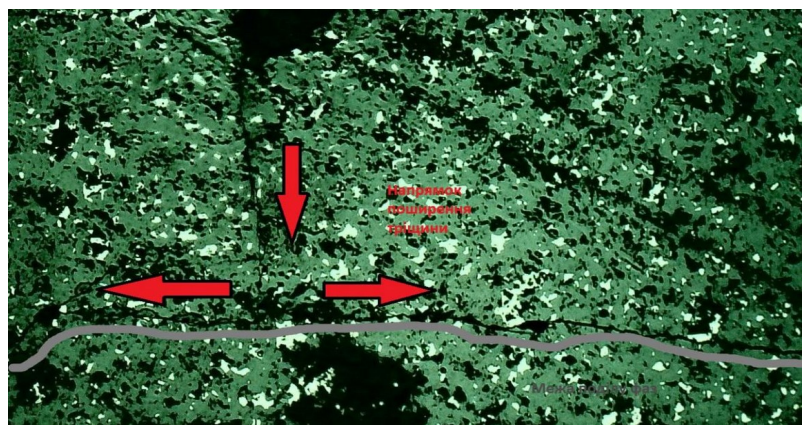


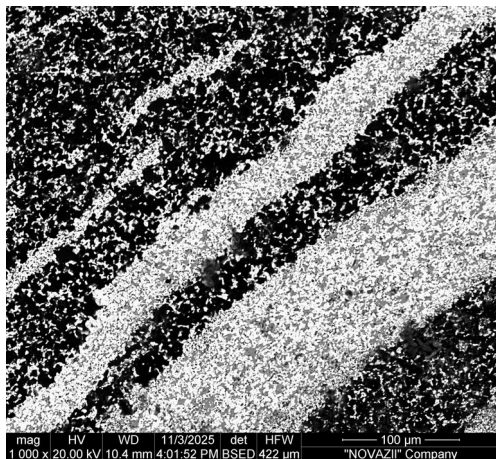
Рисунок 4.8. Зростаюча тріщина змінює напрям і ділиться біля м'якої фази після термічного удару

Це дозволяє припустити, що енергія росту тріщини витрачається не на повне руйнування всього зразка медіанною тріщиною, а на локальне відокремлення по границі розділу лише ураженого шару.

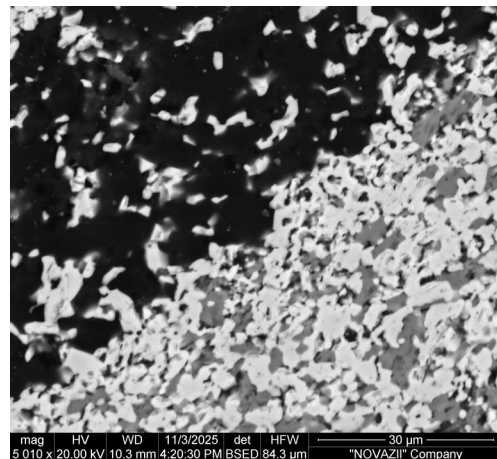
4.4. Особливості мікроструктури гетеромодульних мікроламінітів на основі TiB_2 з м'якими включеннями

З метою вивчення мікроструктури та елементного розподілу в шаруватих композитах було проведено скануючу електронну мікроскопію та елементний аналіз, що дозволяє виявити утворення різних шарів композитних матеріалів та дифузію Ti між шарами.

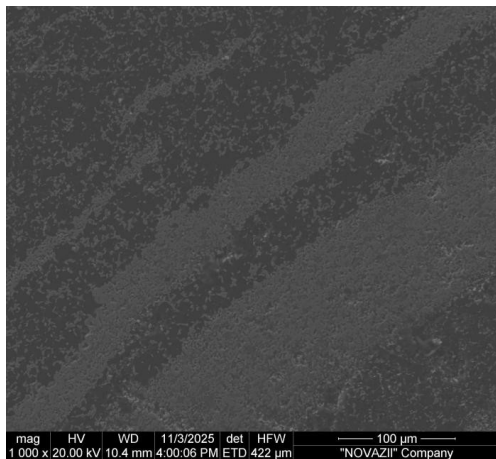
Рис. 4.9 представляє собою зображення СЕМ зразка $TBC5BC - TB15SC11C$. Маємо явне розділення різних зон зразка на шари різних композитів, як і було заплановано. Світліший колір вказує на вищий атомний номер відповідних атомів у шарі. Знаючи компонентний склад шарів, можна зробити висновок, що шар $TBC5BC$ — матриця з V_4C та графіту (чорний колір), з включеннями окремих зерен TiB_2 розміром від 2 мкм до 6 мкм та агломерацій зерен до 10 мкм TiB_2 (світло сірий); шар $TB15SC11C$ — матриця з TiB_2 (світло сірий) з включеннями SiC (темно сірий) та окремими малочисельними включеннями графіту (чорний). Розподіл атомів титану співпадає з таблицею 4.1. На рисунку 4.10 ми можемо бачити, що розподілення атомів Ti неоднорідне, локалізація зон, насичених атомами Ti , співпадає з локалізацією атомів Si . Такий розподіл підтверджує теоретичні дані про більший вміст TiB_2 в шарах $TB15SC11C$ (див. таблицю 4.1).



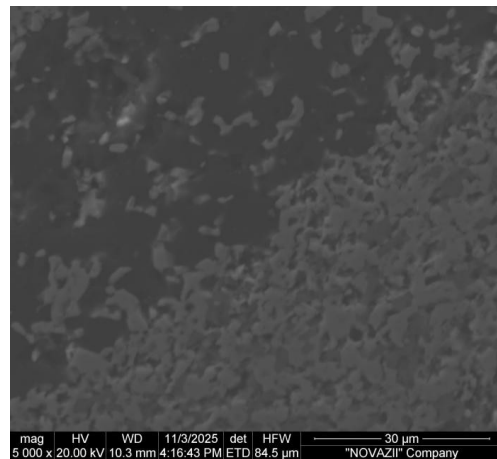
а)



б)



в)



г)

Рисунок. 4.9. Дані скануючої електронної мікроскопії зразка ТВС5ВС-ТВ15SC11С у режимі а), б) – детектування відбитих електронів; в), г) – детектування вторинних електронів

На основі даних СЕМ та літературних даних пропонується таке пояснення структуроутворення шарів: реакція прекурсорів починається за температурного діапазону 1000-1200 °С [100, 101] першим за температури ~1300 °С розплавляються залишки Si та змочують порошкову шихту. Для того, щоб отримати цілісну картину процесу синтезу розташуємо компоненти, що можуть брати участь у процесі реакційного спікання за ентальпією утворення/розкладання (припускаючи зворотність процесу фазоутворення): $V_4C \sim 70$ кДж/моль; $SiC \sim 72$ кДж/моль; $TiC \sim 129$ кДж/моль; $TiSi_2 \sim 171$ кДж/моль; $TiV_2 = 280$ кДж/моль. Можна припустити, що з'єднання розкладаються та рекомбінують у порядку зростання ентальпії. Першим у

реакцію з Si вступає B_4C , розкладаючись на B та C; формується SiC з розплаву кремнію та вільного карбону (~ 1400 °C), залишаючи частку вільного бору. Наступним розкладається TiC, тому процесі реакції можливе утворення незначної кількості $TiSi_2$ (з вільного Ti та залишкового Si), з'єднання, що має температуру плавлення ~ 1500 °C, що може надавати атомам Ti більшої мобільності при переміщенні у порошковій шихті. До завершення реакції $TiSi_2$ повністю реагує з іншими компонентами. Ti реагує з B, що призводить до формування TiB_2 . Формування TiB_2 продовжується до повного вичерпання прекурсорів, що відповідає температурі ~ 1600 °C. Таким чином $TiSi_2$, що утворюється раніше TiB_2 може приймати участь у масопереносі атомів Ti у шар збагачений Si.

На рисунку 4.11 представлено зображення СЕМ зразка ТВСЗВС-ТВС4ТС, на ньому видно явне розділення різних зон зразка на шари різних композитів, як і було заплановано. Світліший колір вказує на вищий атомний номер відповідних атомів у шарі. Знаючи компонентний склад шарів, можна зробити висновок, що світліші зони на рис. 4.11 представляють шари ТВС4ТС, з великою кількістю атомів титану; темніші зони представляють собою шари ТВСЗВС. Середній розмір зерна однорідний в обох шарах та становить 3-4,5 мкм; мікроструктура дрібна та перекриваюча. Розподіл елементів рівномірний, без явних зон локалізації, як у зразку ТВС5ВС - ТВ15СС11С.

На думку автора, процес спікання проходить подібно до вищеописаної системи. В діапазоні температур від 1000 °C до 1500 °C проходить основна частина хімічних перетворень, після чого починається процес нуклеації.

Аналіз кінетики реакційного гарячого пресування показав, що процеси ущільнення ініціюються за температур 1000–1400°C, що відповідає майже повному завершенню реакційних перетворень. Максимуми швидкості при 1850–2000°C відповідають процесам зростання розміру зерен, що додає мобільності порошку та видаляє поруватість. Хімічні реакції завершуються повністю та залишкова поруватість видаляється. Аналіз мікроструктури

дозволяє припустити, що присутність кремнію ініціює дифузію через рідку фазу, що руйнує гетеромодульну концепцію.

