

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ПОПОВ ОЛЕКСІЙ ЮРІЙОВИЧ

УДК 621.762

ДИСЕРТАЦІЯ
РЕАКЦІЙНИЙ СИНТЕЗ ТА СТРУКТУРНЕ КОНСТРУЮВАННЯ
БОР-МІСТКИХ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Спеціальність 01.04.07 “фізика твердого тіла”

Подається на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук

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

_____ *О.Ю. Попов*

Науковий консультант Макара Володимир Арсенійович, доктор фіз.-мат. наук, член-кор. НАН України, професор

Київ 2017

АНОТАЦІЯ

Попов О.Ю. Реакційний синтез та структурне конструювання бор-містких керамічних матеріалів. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 «Фізика твердого тіла». Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України, Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України. Київ, 2017.

Широкому використанню керамічних виробів перешкоджають дві основні проблеми: крихкість та необхідність підтримання високих (більших за 2000°C) температур протягом десятків хвилин для спікання якісних матеріалів. Основним способом підвищення тріщиностійкості є створення композиційних структур, що перешкоджають рухові тріщини, спотворюють її та знижують імовірність виникнення руйнівних дефектів. За умови правильного підбору компонентів, механічні характеристики композиту суттєво перевищують відповідні величини для окремих його складових. Реакційний синтез керамічних матеріалів, коли необхідні тугоплавкі фази утворюються внаслідок протікання фізико-хімічної взаємодії між зернами вихідних порошків під час ущільнення, дозволяє істотно зменшити тривалість та температуру процесу.

Отже, метою поданої до захисту роботи є вивчення механізмів впливу *in situ* екзотермічних реакцій на формування структури боридної кераміки та розробка методики реакційного синтезу бор-містких керамічних композицій із наперед заданими структурними та механічними характеристиками.

З метою створення теоретичної бази для оптимізації структури та складу композиційних матеріалів було розроблено модель для розрахунку тріщиностійкості та енергії руйнування керамічного композиту із

урахуванням можливості затримки тріщини на межі розділу перед фазою із вищим модулем Юнга та вигинання її фронту між місцями затримки перед остаточним руйнуванням матеріалу.

За допомогою запропонованої моделі було показано, що високомодульні включення можуть покращувати механічні характеристики кераміки навіть у тому випадку, коли їхня енергія руйнування є меншою, ніж у матриці. Виявилось, що для реалізації вказаного ефекту розмір включень має бути більшим за 30мкм та істотно перевищувати розміри зерен матричної фази.

Моделні розрахунки, проведені із урахуванням неоднозначного впливу порожнин, які, з одного боку, послаблюють несучий переріз зразка, а з іншого – затуплюють фронт тріщини в матеріалі, показали, що сферичні пори та низькомодульні кластери також можуть істотно підвищувати механічні характеристики крихких матеріалів. Оптимальний розмір вказаних об'єктів у жорсткій керамічній матриці знаходиться в межах від 0.3 до 1μм. Показано, що більші пори можуть бути легше зрізані викривленим фронтом тріщини, в той час, як менші є неефективними з точки зору затуплення її вістря.

В роботі проведено перевірку розвиненої моделі шляхом порівняння теоретичних розрахунків із літературними даними щодо механічних характеристик систем $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiC-TiB_2 , скло - Al_2O_3 , $\text{B}_4\text{C-BN}$, TiC-C , $\text{TiC-W}_2\text{B}_5$ та показано придатність запропонованого підходу до прогнозування тріщиностійкості та енергії руйнування керамічних матеріалів.

За допомогою розробленої моделі було запропоновано створення двох типів композиційних структур, оптимальних щодо механічних характеристик кераміки:

- дрібнодисперсна керамічна матриця із високомодульними включеннями розміром, не меншим за 30мкм;
- високомодульна матриця із вмістом 10 – 15об.% субмікронних порожнин або м'яких включень графіту чи графітоподібного нітриду бору.

Подальше дослідження механізмів утворення тугоплавких фаз під час протікання екзотермічних реакцій між початковими компонентами шихти мало на меті розвинути методику цілеспрямованого створення вищезгаданих структур методом реакційного гарячого пресування.

З метою експериментальної перевірки можливості введення субмікронних графітових включень в високомодульну матрицю було виготовлено серію керамічних зразків шляхом гарячого пресування суміші порошків карбідів титану та бору із різним співвідношенням вихідних компонентів при температурах 1800 – 1950°C під тиском 30МПа протягом 16 хвилин. Рентгенівський фазовий аналіз виготовлених матеріалів показав, що під час високотемпературної витримки між вихідними сполуками відбувається фізико-хімічна взаємодія, результатом якої стає утворення тугоплавкої фази дибориду титану та виділення графіту. Дослідження механічних характеристик одержаних матеріалів складу $TiB_2-TiC-C$, TiB_2-V_4C-C , TiB_2-C (в залежності від співвідношення між карбідами бору та титану в початковій шихті) дозволило зробити висновок, що, як мікротвердість, так і тріщиностійкість синтезованих композитів залежить здебільшого від вмісту графіту, причому, якщо твердість керамік монотонно спадає із збільшенням частки м'яких включень, то тріщиностійкість має чіткий максимум при вмісті графіту близько 12об.%. Одержана експериментальна залежність тріщиностійкості матеріалів від вмісту м'якої фази корелює із результатами модельних розрахунків. Механічні характеристики синтезованих матеріалів досягають: $K_{IC} = 10 \pm 0.4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, $H_V = 24 \pm 1 \text{ ГПа}$.