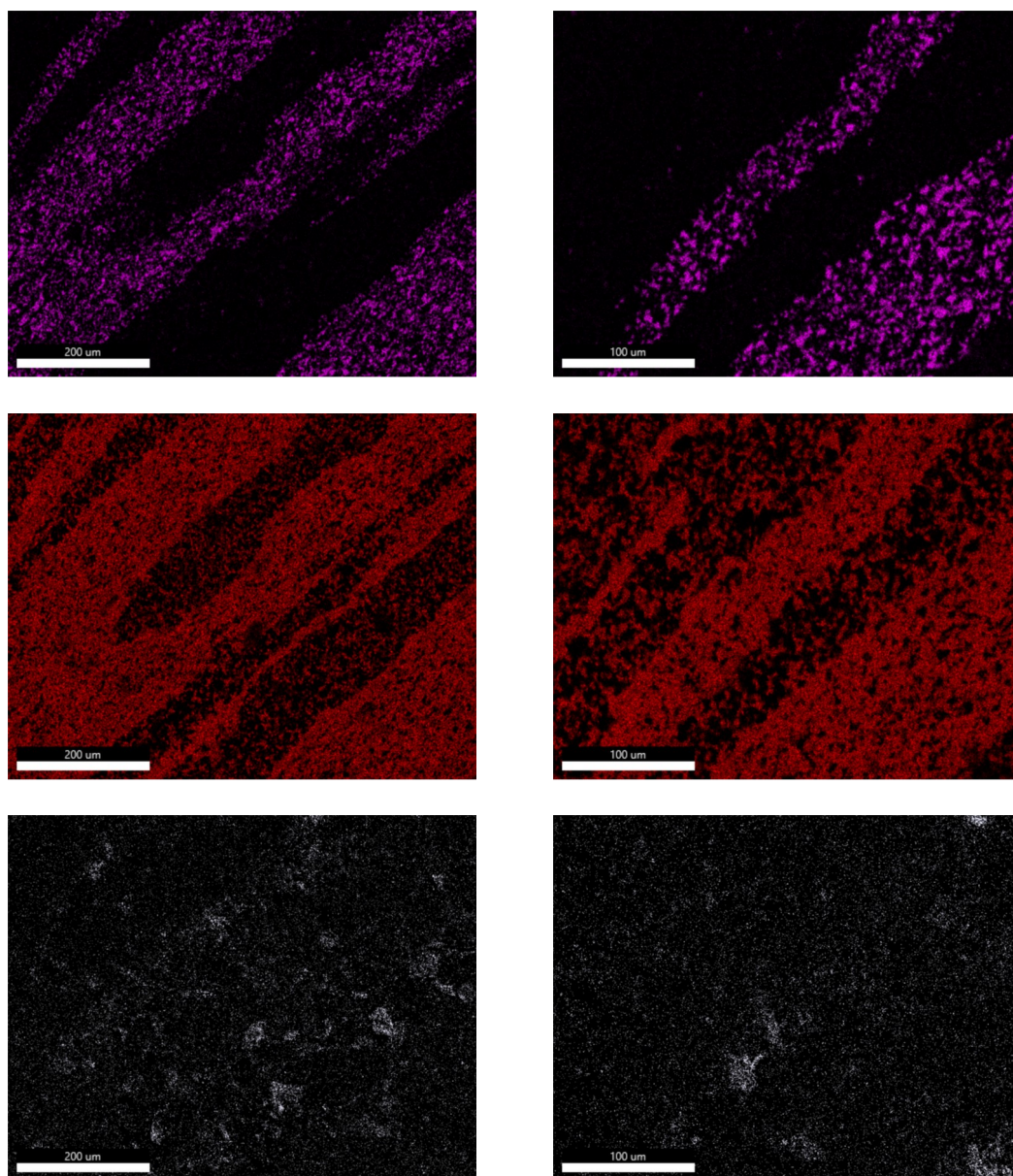
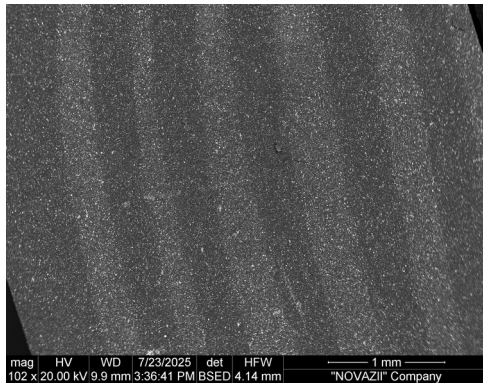
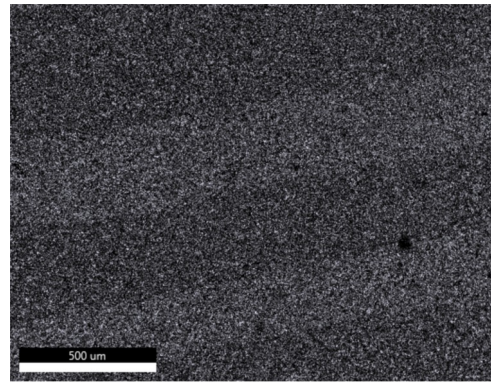


Рис. 4.10. Дані елементного аналізу зразка TBC5BC-TB15SC11C де кольори відповідають різним елементам: фіолетовий – Si; червоний – Ti; білий – O.



а)



б)

Рис. 4.11 Дані для зразка ТВС3ВС-ТВС4ТС: а) скануюча електронна мікроскопія у режимі детектування відбитих електронів; б) - елементний аналіз, де білий - Ті

Поєднання шарів із суттєво різними показниками твердості (HV) та тріщиностійкості (K_{IC}), але близькими коефіцієнтами термічного розширення для мінімізації внутрішніх напружень дозволяє суттєво підвищити його тріщиностійкість і стійкість до термічного удару: завдяки м'яким вуглецевим прошаркам реалізуються механізми відхилення, розгалуження та затуплення тріщин, що запобігає раптовому катастрофічному руйнуванню кераміки.

РОЗДІЛ 5. МЕХАНОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ПРЕКУРСОРІВ НА ОСНОВІ TiC-VN, TiN-VN ЯК ОСНОВИ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ГЕТЕРОФАЗНИХ КЕРАМІК

Використання механохімічного синтезу для отримання прекурсорів у системах TiC–VN та TiN–VN є важливим етапом розробки гетерофазних керамік, оскільки цей метод дозволяє досягти високої гомогенності та нанодисперсності компонентів, а також утворення твердих розчинів без тривалого високотемпературного впливу. Завдяки акумуляції енергії механічних деформацій у порошковій суміші ініціюються процеси твердофазної дифузії та фазових перетворень, що веде до формування нерівноважних станів кристалічної ґратки та твердих розчинів, що значно інтенсифікує подальше спікання та сприяє покращенню механічних характеристик готових композитів. Вивчення закономірностей механохімічного фазоутворення в зазначених системах є необхідним для керування мікроструктурними параметрами та покращення експлуатаційних властивостей керамічних матеріалів на основі тугоплавких сполук перехідних металів.

5.1. Обґрунтування вибору компонент для механохімічного синтезу

Карбіди титану (TiC) та нітриди (TiN, VN) успішно використовують як окремі добавки для покращення функціональних характеристик керамічних матеріалів [102-104]. Також їх застосовують у складі медичних титанових сплавів [105, 106]. Покращені механічні властивості було виявлено у кераміках PсBN (вміст сBN становить 60 об.%). Дані матеріали мають біндери, що містять відомі фази TiC і TiN разом із нітридом VN. Таке покращення характеристик пояснюють процесом утворення взаємних твердих розчинів. Ці тверді розчини з'являються у системах TiC–VN та TiN–

VN під час синтезу за умов високих тисків і температур (ВТВТ). Параметри синтезу складають 7,7 ГПа та 1900–2350 °С.

При певних режимах ВТВТ у композиті cBN–TiC–VN–Al виникають взаємні тверді розчини (Ti,V)(C,N) та (V,Ti)(N,C). Співвідношення компонентів у цьому композиті за об'ємом становить 60:17,5:17,5:5. Також у цьому ж матеріалі утворюються фази (Ti,V)N і (V,Ti)N [107].

5.2. Структурні дослідження та модельні уявлення про кінетику механохімічного синтезу твердих розчинів TiC-VN, TiN-VN

Детальне вивчення кінетики процесу взаємодії TiC та TiN з VN є важливим етапом дослідження. Ця взаємодія відбувається під час механохімічного синтезу. Для проведення синтезу використовувався високоенергетичний планетарний млин. У процесі роботи аналізувалися різні суміші TiC—VN та TiN—VN.

Тверді розчини TiC—VN та TiN—VN розглядаються, як самостійні системи та як адитиви до порошкової шихти на основі сполук перехідних металів. Очікується, що як самостійні системи TiC—VN та TiN—VN будуть проявляти кращі механічні характеристики, як це притаманно для інших твердих розчинів та ВЕК. Як адитиви дані системи можуть використовуватися з метою підвищення механічних характеристик. Зерна та окремі кластери адитиву в спеченому композиті будуть виступати сповільнювачами руху дислокацій та фронту тріщин, майже як м'які включення та пори, описані в теоретичній моделі у розділі 3.3.2.

5.2.1. Рентгеноструктурний аналіз структурних трансформацій твердих розчинів TiC-VN, TiN-VN при механохімічному синтезі

Суміші TiC з VN було досліджено методами рентгенівської дифракції. Ці суміші пройшли механохімічну обробку. Обробку проводили у високоенергетичному планетарному млині. Результати фазового аналізу XRD показали склад обох сумішей (TiC–VN та TiN–VN). У тестових зразках зафіксували наявність початкових фаз VN і TiC або TiN. Кінцеві продукти також містять невелику кількість забруднень (рис. 5.1). Ці забруднення складаються з матеріалу сталевих кульок.

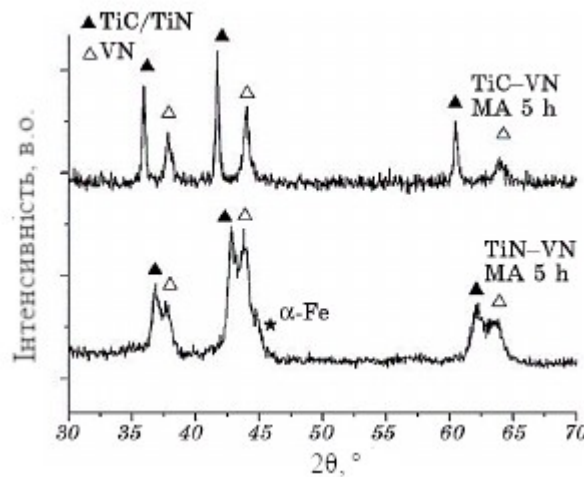


Рисунок 5.1. Дифрактограми еквімолярних сумішей TiC–VN та TiN–VN після 5 годин обробки в планетарному млині.

Параметри ґратки цих фаз мають відмінності від показників для початкових сумішей (таблиця 5.1). Розрахунок деформацій кристалічних ґраток проводили за формулою:

$$\varepsilon [\%] = \frac{100(a_t - a_0)}{a_0}, \quad (5.1)$$

де a_t – параметр ґратки у момент часу t , а a_0 – початковий параметр. За результатами аналізу видно, що деформації кристалічних ґраток нітридів TiN і VN значно більші, ніж у карбиду TiC.

Результати аналізу вказують на значні деформації кристалічних ґраток нітридів TiN і VN. Ці деформації є значно більшими порівняно з показниками для карбиду TiC. Також спостерігається поступове уширення дифракційних відбиттів. Цей ефект є особливо помітним для нітриду ванадію. Розрахунки виконували за допомогою методу найменших квадратів. Вони свідчать про те, що параметри ґраток карбиду TiC та нітриду VN суттєво змінюються під час механохімічної обробки. Характер цієї зміни не залежить від кількісного вмісту конкретної фази у суміші (таблиця 5.1).

Таблиця 5.1. Параметри, спотворення та мікродеформації ґраток фаз TiC, TiN та VN. Визначити величину мікродеформації ґраток нітридів, що існують у суміші TiN–VN, неможливо через перекриття відбиттів цих фаз (рис. 5.1).

Час розмолу, год.	Параметр ґратки a , нм	Спотворення ґратки ε , %	Мікродеформація	Параметр ґратки a , нм	Спотворення ґратки ε , %	Мікродеформація
Суміш TiC-VN						
	TiC			VN		
0	0,43252(3)	0	0	0,41251(6)	0	0
1	0,43246(3)	-0,0139	0,13(1)	0,41197(6)	-0,1302	0,20(4)
2	0,43242(4)	-0,0231	0,15(2)	0,41142(7)	-0,2642	0,40(5)
3	0,43240(6)	-0,0277	0,14(2)	0,41089(9)	-0,3927	0,46(8)
4	0,43266(9)	0,0324	0,12(1)	0,4112(1)	-0,3176	0,39(4)
5	0,43271(9)	0,0439	0,00(2)	0,4116(1)	-0,2254	0,25(2)
Суміш TiN-VN						
	TiC			VN		

0	0,42440(5)	0	–	0,41251(6)	0	–
1	0,42401(8)	–0,0919	–	0,41230(9)	–0,0509	–
2	0,42293(9)	–0,3464	–	0,41207(9)	–0,1067	–
3	0,4221(1)	–0,5419	–	0,4117(1)	–0,2061	–
4	0,4218(1)	–0,6126	–	0,4120(1)	–0,1139	–
5	0,4215(1)	–0,6833	–	0,4135(1)	0,2400	–

Для досліджених сумішей TiC-VN можна умовно виділити дві окремі області механохімічної (MX) обробки. Такий розподіл ґрунтується на даних таблиці 5.1 та рисунка 5.2. У межах цих областей характер зміни параметрів ґраток має індивідуальні особливості.

5.2.2. Формування модельних уявлень про кристалічну структуру синтезованих твердих розчинів

Для виявлення причин зміни значень спотворення ґратки, було проведено уточнення кристалічної структури TiC, TiN і VN у моделі NaCl-типу. Використовувалася просторова група Fm3m (№ 225). У цій моделі металеві атоми (Ti або V) займають позицію 4a 0 0 0. Атоми N або C займають позицію 4b 0.5 0.5 0.5. Результати показали особливості заповнення цих позицій. Позиція 4a стає майже порожньою. При цьому позиція 4b майже повністю заповнена атомами N або C. Проте фактор надійності RB перевищував значення 0,03. Для покращення показника RB було запропоновано та протестовано кілька структурних моделей для фаз TiC, TiN, VN; що знаходяться в MX оброблених сумішах TiC-VN та TiN-VN. Найкращу кореляцію між розрахованими та експериментальними інтенсивностями отримали для моделей, що наведені у таблиці 5.2. Для цих моделей значення

RV є меншим за 0,01 [104].

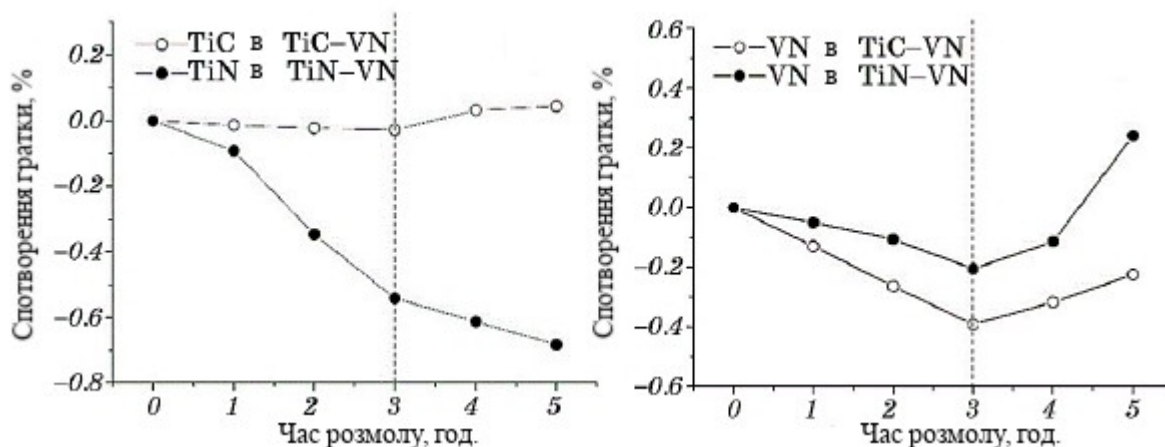


Рисунок 5.2. Спотворення кристалічних ґраток фаз TiC, TiN та VN під час MX синтезу суміші TiC–VN (а) та суміші TiN–VN (б) у планетарному млині.

Отримані результати з таблиці 5.2 вказують на певні трансформації кристалічної структури нітриду VN. Ці зміни відбуваються під час процесу механохімічного синтезу (MX). Певна частина атомів ванадію залишає металеву підґратку. Ця підґратка вміщує атоми V(1) та наявні вакансії Vac V(1) у позиції 4а. Одна частина зміщених атомів розташована в тетраедричних порах ґратки нітриду VN. Ці атоми V(2) займають позицію 4е. Друга частина цих атомів виходить зі складу нітриду VN. У результаті в зоні реакції утворюються окремі кластери ванадію.

Таблиця 5.2. Дані кристалічної структури фаз VN та TiC або TiN, що існують у сумішах TiC–VN та TiN–VN, оброблених протягом 5 годин у планетарному млині.

TiC в суміші TiC–VN					
Атом	Позиція	Положення	X	Y	Z
Ti(1)	3а	0,783(1)	0	0	0
Ti(2)	3а	0,217(1)	0	0	0,356(1)
N	3а	1,000(1)	0	0	0,5

Vac в Ti(1)	3a	-0,034(2)	0	0	0
Просторова група			R3m (No. 160)		
Параметри ґратки a, с нм			0,3057(2), 0,7482(2)		
Загальний ізотропний B-фактор			$2,56(3) \times 10^{-2}$		
Розрахований вміст, ат. %			49,3 Ti + 50.7 N		
Коефіцієнт надійності			$R_B = 0,008$		
VN в суміші TiC–VN					
Атом	Позиція	Положення	X	Y	Z
V(1)	4a	0,980(2)	0	0	0
V(2)	4e	0,020(2)	0,25	0,25	0,25
N	4b	1,000(1)	0,5	0,5	0,5
Vac в V(1)	4a	-0,126(4)	0	0	0
Просторова група			F-43m (No. 216)		
Параметри ґратки a, с нм			0,4116(1)		
Загальний ізотропний B-фактор			$3,69(1) \times 10^{-2}$		
Розрахований вміст, ат. %			47,0 V + 53,0 N		
Коефіцієнт надійності			$R_B = 0,004$		
TiN в суміші TiN–VN					
Атом	Позиція	Положення	X	Y	Z
Ti(1)	3a	0,783(1)	0	0	0
Ti(2)	3a	0,217(1)	0	0	0,356(1)
N	3a	1,000(1)	0	0	0,5
Vac in Ti(1)	3a	-0,034(2)	0	0	0
Просторова група			R3m (No. 160)		
Параметри ґратки a, с нм			0,2983(1), 0,7313(2)		

Загальний ізотропний В-фактор			$2,25(3) \times 10^{-2}$		
Розрахований вміст, ат. %			49,1 Ti + 50,9 N		
Коефіцієнт надійності			$R_B = 0,008$		
VN в суміші TiN–VN					
Атом	Позиція	Положення	X	Y	Z
V(1)	4a	0,955(2)	0	0	0
V(2)	4e	0,045(2)	0,25	0,25	0,25
N	4b	1,000(1)	0,5	0,5	0,5
Vac in V(1)	4a	-0,227(4)	0	0	0
Просторова група			F-43m (No. 216)		
Параметри ґратки a, c нм			0,4135(2)		
Загальний ізотропний В-фактор			$2,55(1) \times 10^{-2}$		
Розрахований вміст, ат. %			43,6 V + 56,4 N		
Коефіцієнт надійності			$R_B = 0,009$		

Трансформація кристалічної структури нітриду VN під час механохімічного синтезу (МА) показана на рисунку 5.3, а. На цьому рисунку видно, що основні атоми ванадію в нітриді VN оточені шістьма атомами азоту. Відстань між ними становить 0,206 нм (1 октаедр). Відстань можливої міграції атома ванадію в тетраедричну пору (3 тетраедр) дорівнює 0,180 нм. На рисунку 5.3, а цей напрямок вказаний стрілкою. Схожі міграції атомів титану під впливом МХ синтезу характерні також для нітриду TiN та карбіду TiC (рис. 5.3, b). Однак для цих сполук найкращі результати були отримані при використанні моделі ромбоєдричної структури. У цій моделі структури TiN та TiC представлені вздовж їхньої просторової діагоналі (Таблиця 5.2). Це відрізняє їх від кубічної структури VN. У такій структурі тетраедрична пора (тетраедр 3-Ti(2)Ti(1)4) стає деформованою. Відстані міграції атомів титану змінюються від приблизно 0,18 нм для трьох позицій до приблизно

0,24 нм для однієї позиції.