В роботі проведене ґрунтовне дослідження механізмів протікання реакції між карбідами титану та бору, а також формування структури представлених гетеромодульних композитів. Показано, що взаємодія між TiC та V_4C починається в інтервалі температур 1100 – 1200°C з накопичення атомів бору в зернах карбиду титану поблизу точок міжфазного контакту та формування нанопластівців дибориду титану вздовж кристалографічних

площин (111) карбідної ґратки. Суттєве прискорення процесу при 1600 – 1800°C зумовлене сублімацією бору з приповерхневих шарів V_4C та його транспортом до всіх вільних поверхонь TiC . Ріст пластинчастих преципітатів TiB_2 всередині кристалітів карбіду титану спричинює виникнення напружень розтягу та відколювання субмікронних часток TiC з поверхні кристалів. Сублімований бор осаджується на нових поверхнях карбідних зерен і реакція продовжується, уникаючи необхідності транспорту бору шляхом твердофазної дифузії крізь неперервний шар TiB_2 . Вуглець, захоплений між зародками новоутвореного дибориду титану в результаті швидкої консолідації матеріалу, виділяється у вигляді пластівчастих субмікронних включень на межі TiC - TiB_2 , зумовлюючи формування оптимальної структури гетеромодульного композиту.

Температурні залежності ступеня перетворення титану та алюмінію у відповідні тугоплавкі фази під час витримки порошкових сумішей Al - B_2O_3 , Ti - B_2O_3 та Ti - Al - B_2O_3 при температурах 900 – 1400°C показують, що додавання алюмінію до суміші порошоків титану та оксиду бору покращує процеси формування як дибориду титану, так і оксиду алюмінію. Аналогічні дослідження в системі Al - Cr_2O_3 - B_2O_3 також показали, що додавання третього компоненту (оксиду бору) зумовило зниження температури початку реакції на 300°C. Основною відмінністю еволюції фазового складу трикомпонентних систем є виникнення проміжних легкоплавких сполук $TiAl_3$ або $CrBO_3$ на поверхні зерен титану або оксиду хрому відповідно. Показано, що механізм протікання взаємодії в трикомпонентних системах полягає у поступовому розчиненні вихідних речовин в розплаві проміжної сполуки із наступним виділенням з нього зародків тугоплавких продуктів (TiB_2 , CrB , Al_2O_3).

Швидке протікання описаних екзотермічних реакцій (процес утворення тугоплавких фаз в системі Ti - Al - B_2O_3 завершується при температурі 1400°C протягом декількох десятків секунд) зумовило проведення подальших досліджень в напрямку створення керамічних матеріалів. Виявилось, що взаємодія між титаном, оксидом бору та алюмінієм із виділенням дибориду

титану та оксиду алюмінію супроводжується дилатометричним ефектом із зменшенням об'єму на 44%, тому структура компактного матеріалу формується в три послідовні стадії. Перша починається разом із прикладанням навантаження та полягає у заповненні пор розплавами оксиду бору та алюмінію. Подальше нагрівання шихти призводить до завершення реакції і формування вторинної поруватості, спричиненої дилатометричним ефектом зазначеної взаємодії. Диборид титану та оксид алюмінію утворюють тверду матрицю, яка здатна до істотних деформацій лише за умови, що зовнішній тиск перевищуватиме межу плинності. Це відбувається при температурі 1600°C та тискові 30МПа протягом третьої стадії ущільнення зразків, що полягає в зникненні вторинної поруватості за рахунок пластичної деформації зерен оксиду алюмінію та з рештою призводить до утворення безпоруватого матеріалу із мікротвердістю близько 24ГПа та тріщиностійкістю близько 8МПа· м^{1/2}.

З метою застосування методики реакційного синтезу до утворення керамічних матеріалів із попередньо розрахованою структурою типу дрібнодисперсна матриця – крупне високомодульне включення були синтезовані та досліджені композиції на основі вихідних порошкових шихт складу Ti-Al-B₂O₃-TiB₂, Cr₂O₃-Al-TiB₂, та B₂O₃-Al-C-TiB₂. Структура матеріалу, синтезованого шляхом гарячого пресування шихти B₂O₃-Al-C-TiB₂ при 1900°C та 30МПа протягом 8 хвилин являла собою дрібнодисперсну матрицю на основі реакційносинтезованої композиції Al₂O₃ та наноструктурованого B₄C, із вмістом ~60об.% високомодульних включень TiB₂ розміром 30 – 50мкм. Тріщиностійкість виготовленої композиції досягала 9±0.5МПа· м^{1/2}, що істотно перевищує відповідні значення для окремих компонентів матеріалу та корелює із теоретичними розрахунками, проведеними за розвиненою в роботі моделлю.

Одержання необхідної наперед заданої структури із дрібнодисперсною матрицею та крупними високомодульними включеннями дозволило стверджувати, що для формування керамік даного структурного типу

необхідно, щоб вихідні порошки склалися з реакційної суміші та інертних високомодульних зерен і задовольняли наступним умовам: (1) температури плавлення більшості компонентів реакційної композиції мають бути нижчими за температуру гарячого пресування матеріалу; (2) адіабатична температура відповідної екзотермічної реакції має перевищувати температуру плавлення інертної фази; (3) жоден з продуктів очікуваної реакції не повинен співпадати із речовиною інертних включень.