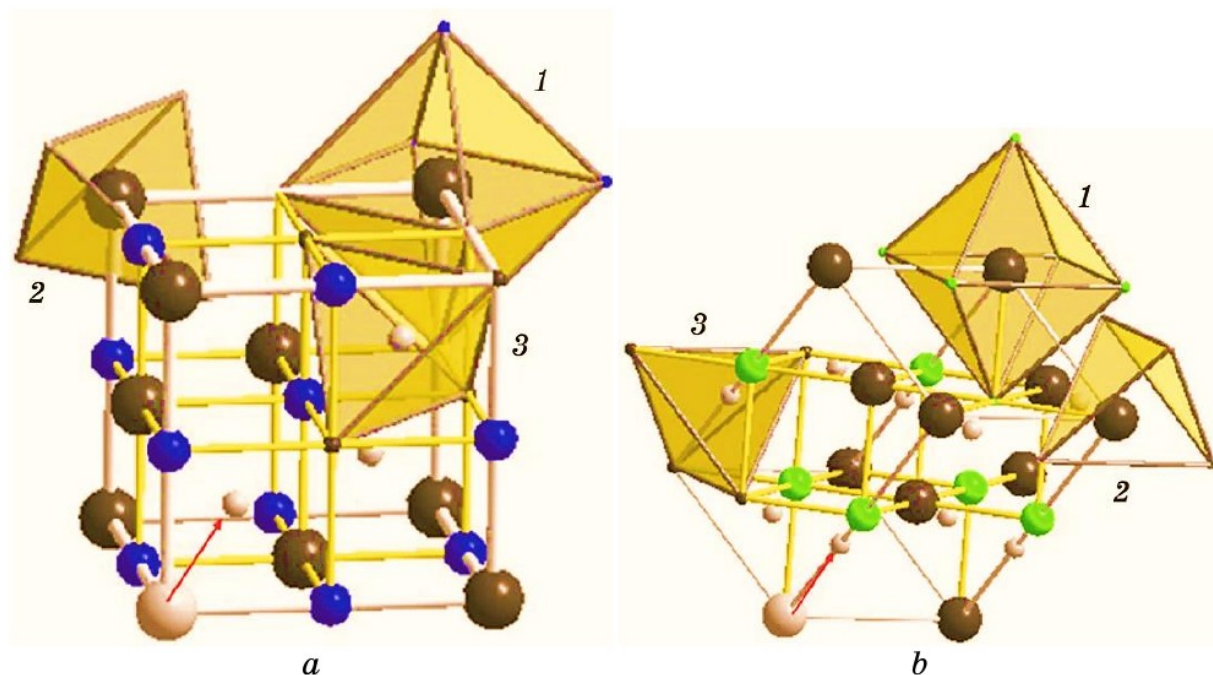


Рисунок 5.3. Розташування атомів у структурах фаз, що існують у сумішах TiC–VN та TiN–VN, оброблених у планетарному млині протягом 5 годин: нітрид VN (а), нітрид TiN або карбід TiC (b). Атоми позначені наступним чином: атоми металу – великі чорні кола, атоми азоту або вуглецю – кола середнього розміру синього чи зеленого кольору, а атоми металу, що перестрибнули з основної позиції, – маленькі світлі кола. Поліедри: 1—Me(1)N₆ або 1—Ti(1)C₆, 2—Me(1)Me(2)₄, 3—Me(2)Me(1)₄.

Різниця у можливих позиціях для розміщення атомів ванадію та титану зумовлена особливостями їхніх атомних зв'язків. Для атомів ванадію такою позицією є правильний тетраедр 3–V(2)V(1)₄. Для атомів титану позиція фактично є трикутником 3–Ti(2)Ti(1)₃. Спрямованість атомних зв'язків у ванадії або титані визначає ці відмінності. Кількісний вміст титану або ванадію було визначено за результатами уточнення кристалічної структури. Ці розрахунки проводили в межах запропонованих моделей (таблиця 5.2). Аналіз охоплював вміст металів у металевій підґратці структур (позиції 3а та 4а). Також було визначено кількість атомів у тетраедричних порах. У ці пори атоми мігрували під дією ударного навантаження під час МХ синтезу.

Отримані таким чином дані для фаз TiC та VN у суміші TiC–VN після МХ синтезу наведені на рисунку 5.4. Аналогічні графіки для фаз у суміші TiN–VN мають подібний характер. Загальний вміст металу в кожній із фаз VN, TiN та TiC представлений на рисунку 5.5.

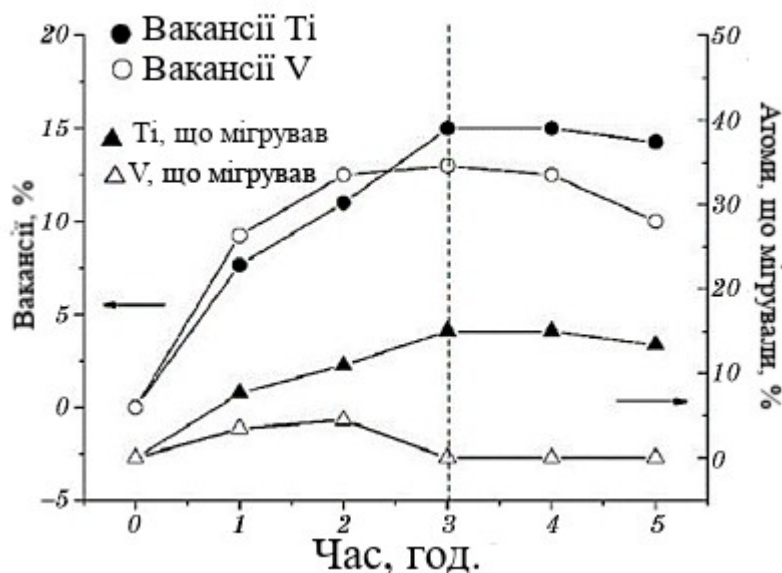


Рисунок 5.4. Графіки залежностей кількості доступних вакансій у металевій підґратці фаз TiC та VN, що існують у суміші TiC–VN, обробленій МХ (кола), а також кількості атомів, що перемістилися в тетраедричні пори (трикутники).

1.3. Кінетика МХ синтезу та його вплив на кристалічну ґратку

Детальне дослідження кристалічних структур фаз VN, TiN та TiC за допомогою рентгенівської дифракції (XRD) виявило певні закономірності. Ці тенденції стосуються кінетики механохімічного синтезу еквімолярних сумішей TiC–VN та TiN–VN під час обробки в планетарному млині. Також було встановлено характер взаємодії фаз у цих сумішах.

Накопичення дефектів у металевих підґратках фаз TiC, TiN та VN відбувається переважно на першому етапі механохімічної (МА) обробки. Цей

етап триває до 3 годин. Дане явище підтверджується графіками на рисунку 5.4. Частина атомів металу залишає кристалічну ґратку та утворює атомні кластери в зоні реакції порошку. Інша частина атомів мігрує в тетраедричні пори кристалічної структури. На першому етапі також спостерігається поступове зростання мікродеформацій кристалічної ґратки. Це корелює зі збільшенням її спотворень (таблиця 5.2, рис. 5.5) та зростанням густини дислокацій. Визначити величину мікродеформацій для нітридів у суміші TiN–VN неможливо. Це спричинено перекриттям відбиттів цих фаз (рис. 5.1).

Після 3 годин подрібнення сумішей TiC–VN та TiN–VN процес активної міграції атомів ванадію в тетраедричні пори VN припиняється. Водночас уповільнюється процес міграції атомів титану в тетраедричні пори TiC та TiN (рис. 5.4). Це призводить до зменшення деформації кристалічних ґраток нітридів TiN, VN та карбиду TiC (рис. 5.5). Проте параметри їхніх ґраток продовжують змінюватися (таблиця 5.1, рис. 5.2). Це може бути спричинено початком процесів заповнення вакансій у металевих підґратках. Вакансії заповнюються вільними атомами титану або ванадію, що перейшли до зони реакції подрібненого порошку.

Методом рентгенівської дифракції неможливо точно визначити кількість розчиненого металу. Це зумовлено близькістю функцій атомного розсіювання титану та ванадію. Проте про утворення взаємних твердих розчинів свідчать зміни параметрів ґраток. Параметр ґратки VN збільшується, оскільки атом титану має більший розмір порівняно з атомом ванадію. Параметри ґраток TiC та TiN зменшуються. Це відбувається попри скорочення кількості вакансій (таблиця 5.1, рис. 5.4). Основою механохімічного синтезу є механічна обробка твердих сумішей. Під час цього процесу відбувається подрібнення та пластична деформація речовин. Механічні напруження ініціюють утворення точкових дефектів у матеріалі. Це призводить до часткового руйнування кристалічної структури та появи активних центрів для подальших реакцій. У реакційній зоні з'являються кластери атомів ванадію та

титану, які залишили структури фаз TiN та VN. На це вказує зміна їхнього складу (рис. 5.6). Процес формування титанових кластерів під час обробки суміші TiC–VN відбувається повільніше. Накопичення дефектів супроводжується зростанням мікронапружень та густини дислокацій (рис. 5.5).

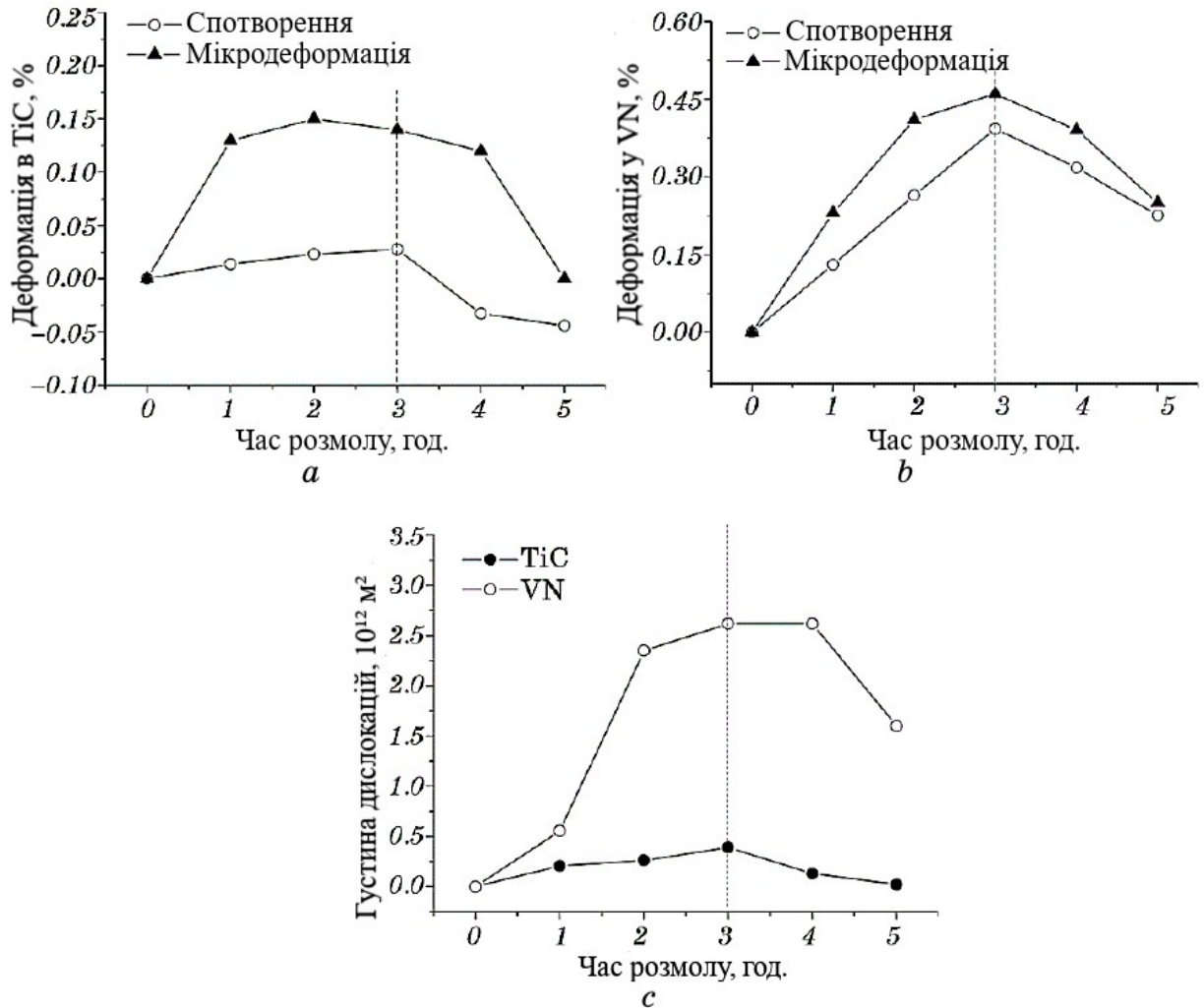


Рисунок 5.5 Залежності спотворення та мікродеформацій кристалічних ґраток фаз TiC (a) та VN (b), а також густини дислокацій (c) від часу обробки суміші TiC–VN у планетарному млині.

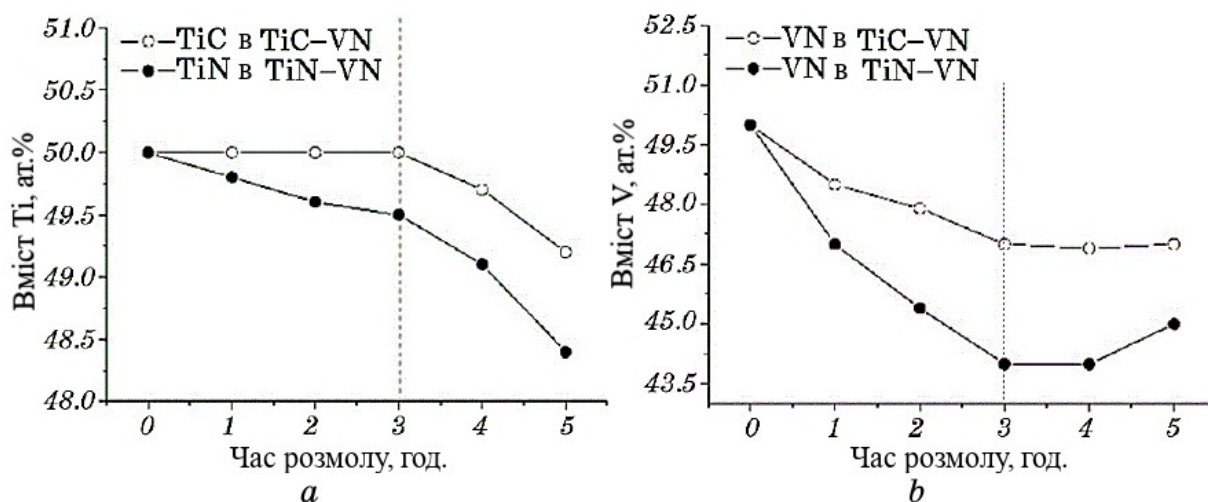


Рисунок 5.6. Залежність вмісту металів у кристалічних структурах фаз TiC, TiN, VN від часу обробки MX сумішей TiC–VN та TiN–VN у планетарному млині.

На другому етапі синтезу (після 3 годин обробки) напруження починають поступово релаксувати (рис. 5.5). Це пов'язано зі зменшенням кількості атомів у міжвузлях (рис. 5.4). Міжатомні зв'язки цих атомів є слабшими, що сприяє перенесенню маси в реакційну зону. Наявність вакансій у металевій підґратці та сформованих атомних кластерів сприяє створенню активних центрів. Це забезпечує подальше формування взаємних твердих розчинів. Показником цього є перевищення параметром ґратки нітриду VN його початкового значення (рис. 5.2, б). Ступінь впливу механохімічної обробки на фази VN, TiN та TiC пояснюється характеристиками цих речовин. Відповідні характеристики VN, TiN та TiC наведені в таблиці 5.3 Нітрид VN є найбільш чутливим до обробки, особливо за наявності TiN. Це пояснюється зростанням значень енергії дисоціації, температури плавлення та модуля Юнга в ряду VN→TiN→TiC. Також на процес синтезу сумішей впливає зниження теплопровідності в цьому ж ряду сполук.

Механохімічний синтез у системах TiC–VN та TiN–VN забезпечує отримання нанодисперсних твердих розчинів без тривалої високотемпературної обробки. Процес проходить дві стадії: протягом перших 3 годин триває активне накопичення дефектів та міграція атомів металів у

міжвузля, а надалі — релаксація напружень та заповнення вакансій, що веде до формування нерівноважних фаз. Найвищу чутливість до обробки виявляє нітрид VN через нижчу енергію дисоціації та температуру плавлення порівняно з TiN і TiC.

Таблиця 5.3 Деякі характеристики фаз, що входять до складу шихт TiC–VN та TiN–VN.

Фаза	Температура плавлення, °C	Енергія дисоціації	Модуль Юнга, ГПа	Теплопровідність, Вт/м·К
TiC	3260	1388	494	7
TiN	2930	1261	251	29
VN	2050	1197	210	60–120

Отже, механохімічний синтез дозволяє створювати тверді розчини TiC–VN і TiN–VN, які можуть слугувати вихідною сировиною для виробництва новітніх гетеромодульних матеріалів. Використання прекурсорів, оброблених таким чином, полегшує подальше спікання. Утворення взаємних твердих розчинів створює ефективні бар'єри для руху дислокацій і фронту тріщин, що суттєво підвищує механічні та експлуатаційні характеристики готової гетерофазної кераміки.

ВИСНОВКИ

1. Показано, що гаряче пресування суміші порошків ZrC з додаванням бору (B_4C або аморфного бору) та кремнію ($ZrSi_2$ або атомарного Si) за температури $1850\text{ }^\circ\text{C}$ та тиску 30 МПа призводить до формування нових кристалічних фаз ZrB_2 , SiC та виділення вуглецю у вигляді субмікронних пластинчастих включень графіту.

2. Вперше зафіксовано, що використання атомарного кремнію (система $ZrC+B_4C+Si$) викликає макроскопічне розшарування на внутрішню область локалізації SiC з дрібною мікроструктурою ($0,5\text{-}1\text{ мкм}$) збагаченою вуглецем та киснем і зовнішню область, що складається переважно з ZrB_2 зі значно більшими розмірами зерна ($2\text{-}4\text{ мкм}$) розділені поруватою межею.

3. Виявлено, що вуглецеві включення в керамічних композитах системи $ZrB_2\text{-}SiC\text{-}C$ зупиняють тріщину руйнування шляхом затуплення її вістря. Це призводить до істотного покращення тріщиностійкості композитів ($\sim 17\%$) та стійкості до термічного удару, зниження твердості ($15\text{-}20\%$). Водночас, вуглецеві включення зумовлюють зниження теплопровідності керамік $ZrB_2\text{-}SiC\text{-}C$ ($\sim 40\%$) внаслідок виникнення міжфазних меж з підвищеним термічним опором.

4. Показано, що варіювання складу порошкових прекурсорів дозволяє в широких межах змінювати вміст графітових включень в композитному матеріалі. Це створює передумови контрольованого впливу на термофізичні та механічні властивості, критичні для функціонування матеріалів в екстремальних умовах.

5. Проведено оцінку термомеханічної сумісності шарів на основі TiB_2 та B_4C з шарами на основі TiB_2 та SiC/TiC з підвищеним вмістом графіту. Встановлено оптимальні поєднання шарів, сумісні за коефіцієнтом термічного розширення. На цій підставі, використовуючи наявні інструменти варіювання вмісту графітових включень у складі матеріалу, було отримано

гетеромодульні керамічні мікроламінати $\text{TiB}_2\text{-C-SiC/TiB}_2\text{-C-B}_4\text{C}$ та $\text{TiB}_2\text{-C-B}_4\text{C/TiB}_2\text{-C-TiC}$.