Таким чином, протягом даної роботи за допомогою розвиненої теоретичної моделі були передбачені два типи композиційних структур, оптимальних щодо тріщиностійкості керамічного матеріалу. В результаті дослідження механізмів протікання екзотермічних реакцій та формування зерен новоутворених тугоплавких фаз було розроблено методику одержання бор-містких керамік відповідних структур шляхом реакційного гарячого пресування, а також надано рекомендації, що можуть бути застосовані для синтезу композицій такого типу в інших керамічних системах.

Ключові слова: реакційне спікання, тріщиностійкість, міцність, гетеромодульні композиційні матеріали, кераміка, структура, бориди, вуглецеві включення

ABSTRACT

Popov O. Reaction sintering and structure design of boron-containing ceramic composites. – Qualification scientific work.

Doctor of Science in Physics and Mathematics Thesis. Speciality 01.04.07 “Solid State Physics”. Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ministry of Education and Science of Ukraine; Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ministry of Education and Science of Ukraine. Kyiv, 2017.

There are two causes preventing the broad use of ceramic products: their brittleness and the necessity of extra high (more than 2000°C) temperatures during tens of minutes for proper material sintering. The main way of toughness improvement is creation of the composite structure which impedes fracture movement, distorts it, and reduces a probability of critical defects formation. At proper composition the compound material mechanical characteristics are much higher than those of its components. Reactive sintering is the way of ceramic manufacturing when needed refractory phases are being synthesized because of reactions between precursor powders during the charge consolidation. The method allows decreasing time and temperature of the densification process considerably.

Thus, the presented work main purpose was the investigation of in situ exothermic reaction influence on boride ceramic structure formation mechanisms, and the development of the reaction sintering approach to manufacturing of boron-containing ceramics with preassigned structure and mechanical properties.

A model for ceramic composite fracture energy and toughness estimation has been developed as a theoretical basement for structure optimization. The model allows to estimate the effects of fracture delaying in interfacial border before the phase with higher Young's modulus, and the possibility of crack front bending between stoppers before the final material destruction.

By means of the model, higher Young's modulus inclusions were shown to be able to strengthen the material even in case of inclusion fracture energy being lower than that of matrix. The effect occurred to be stronger when the inclusions are greater than 30 μm and considerably greater than matrix grains.

The model can also take into account ambiguous influence of pores on material toughness. The estimations considering sample load section with porosity decreasing on the one hand, and crack tip by spherical pore blunting on the other hand, showed that pores and low-modulus clusters can essentially improve ceramic mechanical characteristics. The optimum size of the objects ranges between 0.3 and 1 μm . Larger pores can be easily cut by the curved crack front, and lesser ones cannot effectively blunt the tip.

The model theoretical results were compared with literature data for Si_3N_4 -SiC, TiB_2 - Al_2O_3 , SiC- TiB_2 , glass - Al_2O_3 , B_4C -BN, TiC-C, TiC- W_2B_5 systems. The developed approach occurred to be valid for brittle compound material fracture energy and toughness estimation.

Henceforth, two types of composite structure were shown to be optimal for ceramic mechanical characteristics improvement:

- fine matrix with rough (more than $30\mu\text{m}$) inclusions of higher Young's modulus;
- high-E matrix with 10 – 15vol.% of submicron voids or soft inclusions of graphite or graphite-like boron nitride.

The purpose of further investigation of refractory phase formation mechanisms was the development of reaction sintering approach to such structures creation.

To introduce submicron graphite inclusions into high-E boride-based matrix, a sequence of ceramic samples was made by means of titanium and boron carbides powder mixtures hot pressing at $1800 - 1950^\circ\text{C}$, 30MPa for 16 min. X-ray diffractometry of sintered materials showed that high-temperature annealing of the charges provoked reaction, resulting titanium diboride and graphite appearing. The investigation of mechanical characteristics of TiB_2 -TiC-C, TiB_2 - B_4C -C, and TiB_2 -C (depending on the initial powder composition) ceramics allowed concluding that both microhardness and fracture toughness of sintered materials depended on graphite content mostly. While hardness decreased monotonically with soft phase fraction increasing, fracture toughness had clear maximum at $\sim 12\text{vol}\%$ of graphite. The obtained K_{IC} on soft phase content dependence correlated with model estimations. Mechanical characteristics of created materials amounted: $K_{\text{IC}} = 10 \pm 0.4 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $H_V = 24 \pm 1 \text{GPa}$.

Experimental investigation of TiC – B_4C reaction and corresponding heteromodulus composite structure formation mechanisms is also presented. The reaction between titanium and boron carbides is shown to begin at $1100 - 1200^\circ\text{C}$ with boron atoms in titanium carbide grains accumulation near interphase contact

areas and consequent titanium diboride nanoplates along TiC (111) layers appearing. Considerable reaction acceleration at 1600 – 1800°C is caused by boron from B₄C sublimation and its transfer to all free TiC surfaces. The TiB₂ flakes growth inside titanium carbide crystals causes tensile stress increasing and submicron TiC particles breaking from parental grain surface. Thus sublimated boron can condense on fresh carbide plains and the reaction progresses avoiding the necessity of boron through titanium diboride solid phase diffusion. Carbon captured between new formed TiB₂ nuclei, segregates as submicron platelets in TiC-TiB₂ interface creating the optimal heteromodulus composite structure.

Temperature dependences of titanium and aluminium transformation degree into corresponding refractory phases while annealing Al-B₂O₃, Ti-B₂O₃ and Ti-Al-B₂O₃ mixtures at 900 – 1400°C showed that aluminium to titanium and boron oxide powders addition improves both titanium diboride and alumina formation. Similar investigation of Al-Cr₂O₃-B₂O₃ system revealed the third component (boron oxide) addition results reaction excitation temperature decreasing by 300°C. The main feature of three-component system phase composition evolution is fusible TiAl₃ or CrBO₃ intermediate compounds appearance on titanium or chromium oxide grain surface respectively. A mechanism of three-component system reaction is shown to be precursor dissolution in intermediate compound melt, followed by refractory TiB₂, CrB and Al₂O₃ products from the liquid nucleation.

As refractory phase formation in Ti-Al-B₂O₃ can be completed at 1400°C for tens of seconds we decided to investigate the possibility of bulk material sintering in the system. The reaction between titanium, boron oxide and aluminium is shown to occur with 44% volume reduction, thus the compact composite structure is forming through three consequent stages. The first stage is porosity with aluminium and boron oxide melts filling with pressure application. Further charge heating leads to reaction completion and secondary porosity formation. Titanium diboride and alumina construct a hard matrix which can be deformed if the external pressure surpasses their yield strength. The latter occurs at 1600°C and 30MPa during the third stage of sample densification when the secondary porosity

disappears because of alumina grains plastic flow and nonporous material with microhardness of 24GPa and fracture toughness of $8\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ forms.

To apply reaction sintering method to manufacturing of ceramics with earlier estimated structure of fine matrix with rough high-E inclusions, materials basing on Ti-Al-B₂O₃-TiB₂, Cr₂O₃-Al-TiB₂, and B₂O₃-Al-C-TiB₂ precursors were produced and investigated. Composite structure of the sample made with hot pressing of B₂O₃-Al-C-TiB₂ charge at 1900°C and 30MPa for 8min. presented a combination of fine matrix based on reactively obtained Al₂O₃ with nano-B₄C, and ~60vol.% of TiB₂ inclusions of 30 – 50µm. Manufactured composition fracture toughness amounted $9\pm 0.5\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ which is much higher than the corresponding values for separate components, and correlates with theoretical estimations with the developed model.

To obtain needed preassigned structure with fine matrix and rough high-E inclusions with reaction hot pressing technique a precursor charge should contain reactive powder mixture and inert high Young's modulus grains and meet the following conditions: (i) the melting points of the majority of reactive mixture should be lower than the material sintering temperature; (ii) the reaction adiabatic temperature should surpass the inert phase melting point; (iii) no reaction product should coincide with the inert inclusion compound.

Henceforth, two types of composite structure for ceramic toughness improvement were predicted with the use of developed theoretical model within the presented work. Investigation of the mechanisms of refractory phase appearing during the exothermic reactions allowed conceptualizing reaction hot pressing approach for boron-containing ceramics of needed structures creation. The developed methods can be used to obtain similar structures in other ceramic systems.

Key words: reaction sintering, strength, heteromodulus composites, ceramics, structure, borides, carbon inclusions

Список публікацій здобувача.

1. Попов А.Ю., Казо И.Ф., Макара В.А., Чернобук С.В. Структурно-фазовые превращения в процессе синтеза композиционных материалов на основе карбидов и боридов титана и гафния с ультрадисперсными включениями углерода // *Материаловедение*. – 2007. - №7. – С. 54 – 56.
2. Попов А. Ю., Чернобук С. В., Макара В. А. Расчет энергии разрушения двухфазного композита матричной структуры // *Деформация и разрушение материалов*. – 2009. – №1. – С. 21 – 27.
3. Чернобук С. В., Попов А. Ю., Макара В. А. Кинетика структурообразования и эволюция микромеханических характеристик реакционно-прессованных материалов системы TiB₂—SiC—C // *Деформация и разрушение материалов*. – 2009. – №11. – С. 15 – 18.
4. Попов А. Ю., Чернобук С. В., Мисник А. Ю., Маркив В. Я. Кинетика формирования тугоплавких соединений в системе Ti—Al—B₂O₃ // *Материаловедение*. – 2009. - №11. – С. 16 – 18.
5. Чернобук С.В., Попов А.Ю., Макара В.А. Structure and mechanical properties of reaction-sintered ceramic composite materials based on titanium and hafnium diborides // *Journal of Superhard Materials*. – 2009. – №2. – P. 22 – 25.
<http://link.springer.com/article/10.3103/S106345760902004X>
6. Чернобук С. В., Попов А. Ю., Когутюк П. П., Макара В. А., Казо И. Ф. Закономерности бесконтактного высокотемпературного взаимодействия между TiC и B₄C // *Материаловедение*. – 2010. - №5. – С. 45 – 47.
7. І.М. Тоцький, І.Ф. Казо, О.Ю. Попов, В.А. Макара. Розподіл мікротвердості двофазних композитних систем // *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка* – Київ, 2010. – С. 297-302.
8. А. Ю. Попов, С. В. Чернобук, В. А. Макара, И. Н. Тоцкий. Влияние пор и низкомолекулярных включений на трещиностойкость керамического материала // *Деформация и разрушение материалов* - 2011. - №4. – С. 36 – 39.

9. Попов, А. Ю.; Клепко, А. Ю.; Чернобук, С. В.; Макара, В. А.; Стадниченко, С. Н. Структура и механические характеристики композиционных материалов системы Ti—V—Al—O // Материаловедение. - 2012. - № 6. - С. 20-23 . - ISSN 1684-579X

10. Попов О.Ю., Сівак О.А., Бобришев О.О. Клепко О.Ю. асп., Літовченко О. В. студ., Літовченко М. В. студ., Балюк Є.В. студ., Бородянський Є.А. студ., Федорчук О.Ю. студ., Осадчий С.В. студ. Кінетика фазоутворення та механічні характеристики реакційно пресованих матеріалів системи Ti – V – Al // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка – Київ, 2012, № 14, 15. – С.