6. Практично підтверджені фізичні засади підвищення тріщиностійкості та стійкості до термоудару шляхом реалізації гетеромодульного принципу побудови мікроламінітів. На прикладі системи $\text{TiB}_2\text{-C-B}_4\text{C/TiB}_2\text{-C-TiC}$ показано, що структурне конструювання такого типу дозволяє істотно покращити тріщиностійкість та стійкість до термічного удару, а також дозволяє уникнути швидкого катастрофічного крихкого руйнування за рахунок ініціювання процесів відхилення, розгалуження та затуплення вістря тріщини на м'яких вуглецевих прошарках.

7. Дослідження підтвердило можливість створення твердих розчинів систем TiC-VN та TiN-VN за допомогою механохімічного синтезу, які можуть бути використані в якості прекурсорів для створення гетеромодульних матеріалів нового типу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] M. Priyadarshini, S. Pradhan, and R. Samantray, *Advanced Flexible Ceramics; 11 - Methods for ceramic machining*. Elsevier, 2023. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-98824-7.00011-7>.
- [2] T. Dash, S. T. Rani, B. Dash, and S. K. Biswal, *Advanced Flexible Ceramics; 25 - Development of an advanced flexible ceramic material from graphene-incorporated alumina nanocomposite*. Elsevier, 2023. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-98824-7.00027-0>.
- [3] S. K. Srivastava et al., *Advanced Flexible Ceramics; 1 - Existence of advanced ceramic materials in human life*. Elsevier, 2023. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89952-9.00013-0>.
- [4] D. Ravi, R. Ravichandran, P. Bandyopadhyay, and A. K. Mukhopadhyay, *Advanced Flexible Ceramics; 5 - Mechanical properties of flexible ceramics*. Elsevier, 2023. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-98824-7.00005-1>.
- [5] M. Pomeroy and S. Hampshire, *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses; Overview: Characterization and Modelling of Ceramics and Glasses*. Elsevier, 2021. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818542-1.00091-6>.
- [6] P. Hvizdoš, *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses; Wear and Erosion Resistant Ceramic Materials*. Elsevier, 2021. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818542-1.00056-4>.
- [7] Griffith A. A., *The Phenomena of Rupture and Flow in Solids*, vol. 221. in *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, vol. 221. 1921.
- [8] B. Da et al., *Advanced Flexible Ceramics; 22 - Advanced ceramics for anticorrosion and antiwear ceramic coatings*. Elsevier, 2023. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-98824-7.00024-5>.
- [9] S. Das, K. Parida, N. Bej, and M. Mallik, *Advanced Flexible Ceramics; 4 - Microstructural characteristics of flexible ceramics*. Elsevier, 2023. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-98824-7.00004-X>.
- [10] D. P. Kaur, S. Raj, and M. Bhandari, *Advanced Flexible Ceramics; 2 - Recent advances in structural ceramics*. Elsevier, 2023. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89952-9.00008-7>.
- [11] P. Sharma, G. Sharma, and R. Punia, *Advanced Ceramics for Versatile Interdisciplinary Applications; Chapter 18 - Graphene: A prime choice for ceramic composites*. Elsevier, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89952-9.00009-9>.
- [12] S. Sarapure, P. Maiti, and A. K. Mukhopadhyay, *Advanced Flexible Ceramics; 18 - Advanced tape cast multilayer thin ceramics and composites with inelastic failure behaviors for damage-resistant applications*. Elsevier, 2023. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-98824-7.00019-1>.

- [13] X. Chen, J. Yin, A. Xia, X. Liu, and Z. Huang, *Advanced Ceramics for Versatile Interdisciplinary Applications; Chapter 3 - Laser additive manufacturing of SiC ceramics*,. Elsevier, 2022. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89952-9.00014-2>.
- [14] V. Gurylev, *Advanced Flexible Ceramics; 8 - Chemical vapor deposition processing and its relevance to build flexible ceramics materials*,. Elsevier, 2023. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-98824-7.00008-7>.
- [15] D. Ganguli and M. Chatterjee, *Ceramic Powder Preparation: A Handbook*. 1997. doi: [doi:10.1007/978-1-4615-6323-5](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-6323-5).
- [16] D. Houivet and J. Bernard, *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses; Powder Mixing and Grinding Processes for Ceramics*. Elsevier, 2021. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818542-1.00056-4>.
- [17] M. Dondi, “Powder Granulation and Compaction,” in *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*, M. Pomeroy, Ed., Oxford: Elsevier, 2021, pp. 136–145. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.12103-4>.
- [18] F. Petit, “Green Machining of Ceramics,” in *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*, M. Pomeroy, Ed., Oxford: Elsevier, 2021, pp. 222–226. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11731-X>.
- [19] R. Krishnan P P, S. Vijayan, P. Wilson, P. A. Kumar, and K. Prabhakaran, “Machinable green bodies by dry pressing of alumina powder using natural rubber latex as a cross-linkable binder,” *Powder Technol.*, vol. 385, pp. 227–233, Jun. 2021, doi: [10.1016/j.powtec.2021.02.054](https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.02.054).
- [20] N. S. Yüzbaşı and T. Graule, “Colloid Casting Processes: Slip Casting, Centrifugal Casting, and Gel Casting,” in *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*, M. Pomeroy, Ed., Oxford: Elsevier, 2021, pp. 146–153. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11767-9>.
- [21] M. Naebe and K. Shirvanimoghaddam, “Functionally graded materials: A review of fabrication and properties,” *Appl. Mater. Today*, vol. 5, pp. 223–245, Dec. 2016, doi: [10.1016/j.apmt.2016.10.001](https://doi.org/10.1016/j.apmt.2016.10.001).
- [22] W. Du, X. Ren, Z. Pei, and C. Ma, “Ceramic Binder Jetting Additive Manufacturing: A Literature Review on Density,” *J. Manuf. Sci. Eng.*, vol. 142, no. 040801, Feb. 2020, doi: [10.1115/1.4046248](https://doi.org/10.1115/1.4046248).
- [23] Y. Lakhdar, C. Tuck, J. Binner, A. Terry, and R. Goodridge, “Additive manufacturing of advanced ceramic materials,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 116, p. 100736, Feb. 2021, doi: [10.1016/j.pmatsci.2020.100736](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100736).
- [24] E. O. Hall, “The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results,” *Proc. Phys. Soc. Sect. B*, vol. 64, no. 9, p. 747, Sep. 1951, doi: [10.1088/0370-1301/64/9/303](https://doi.org/10.1088/0370-1301/64/9/303).
- [25] D. Houivet and J. Bernard, “Powder Mixing and Grinding Processes for Ceramics,” in *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*, M. Pomeroy, Ed., Oxford: Elsevier, 2021, pp. 112–135. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818542-1.00109-0>.

- [26] C. F. Burmeister and A. Kwade, "Process engineering with planetary ball mills," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 18, pp. 7660–7667, Aug. 2013, doi: 10.1039/C3CS35455E.
- [27] H. X. Khoa, S. Bae, S. Bae, B. Kim, and J. S. Kim, "Planetary Ball Mill Process in Aspect of Milling Energy," *J. Powder Mater.*, vol. 21, no. 2, pp. 155–164, Apr. 2014, doi: 10.4150/KPMI.2014.21.2.155.
- [28] Y. Hu, B. Li, C. Yu, H. Fang, and Z. Li, "Mechanochemical preparation of single atom catalysts for versatile catalytic applications: A perspective review," *Mater. Today*, vol. 63, pp. 288–312, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.mattod.2023.01.019.
- [29] Mohd. Rashid *et al.*, "Ball-mill-assisted mechanochemical approaches for heterocyclic compound synthesis (2015–2024)," *Mol. Divers.*, Apr. 2025, doi: 10.1007/s11030-025-11176-9.
- [30] A. Thomas and H. Jones, "HOT PRESSING OF CERAMIC POWDERS," *Powder Metall.*, no. 3, pp. 160–169, 1960, doi: <https://doi.org/10.1179/pom.1960.3.6.010>.
- [31] X. Zhang, P. Hu, J. Han, S. Meng, and S. Du, "Research progress on ultra-high temperature ceramic composites.," *Chin. Sci. Bull.*, no. 60, pp. 257–266, 2015, doi: <https://doi.org/10.1360/N972014-00456>.
- [32] A. Kolek *et al.*, "High temperature ablation of hot pressed HfC-SiC ceramics.," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2023, doi: <https://doi.org/10.1111/ijac.14543>.
- [33] M. Kakroudi, M. Alvari, M. Asl, N. Vafa, and T. Rabizadeh, "Hot pressing and oxidation behavior of ZrB₂-SiC-TaC composites.," *Ceram. Int.*, no. 46, pp. 3725–3730, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.093>.
- [34] A. Bellosi, F. Monteverde, and D. Sciti, "Fast Densification of Ultra-High-Temperature Ceramics by Spark Plasma Sintering.," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, no. 3, pp. 32–40, 2006, doi: <https://doi.org/10.1111/J.1744-7402.2006.02060.X>.
- [35] G. Zhang, Z. Deng, N. Kondo, J. Yang, and T. Ohji, "Reactive Hot Pressing of ZrB₂-SiC Composites.," *J. Am. Ceram. Soc.*, no. 83, pp. 2330–2332, 2004, doi: <https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.2000.TB01558.X>.
- [36] J. W. Zimmermann, G. E. Hilmas, W. G. Fahrenholtz, F. Monteverde, and A. Bellosi, "Fabrication and properties of reactively hot pressed ZrB₂-SiC ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 7, pp. 2729–2736, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.11.074.
- [37] O. Popov, J. Vleugels, E. Zeynalov, and V. Vishnyakov, "Reactive hot pressing route for dense ZrB₂-SiC and ZrB₂-SiC-CNT ultra-high temperature ceramics.," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.039>.
- [38] F. Monteverde, "Progress in the fabrication of ultra-high-temperature ceramics: 'in situ' synthesis, microstructure and properties of a reactive hot-pressed HfB₂-SiC composite.," *Compos. Sci. Technol.*, no. 65, pp. 1869–1879, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/J.COMPSCITECH.2005.04.003>.