11. I.N. Totsky, A.Yu. Popov, V.A. Makara. Effect of 1.9-MeV electron irradiation on characteristics of reactively-pressed TiB₂-TiC ceramic composites // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 2013. V. 16, N 4. P. 382-386 http://journal-spqeo.org.ua/n4_2013/v16n4-2013-p382-386.pdf

12. I.M. Totsky, V.V. Shynkarenko, O.Yu. Popov, V.A. Makara. Effect of neutron irradiation on non-equilibrium HfB₂-B₄C composites // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 2013. V. 16, N 1. P. 162-165 (http://journal-spqeo.org.ua/n2_2013/v16n2-2013-p162-165.pdf)

13. А. Ю. Клепко, А. Ю. Попов. Кинетика уплотнения и структура реакционно-прессованной керамики системы TiB₂-Al₂O₃ // Деформация и разрушение материалов - 2013. - №12. - С. 14 - 18. http://www.nait.ru/journals/number.php?p_number_id=1811)

14. Попов О.Ю., Клепко О.Ю., Суляліна О.Д. Реакційний синтез композиційного матеріалу на основі TiB₂ // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія «Фізико-математичні науки» – Київ, 2013, № 4. – С. 269 – 274.

15. Попов О.Ю. Вплив поруватості на кінетику деградації міцності боридів внаслідок гелійового розпухання під дією нейтронного опромінення // Фізика і хімія твердого тіла – 2014, №1, том 15. – С. 198 – 202. http://www.pu.if.ua/inst/phys_che/start/pcss/vol15/!1501-30.pdf

16. А. А. Сивак, А. Ю. Попов, В. А. Макара. Структура и трещиностойкость композиционных материалов системы $TiB_2-Al_2O_3-Cr$ // Деформация и разрушение материалов – 2014, №2. – С. 21 – 24.

17. О.Ю. Попов. Залежність механічних характеристик керамічних композиційних матеріалів від співвідношення між розмірами зерен різних фаз // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія «Фізико-математичні науки» – Київ, 2014, № 1. – С. 275 – 281.

18. Олексій Ю. Попов, Віктор С. Бойко, Павло О. Ліщук, Віктор В. Мельник, Микола С. Мельниченко, Олександр І. Прокопов, Володимир С. Федорець, Євгеній І. Ярмошук. Особливості формування тугоплавких фаз в процесі реакційного пресування порошкової суміші $Al_2O_3-SiO_2-C-Al$ // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка, серія «Фізичні науки» – Київ, 2014, № 16-17 – С. 40 – 43.

19. О.Ю. Попов, О.О. Бобришев, О.Ю. Клепко, В.А. Макара. Структура та механічні характеристики реакційно-пресованих композитів системи $Ti - B - Al$ // Фізика і хімія твердого тіла. – 2014. – т.15. – №2. – с. 395 – 400.

20. Сивак О.А., Чередник М.І., Тоцький І.М., Попов О.Ю., Макара В.А. Особливості утворення тугоплавких фаз в системі $Al - Cr_2O_3 - B_2O_3$ // Фізика і хімія твердого тіла – т.15, №4 (2014) С. 780-783

21. А. Yu. Popov, A.A. Sivak, H.Yu. Borodianska and I. L. Shabalin. High-toughness $TiB_2 - Al_2O_3$ composite ceramics produced by the reactive hot-pressing with fusible components // Advances in Applied Ceramics – 2015, vol. 114, № 3, P. 178 – 182.

<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/1743676114Y.0000000202>

22. Cherednyk M.I., Popov O.Yu., ChornobukS.V., Totsky I.M., Semenko M.P., Boshko O.I., Tkachuk V.Ja., Slobodanyk Y.V., Naumenko S.M., Makara V.A. Modification of sintered iron properties with Y_2O_3 nanoparticles // Functional Materials, vol. 23, 2 (2016), p.249-254. <http://functmaterials.org.ua/contents/23-1/249>

23. М.І. Чередник, О.Ю. Попов, О.Ю. Кумуржі, А.В. Рутковський. Вплив оксиду ітрію на розподіл міжвузлових атомів у порошковому залізі // Journal Of Nano And Electronic Physics, Vol. 6, **16** (2016), 01003 (5pp),

http://jnep.sumdu.edu.ua/download/numbers/2016/1/articles/jnep_2016_V8_01003.pdf

24. O. Popov and V. Vishnyakov. Fracture toughness in some hetero-modulus composite carbides: carbon inclusions and voids // Advances in Applied Ceramics – Vol. **116** (2017), 61 – 70.

<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/17436753.2016.1208470>

25. O. Popov, S. Chornobuk, V. Vishnyakov. Structure formation of TiB₂-TiC-B₄C-C hetero-modulus ceramics via reaction hot pressing. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 64(2017), 106 – 112.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.01.012>

26. С.В. Чорнобук, М.И. Чередник, А.Ю. Попов. Структура и механические свойства гафния легированного оксидом иттрия // Журнал нано- та електронної фізики, Том 9, №1 (2017), 5с. DOI: 10.21272/jnep.9(1).01031

http://jnep.sumdu.edu.ua/en/component/content/full_article/2159

Тези.

1. Чорнобук С.В. , Попов А.Ю., Когутюк П.П., Макара В.А., Казо И.Ф. Закономерности бесконтактного высокотемпературного взаимодействия между TiC и B₄C // Тези доповідей V міжнародної конференції “Фазовые превращения и прочность кристаллов”, Черногловка, 2008.- С. 122.

2. Попов А.Ю., Чорнобук С.В. , Мисник А.Ю., Маркив В.Я. Кинетика формирования тугоплавких соединений в системе Ti-Al-B₂O₃ // Тези доповідей V міжнародної конференції “Фазовые превращения и прочность кристаллов”, Черногловка, 2008.- С. 123

3. Попов А.Ю., Клепко А.Ю., Чорнобук С.В. Структура и механические характеристики композиционных материалов системы Ti – Al – B₂O₃ // Тези

доповідей VI міжнародної конференції “Фазовые превращения и прочность кристаллов”, Черногловка, 2010.- С. 192-193.

4. Попов А.Ю., Бобрышев А.А., Клепко А.Ю., Формирование структуры металлокерамических композитов системы Ti – B – Al в процессе реакционного горячего прессования // Тези доповідей VII міжнародної конференції “Фазовые превращения и прочность кристаллов”, Черногловка, 2012.- С. 153-154.

5. Попов А.Ю., Клепко А.Ю., Макара В.А. Влияние условий синтеза на кинетику формирования структуры реакционнопрессованных металлокерамических композитов системы Ti – B – Al – O // Тези доповідей VII міжнародної конференції “Фазовые превращения и прочность кристаллов”, Черногловка, 2012.- С. 155.

6. O. Yu. Popov. Structure formation and mechanical characteristics of TiB₂-TiC-C and TiB₂-B₄C-C hetero-modulus ceramics produced by reactive hot pressing // scientific works of the International conference on Sintering 2014. – Dresden, 2014. – P.78 – 80.

7. V.M. Vishnyakov, B.D. Beake, S.V. Chornobuk, O.Yu. Popov. Crack Resistance in Ceramics – From Thin Films to Bulk Materials // 58th Annual Technical Conference Proceedings, Santa Clara, CA April 25–30, 2015, P. 1 – 9.

Зміст

Перелік умовних позначень.....	21
Вступ.....	22
Розділ 1. Фізико-механічні характеристики та методи виготовлення керамічних матеріалів.....	30
1.1. Переваги кераміки.....	30
1.2. Проблеми, пов'язані із використанням матеріалів на основі ковалентних сполук.....	35
1.3. Зв'язок між структурою та механічними характеристиками керамічних матеріалів.....	40
1.4. Особливості процесу спікання порошкової шихти.....	51
1.5. Інтенсифікація процесу ущільнення керамічного матеріалу шляхом прикладання зовнішнього тиску.....	57
Розділ 2. Реакційне гаряче пресування як метод створення тугоплавких матеріалів.....	62
2.1. Механізми та кінетика твердофазних реакцій.....	62
2.1.1. Дифузійні моделі.....	66
2.1.2. Моделі зародкоутворення.....	68
2.1.3. Моделі реакцій, що контролюються процесами на міжфазній поверхні.....	71
2.2. Вплив <i>in situ</i> реакцій на процеси виготовлення керамічних матеріалів.....	72
2.3. Вплив реакцій на структуру та механічні характеристики керамічних матеріалів.....	80
Розділ 3. Методика експериментальних досліджень.....	88
3.1. Виготовлення дослідних зразків.....	88
3.2. Визначення мікротвердості.....	89
3.3. Визначення тріщиностійкості.....	90
3.4. Рентгенівський фазовий аналіз виготовлених зразків.....	92
3.5. Методика визначення густини зразків.....	94

3.6. Визначення ступеня перетворення, швидкості та енергії активації хімічних реакцій.....	95
3.7. Похибки експериментальних досліджень.....	97
3.8. Електронна мікроскопія.....	98
3.9. Розрахунок теплового ефекту реакції та адіабатичної температури.....	101
3.10. Визначення міцності на вигин.....	102
Розділ 4. Конструювання структури композиційного матеріалу з метою покращення механічних характеристик	103
4.1. Аналітична модель розрахунку тріщиностійкості та енергії руйнування двофазного матричного композиту із високомодульними включеннями..	105
4.2. Особливості механічних властивостей гетеромодульних керамічних композицій.....	121
4.3. Вплив <i>in situ</i> реакцій на структуру та механічні характеристики гетеромодульних матеріалів системи $TiB_2-SiC-C$	127
4.4. Моделювання впливу м'яких включень на енергію руйнування та тріщиностійкість керамічних матеріалів.....	135
Розділ 5. Конструювання структури гетеромодульної кераміки системи $TiB_2-TiC-B_4C-C$ шляхом реакційного гарячого пресування карбідів титану та бору.....	148
5.1. Вплив <i>in-situ</i> включень вуглецю на механічні характеристики керамік, виготовлених шляхом реакційного гарячого пресування порошків системи $TiC-B_4C$	148
5.2. Вплив <i>in-situ</i> взаємодії між карбідами бору та титану на кінетику ущільнення та структуроутворення гетеромодульних керамічних матеріалів систем $TiC-TiB_2-C$ та B_4C-TiB_2-C	158
5.3. Механізми та кінетика утворення нових фаз протягом високотемпературної взаємодії карбідів титану та бору.....	173
5.4. Напрямки практичного застосування гетеромодульних та мікропоруватих матеріалів.....	188