- [39] S. Lee, Y. Seong, S. Baek, E. Kang, and D. Kim, "Fabrication and Properties of Reactively Hot Pressed HfB₂-HfC Ultra-High Temperature Ceramics.," *Journal Korean Ceram. Soc.*, no. 47, pp. 534–539, 2010, doi: <https://doi.org/10.4191/KCERS.2010.47.6.534>.
- [40] B. Golla, A. Mukhopadhyay, B. Basu, and S. Thimmappa, "Review on ultra-high temperature boride ceramics.," *Prog. Mater. Sci.*, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100651>.
- [41] W. Fahrenholtz and G. Hilmas, "Ultra-high temperature ceramics: Materials for extreme environments.," *Scr. Mater.*, no. 129, pp. 94–99, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2016.10.018>.
- [42] M. S. Asl and M. G. Kakroudi, "Fractographical assessment of densification mechanisms in hot pressed ZrB₂-SiC composites.," *Ceram. Int.*, no. 40, pp. 15273–15281, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2014.07.023>.
- [43] M. S. Asl, F. Golmohammadi, M. G. Kakroudi, and M. Shokouhimehr, "Synergetic effects of SiC and CsF in ZrB₂-based ceramic composites. Part I: Densification behavior," *Ceram. Int.*, 2015, doi: [doi:10.1016/j.ceramint.2015.11.139](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.139).
- [44] S. Failla, P. Galizia, S. Fu, S. Grasso, and D. Sciti, "Formation of high entropy metal diborides using arc-melting and combinatorial approach to study quinary and quaternary solid solutions.," *Journal Eur. Ceram. Soc.*, no. 40, pp. 588–593, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.051>.
- [45] W. Fahrenholtz, G. Hilmas, I. Talmy, and J. Zaykoski, "Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium.," *J. Am. Ceram. Soc.*, no. 90, pp. 1347–1364, 2007, doi: <https://doi.org/10.1111/J.1551-2916.2007.01583.X>.
- [46] X. Xu *et al.*, "Difference evaluation on ablation behaviors of ZrC-based and ZrB₂-based UHTCs coatings.," *Corros. Sci.*, vol. 109181, no. 180, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109181>.
- [47] M. Belmonte, "Advanced Ceramic Materials for High Temperature Applications.," *Adv. Eng. Mater.*, no. 8, 2006, doi: <https://doi.org/10.1002/ADEM.200500269>.
- [48] B. Mohammadzadeh *et al.*, "Manufacturing ZrB₂-SiC-TaC Composite: Potential Application for Aircraft Wing Assessed by Frequency Analysis through Finite Element Model.," *Materials*, no. 13, 2020, doi: <https://doi.org/10.3390/ma13102213>.
- [49] Y. Cheng *et al.*, "ZrB₂-based 'Brick-and-Mortar' Composites Achieving the Synergy of Superior Damage Tolerance and Ablation Resistance.," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.0c08206>.
- [50] D. Glass, "Physical Challenges and Limitations Confronting the Use of UHTCs on Hypersonic Vehicles.," 2011. doi: <https://doi.org/10.2514/6.2011-2304>.
- [51] M. Patel, V. Singh, J. Reddy, V. Prasad, and V. Jayaram, "Densification mechanisms during hot pressing of ZrB₂-20 vol.% SiC composite.," *Scr. Mater.*, no. 69, pp. 370–373, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2013.05.021>.

- [52] P. Hu, X.-H. Zhang, J.-C. Han, X.-G. Luo, and S.-Y. Du, “Effect of Various Additives on the Oxidation Behavior of ZrB₂-Based Ultra-High-Temperature Ceramics at 1800°C.,” *Journal Am. Ceram. Soc.*, vol. 2, no. 93, pp. 345–349, 2010, doi: [doi:10.1111/j.1551-2916.2009.03420.x](https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03420.x).
- [53] P. Zhou, Z. Wang, Y. Fan, P. Hu, X. Zhang, and W. Han, “Thermal Shock Resistance of Laminated ZrB₂-SiC Ceramic Evaluated by Indentation Technique.,” *J. Am. Ceram. Soc.*, no. 98, pp. 2866–2872, 2015, doi: <https://doi.org/10.1111/JACE.13697>.
- [54] O. Popov, T. Avramenko, and V. Vishnyakov, “Thermal conductivity and thermal shock resistance of TiB₂-based UHTCs enhanced by graphite platelets,” *Mater. Today Commun.*, no. 101756, 2020, doi: [doi:10.1016/j.mtcomm.2020.101756](https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101756).
- [55] S. Huo *et al.*, “Reactive sintering behavior and enhanced densification of (Ti,Zr)B₂-(Zr,Ti)C composites.,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.037>.
- [56] J. Marschall, D. Pejaković, W. Fahrenholtz, G. Hilmas, F. Panerai, and O. Chazot, “Temperature Jump Phenomenon During Plasmatron Testing of ZrB₂-SiC Ultrahigh-temperature Ceramics.,” *J. Thermophys. Heat Transf.*, no. 26, pp. 559–572, 2012, doi: <https://doi.org/10.2514/1.60257>.
- [57] Y. Cheng, Y. Liu, Y. An, and N. Hu, “High thermal-conductivity rGO/ZrB₂-SiC ceramics consolidated from ZrB₂-SiC particles decorated GO hybrid foam with enhanced thermal shock resistance.,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, no. 40, pp. 2760–2767, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.029>.
- [58] Y. Bai, M. Sun, M. Li, S. Fan, and L. Cheng, “Comparative evaluation of two different methods for thermal shock resistance of laminated ZrB₂-SiCw/BN ceramics,” *Ceram. Int.*, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2018.07.221>.
- [59] F. Moghanlou *et al.*, “A numerical approach to the heat transfer in monolithic and SiC reinforced HfB₂, ZrB₂ and TiB₂ ceramic cutting tools,” *Ceram. Int.*, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2019.05.095>.
- [60] M. Mallik, A. Kailath, K. Ray, and R. Mitra, “Electrical and thermophysical properties of ZrB₂ and HfB₂ based composites.,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, no. 32, pp. 2545–2555, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2012.02.013>.
- [61] E. Irom, M. Zakeri, M. Razavi, and M. Farvizi, “ZrB₂-based ultrahigh-temperature ceramic with various SiC particle size: Microstructure, thermodynamical behavior, and mechanical properties.,” *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2024, doi: <https://doi.org/10.1111/ijac.14855>.
- [62] S. Zhang, G. Hilmas, and W. Fahrenholtz, “Mechanical properties of sintered ZrB₂-SiC ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, no. 31, pp. 893–901, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2010.11.013>.
- [63] S. Huo *et al.*, “Reactive hot pressing of super hard (Ti,Ta)(B,C)-(Ta,Ti)C composites,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 140292, no. 800, 2021, doi: [doi:10.1016/j.msea.2020.140292](https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140292).

- [64] M. R. Derakhshandeh *et al.*, “Fabrication of $(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{B}_2\text{-(Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{N}$ composites by reactive spark plasma sintering of $\text{ZrB}_2\text{-TiN}$,” *J. Alloys Compd.*, vol. 161403, no. 887, 2021.
- [65] A. Namini, S. Delbari, M. Asl, Q. Le, and M. Shokouhimehr, “Characterization of reactive spark plasma sintered $(\text{Zr,Ti})\text{B}_2\text{-ZrC-SiC}$ composites,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, no. 119, pp. 187–195, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2021>.
- [66] Q. Kong, S. Huo, L. Chen, Y. Wang, J. Ouyang, and Y. Zhou, “Microstructure evolution of diboride and carbide phases in platelets-toughened $(\text{Zr, Ti})\text{C-(Ti, Zr)}\text{B}_2$ ceramics via reaction pressureless sintering,” *Ceram. Int.*, vol. 50, no. 22, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.08.376>.
- [67] B. Wei, W. Jiang, D. Wang, L. Wang, L. Chen, and Y. Wang, “Dual plate-like grains of $(\text{Ti, Zr})\text{B}_2$ and W_2B_5 toughened solid solution composites fabricated via in-situ reaction spark plasma sintering of $(\text{Ti, W})\text{C}$ and ZrB_2 powders,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 44, no. 11, pp. 6206–6222, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.03.066>.
- [68] J. López-Arenal, B. M. Moshtaghioun, D. Gómez-García, and A. L. Ortiz, “Processing of ZrB_2 tribo-ceramics by reactive spark plasma sintering of $\text{ZrH}_2\text{+2B}$ subjected to high-energy pre-ball-milling,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 12, no. 43, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.04.047>.
- [69] G. Tallarita, R. Licheri, S. Garroni, S. Barbarossa, R. Orrù, and G. Cao, “High-entropy transition metal diborides by reactive and non-reactive spark plasma sintering: A comparative investigation,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.031>.
- [70] D. Wang *et al.*, “Reactive spark plasma sintering of an electrically conductive $\text{B}_4\text{C-SiC-ZrB}_2$ composite with enhanced mechanical properties,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 44, no. 5, pp. 2720–2729, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.12.074>.
- [71] V.-Q. Nguyen, J.-S. Kim, H. Seo, and S.-H. Lee, “Effects of high-energy ball milling and reactive spark plasma sintering on the densification, microstructure, and mechanical properties of ultra-fine and X-ray pure $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ composites,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 44, no. 15, p. 116714, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.116714>.
- [72] C. Tao *et al.*, “Ablation behavior and mechanism of $(\text{PyC-Csf})/\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrC}$ ceramics sintered by reactive spark plasma sintering at low temperature,” *Corros. Sci.*, vol. 229, p. 111873, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2024.111873>.
- [73] N. Akhlaghi, Z. Balak, and E. Birgani, “Milling time and sintering parameters optimization to fabricate $\text{ZrB}_2\text{-30 vol\% SiC}$ composite with highest thermal shock resistance,” *Mater. Res. Express*, no. 6, 2019, doi: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab0782>.
- [74] F. Darihaki, Z. Balak, and R. Eatemadi, “Effect of nano and micro SiC particles on the microstructure and fracture toughness of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$

- nanocomposite produced by SPS method.,” *Mater. Res. Express*, no. 6, 2019, doi: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab2e45>.
- [75] L. Li, H. Li, Y. Li, X. Yin, Q. Shen, and Q. Fu, “A SiC-ZrB₂-ZrC coating toughened by electrophoretically-deposited SiC nanowires to protect C/C composites against thermal shock and oxidation,” *Appl. Surf. Sci.*, no. 349, pp. 465–471, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2015.05.028>.
- [76] W. Guo, Y. You, G. Zhang, S. Wu, and H. Lin, “Improvement of fracture toughness of ZrB₂-SiC composites with carbon interfaces,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, no. 35, pp. 1985–1989, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2014.12.026>.
- [77] D. Zhang *et al.*, “Enhanced mechanical properties and thermal shock resistance of Cf/ZrB₂-SiC composite via an efficient slurry injection combined with vibration-assisted vacuum infiltration.,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.003>.
- [78] Z. Wang, P. Zhou, and Z. Wu, “Effect of surface oxidation on thermal shock resistance of ZrB₂-SiC-ZrC ceramic at temperature difference from 800 to 1900 °C.,” *Corros. Sci.*, no. 98, pp. 233–239, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2015.05.035>.
- [79] Z. Wu, Z. Wang, G. Shi, and J. Sheng, “Effect of surface oxidation on thermal shock resistance of the ZrB₂-SiC-ZrC ceramic.,” *Compos. Sci. Technol.*, no. 71, pp. 1501–1506, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/J.COMPSCITECH.2011.06.008>.
- [80] B. R. Lawn and R. F. Cook, “Probing material properties with sharp indenters: a retrospective,” *J. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 1, pp. 1–22, Jan. 2012, doi: [10.1007/s10853-011-5865-1](https://doi.org/10.1007/s10853-011-5865-1).
- [81] K. Niihara, R. Morena, and D. P. H. Hasselman, “Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios.,” *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 1, no. 1, pp. 13–16, 1982, doi: [doi:10.1007/bf00724706](https://doi.org/10.1007/bf00724706).
- [82] Z. Li, A. Ghosh, A. S. Kobayashi, and R. C. Bradt, “Indentation Fracture Toughness of Sintered Silicon Carbide in the Palmqvist Crack Regime,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 72, no. 6, pp. 904–911, 1989, doi: [10.1111/j.1151-2916.1989.tb06242.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb06242.x).
- [83] I. L. Shabalina, *Ultra-High Temperature Materials V: Refractory Carbides IV (Mo Carbides)*. Cham: Springer Nature Switzerland, 2025. doi: [10.1007/978-3-031-90263-5](https://doi.org/10.1007/978-3-031-90263-5).
- [84] O. Popov and V. Vishnyakov, “Fracture toughness in some hetero-modulus composite carbides: carbon inclusions and voids,” *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 116, pp. 1–9, Jul. 2016, doi: [10.1080/17436753.2016.1208470](https://doi.org/10.1080/17436753.2016.1208470).
- [85] O. Popov, S. Tidén, M. Taher, U. Jansson, and V. Vishnyakov, “Influence of reduced graphene oxide and carbon black on mechanical and thermal characteristics of TiB₂-SiC ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 44, no. 8, pp. 4844–4852, Jul. 2024, doi: [10.1016/j.jeurceramsoc.2024.02.029](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.02.029).
- [86] Hollomon, John H., “Tensile Deformation,” *Trans. Metall. Soc. AIME*, vol. 162, pp. 268–290, 1945.

- [87] “Fracture toughness in some hetero-modulus composite carbides: carbon inclusions and voids | Request PDF,” *ResearchGate*, Accessed: Jan. 28, 2026. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/305523250_Fracture_toughness_in_some_hetero-modulus_composite_carbides_carbon_inclusions_and_voids
- [88] T. J. Lu and N. A. Fleck, “The thermal shock resistance of solids,” *Acta Mater.*, vol. 46, no. 13, pp. 4755–4768, Aug. 1998, doi: 10.1016/S1359-6454(98)00127-X.
- [89] F. Nakamori, Y. Ohishi, H. Muta, K. Kurosaki, K. Fukumoto, and S. Yamanaka, “Mechanical and thermal properties of bulk ZrB₂,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 467, pp. 612–617, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.jnucmat.2015.10.024.
- [90] R. G. Munro, “Material Properties of a Sintered α -SiC,” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 26, no. 5, pp. 1195–1203, Sep. 1997, doi: 10.1063/1.556000.
- [91] L. Zhao, J. Tang, M. Zhou, and K. Shen, “A review of the coefficient of thermal expansion and thermal conductivity of graphite,” *New Carbon Mater.*, vol. 37, no. 3, pp. 544–555, Jun. 2022, doi: 10.1016/S1872-5805(22)60603-6.
- [92] J. M. Lonergan, W. G. Fahrenholtz, and G. E. Hilmas, “Zirconium Diboride with High Thermal Conductivity,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, no. 6, pp. 1689–1691, 2014, doi: <https://doi.org/10.1111/jace.12950>.
- [93] B. Román-Manso, Y. Chevillotte, M. I. Osendi, M. Belmonte, and P. Miranzo, “Thermal conductivity of silicon carbide composites with highly oriented graphene nanoplatelets,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 16, pp. 3987–3993, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.06.016.
- [94] E. Zhmurikov, I. Savchenko, S. Stankus, O. S. Yatsuk, and L. Tecchio, “Measurements of the thermophysical properties of graphite composites for a neutron target converter,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.*, vol. 674, pp. 79–84, May 2012, doi: 10.1016/j.nima.2012.01.015.
- [95] D. S. Smith, S. Fayette, S. Grandjean, C. Martin, R. Telle, and T. Tonnessen, “Thermal Resistance of Grain Boundaries in Alumina Ceramics and Refractories,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 86, no. 1, pp. 105–111, 2003, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03285.x>.
- [96] O. Popov and V. Vishnyakov, “The influence of porosity and alloying elements on tungsten-based composites thermal conductivity,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 611, p. 155817, Jun. 2025, doi: 10.1016/j.jnucmat.2025.155817.
- [97] J. W. Zimmermann, G. E. Hilmas, W. G. Fahrenholtz, R. B. Dinwiddie, W. D. Porter, and H. Wang, “Thermophysical Properties of ZrB₂ and ZrB₂-SiC Ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 5, pp. 1405–1411, 2008, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02268.x>.
- [98] C.-W. Nan, R. Birringer, D. R. Clarke, and H. Gleiter, “Effective thermal conductivity of particulate composites with interfacial thermal resistance,” *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no. 10, pp. 6692–6699, May 1997, doi: 10.1063/1.365209.

- [99] O. Popov, V. Vishnyakov, S. Chornobuk, I. Totsky, and I. Plyushchay, “Mechanisms of TiB₂ and graphite nucleation during TiC–B₄C high temperature interaction,” *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 14, pp. 16740–16747, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.05.209.
- [100] O. Popov, J. Vleugels, A. Huseynov, and V. Vishnyakov, “Reactive sintering of TiB₂-SiC-CNT ceramics,” *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 17, Part B, pp. 22769–22774, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.07.317.
- [101] O. Popov *et al.*, “Reaction Sintering of Machinable TiB₂-BN-C Ceramics with In-Situ Formed h-BN Nanostructure,” *Nanomaterials*, vol. 12, no. 8, p. 1379, Jan. 2022, doi: 10.3390/nano12081379.
- [102] P. Patsalas *et al.*, “Conductive nitrides: Growth principles, optical and electronic properties, and their perspectives in photonics and plasmonics,” *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 123, pp. 1–55, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.mser.2017.11.001.
- [103] S. Mahadik *et al.*, “Syntheses and electronic structure engineering of transition metal nitrides for supercapacitor applications,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 10, no. 28, pp. 14655–14673, Jul. 2022, doi: 10.1039/D2TA02584A.
- [104] A. Aramian, Z. Sadeghian, M. Narimani, N. Razavi, and F. Berto, “A review on the microstructure and properties of TiC and Ti(C,N) based cermets,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 115, p. 106320, Sep. 2023, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2023.106320.
- [105] H. C. Man, S. Zhang, F. T. Cheng, and T. M. Yue, “Microstructure and formation mechanism of *in situ* synthesized TiC/Ti surface MMC on Ti-6Al-4V by laser cladding,” *Scr. Mater.*, vol. 44, no. 12, pp. 2801–2807, Jun. 2001, doi: 10.1016/S1359-6462(01)00977-0.
- [106] W.-H. Wei, Z.-N. Shao, J. Shen, and X.-M. Duan, “Microstructure and mechanical properties of in situ formed TiC-reinforced Ti–6Al–4V matrix composites,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 2, pp. 191–198, Jan. 2018, doi: 10.1080/02670836.2017.1366737.
- [107] N. Belyavina, O. Nakonechna, A. Kuryliuk, P. Kogutyuk, D. Stratiichuk, and V. Turkevich, “Formation of Nanoscale (Ti,V)N Solid Solutions from Equimolar TiN/VN Blend at Mechanical Alloying or HPHT Sintering,” *Mater. Proc.*, vol. 14, no. 1, p. 16, 2023, doi: 10.3390/IOCN2023-14518.

ПОДЯКА

Щиро дякую Попову Олексію Юрійовичу за наставництво та професійну підтримку. Ваші поради допомогли мені не лише розширити мої компетенції, а й по-новому поглянути на складні виклики. Дякую за ваш час, терпіння та готовність ділитися досвідом — це стало неоціненним внеском у мій розвиток. Я також висловлюю глибоку вдячність своєму науковому керівнику Курилюку Василю Васильовичу за високий професіоналізм, цінні методичні поради та ретельну увагу до моєї роботи. Ваше мудре керівництво та вимогливість допомогли мені пройти шлях від ідеї до завершеного наукового дослідження.