5.3.1. Теоретичне дослідження впливу поруватості на кінетику деградації міцності боридів внаслідок гелійового розпухання під дією нейтронного опромінення.....	196
Розділ 6. Особливості кінетики формування структури матеріалів під час реакційного спікання за наявності проміжної рідкої фази	208
6.1. Особливості формування тугоплавких фаз в системах Ti-Al-B ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ -Al-B ₂ O ₃ та Ti-Al-B	208
6.1.1. Кінетичні закономірності взаємодії в системі Ti-Al-B ₂ O ₃ при температурах 900 – 1400°С.....	208
6.1.2. Кінетика взаємодії в системі Ti-Al-B при 900 – 1400°С.....	220
6.1.3. Особливості взаємодії в системі Al - Cr ₂ O ₃ - B ₂ O ₃	226
6.2. Стехіометрична суміш Ti-2Al-B ₂ O ₃ : структура та механічні характеристики компактної кераміки.....	232
6.3. Стехіометрична суміш Ti-2Al-B ₂ O ₃ : ущільнення, механічні характеристики, структура.....	238
6.4. Суміш Ti-2B-17%Al: структура та механічні характеристики реакційнопресованих матеріалів.....	247
6.5. Формування структури шаруватих композиційних матеріалів на основі системи Ti-TiB ₂	253
Розділ 7. Конструювання композиційної структури типу дрібнодисперсна матриця – високомодульне включення шляхом рідкофазного реакційного спікання із інертною фазою	260
7.1. Система Ti-Al-B ₂ O ₃ -TiB ₂ : оптимізація вмісту баластної фази.....	260
7.2. Система Cr ₂ O ₃ -Al-TiB ₂ : формування структури та механічні характеристики.....	263
7.3. Система B ₂ O ₃ -Al-C-TiB ₂ : структура, склад, механічні характеристики.....	267
Загальні висновки.....	277
Перелік посилань.....	279
Додаток А.....	297

Перелік умовних позначень

- K_1 – коефіцієнт інтенсивності напружень у вершині тріщини першого роду,
 K_{1C} – тріщиностійкість,
 E – модуль Юнга,
 G – модуль зсуву,
 b – вектор Бюргерса,
 τ – напруження зсуву,
 x/d – відносний розмір шийки при спіканні зерен,
 γ – енергія руйнування,
 γ_{mef} – ефективна енергія руйнування матриці,
 γ_{sef} – ефективна енергія руйнування стопору,
 C – довжина тріщини,
 σ_{th} – теоретична границя міцності,
 σ – границя міцності на вигин,
 σ_c – границя міцності на розтяг,
 P – об'ємний вміст пор,
 H_v – мікротвердість за Вікерсом,
 η – об'ємна доля фази,
 ν – коефіцієнт Пуассона,
 R_1 – радіус кривизни ділянки фронту тріщини між двома стопорами,
 2θ – центральний кут ділянки фронту тріщини між двома стопорами,
 l_1, l_2 – довжини ділянок фронту тріщини в матриці та на стопорі відповідно,
 T_m – температура плавлення речовини,
 d – середній розмір зерна фази,
 α – ступінь перетворення,
 D – коефіцієнт дифузії,
 R_C – критичний розмір зародка нової фази,
 ΔH – ентальпія реакції,
 T_{ad} – адіабатична температура,

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. В сучасному матеріалознавстві особливо цікавими є боридо- та карбідомісткі кераміки, унікальні фізико-механічні властивості яких вже зараз обумовлюють застосування їх в багатьох галузях машинобудування. Так, велика мікротвердість дає змогу використовувати їх для обробки та різання металів та гірських порід; високі значення модулів Юнга, порівняно мала густина та деякі особливості високошвидкісного руйнування роблять можливим створення на їх основі елементів керамічної броні; високі температура плавлення, жаро- та корозійностійкість зумовлюють можливість їхнього використання для роботи в екстремальних умовах; інтенсивне поглинання боридами нейтронів та γ -квантів робить їх перспективними конструкційними матеріалами, призначеними для збереження ядерного палива та радіоактивних відходів. Важливість останньої задачі посилюється наближенням терміну відпрацювання ресурсу першими енергетичними блоками АЕС України та, відповідно, різким зростанням об'єму радіоактивних відходів.

На сьогоднішній день широкому використанню керамічних виробів перешкоджають дві основні проблеми: висока крихкість та необхідність підтримання надзвичайно високих (більше 2000°C) температур протягом десятків хвилин для виготовлення компактного керамічного матеріалу. Перша з зазначених проблем пов'язана із природою ковалентних зв'язків та полягає у низькій тріщиностійкості керамік. Маючи рівень твердості, що може перевищувати відповідні значення для металів у десятки разів, керамічний матеріал є надзвичайно чутливим до наявності в ньому навіть незначних дефектів: подряпина або внутрішній двовимірний дефект із характерним розміром в соті міліметра може призвести до виникнення магістральної тріщини та катастрофічного руйнування зразка при навантаженнях, що можуть бути в декілька разів меншими за міцність

матеріалу. Іншим проявом крихкості керамік є те, що відносно незначні ударні навантаження, рівень яких не здатний заподіяти ніякої шкоди звичайним металам, можуть повністю зруйнувати навіть високоякісний керамічний виріб.

Найвищі механічні характеристики мають керамічні матеріали, виготовлені за методом гарячого пресування, коли дрібнодисперсні порошки в спеціальних пресформах (як правило графітових) розігріваються до температур 0,7 – 0,9 від їхньої температури плавлення під тиском 100 і більше атмосфер. Це означає, що другою серйозною перешкодою у створенні конкурентоспроможних керамічних виробів є надзвичайно висока собівартість виготовлення відповідних матеріалів, адже, враховуючи їхні точки плавлення, для ущільнення порошкової шихти необхідно підтримання високих (часто більших за 2000°C) температур протягом десятків хвилин.

Основним способом підвищення тріщиностійкості кераміки є виготовлення композитів. Метою об'єднання декількох фаз в єдиний керамічний матеріал є створення різноманітних структур, що тим чи іншим чином перешкоджають рухові тріщини, спотворюють її геометрію та знижують імовірність виникнення руйнівних дефектів.

На сьогоднішній день існує значна база даних, що дозволяє пов'язати ті чи інші геометричні характеристики різних компонентів композиційного матеріалу із характером поширення в ньому навантаженого двовимірного дефекту, однак, існуючі моделі оцінки механічних характеристик (тріщиностійкості, міцності, енергії руйнування) гетерофазних керамік носять здебільшого якісний або феноменологічний характер. Інші, суто теоретичні моделі, як правило містять певну кількість феноменологічних величин із невизначеним фізичним змістом, що дозволяє використовувати їх для пояснення тих чи інших ефектів зміцнення вже створених матеріалів, але ускладнює застосування теоретичних розрахунків такого типу для прогнозування властивостей нових систем.

Схожа ситуація може бути відмічена і в області створення композиційних керамік. Основна кількість робіт присвячена експериментальному вивченню еволюції структури одержаних матеріалів внаслідок зміни тих чи інших параметрів режиму виготовлення та характеристик вихідного порошку. Хоча накопичення експериментальної інформації в даному напрямку є, безумовно, важливим етапом наукового пошуку, зараз настає час для застосування зворотного підходу: розробки фізичних та феноменологічних основ для надання рекомендацій щодо підбору вихідного складу та режимів синтезу композиційних матеріалів із прогнозованими структурними та механічними характеристиками.

Останнім часом особлива увага приділяється можливості фізико-хімічної взаємодії між зернами вихідних порошків під час гарячого пресування. Така взаємодія, із розпадом одних речовин та синтезом інших, дозволяє істотно зменшити тривалість та температуру процесу, а отже і собівартість виготовлення матеріалу. Окрім того, інтенсивні фізико-хімічні перетворення під час ущільнення порошкової шихти повністю визначають структурні характеристики синтезованої кераміки.

Таким чином, вивчення кінетичних закономірностей та механізмів реакційного синтезу тугоплавких сполук може істотно розширити можливості щодо створення різноманітних композиційних структур, що, разом із теоретичним прогнозуванням механічних характеристик гетерофазних матеріалів, дозволить розробити підходи до одержання новітніх керамічних композитів із наперед заданими властивостями.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Робота виконана згідно із держ. бюджетними темами: № 01БФ051-08 “Фізико-хімічні основи створення і методи дослідження фізичних характеристик нових неоднорідних одно- та багатокомпонентних матеріалів (у тому числі монокристалічних, мікрокристалічних та наноструктурних) з перехідними та лужними металами та їх сполуками” (2006 – 2010 рр.); № 11БФ051-01 «Фундаментальні дослідження в галузі

фізики конденсованого стану і елементарних частинок, астрономії і матеріалознавства для створення основ новітніх технологій» (2011 – 2015 рр.); № 15БФ051-04 «Формування структури та фазового складу керамічних композиційних матеріалів на основі карбіду бору в процесі реакційного синтезу» (2015 – 2017 рр.).

Метою даної роботи є вивчення механізмів впливу *in situ* екзотермічних реакцій на формування структури боридної кераміки та розробка методики реакційного синтезу бор-містких керамічних композицій із наперед заданими структурними та механічними характеристиками.

Відповідно до мети **основними задачами** були:

- розробка теоретичної моделі для оцінки впливу високомодульних та низькомодульних включень на тріщиностійкість та енергію руйнування крихких матеріалів;

- теоретичне прогнозування композиційних структур, оптимальних з точки зору максимізації механічних характеристик;

- встановлення зв'язку між особливостями хімічної кінетики утворення тугоплавких фаз та механізмами формування структури керамічних композицій;

- розробка системи рекомендацій щодо створення оптимальних структур методом реакційного гарячого пресування.

Об'єктом дослідження роботи були особливості хімічної кінетики утворення тугоплавких фаз, механізми утворення структури композиційних матеріалів, синтезованих із застосуванням *in situ* екзотермічних реакцій, теоретичне моделювання руху тріщини та розрахунок механічних характеристик гетерофазних матеріалів, структура та механічні властивості композитів.

Предмет дослідження – тугоплавкі композиційні матеріали систем $\text{CrB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiB}_2\text{-TiC-C}$, $\text{TiB}_2\text{-B}_4\text{C-C}$, $\text{TiB}_2\text{-C}$, $\text{TiB}_2\text{-SiC-C}$, $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$, виготовлені методом реакційного гарячого пресування.

Методи досліджень: рентгенівська дифрактометрія, електронна та оптична мікроскопія, енергодисперсійний аналіз, дослідження міцності на вигин, визначення мікротвердості та тріщиностійкості за допомогою індентування, теоретичне моделювання, статистичний аналіз.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Отримала подальший розвиток теоретична модель для розрахунку тріщиностійкості, енергії руйнування та міцності крихких композиційних матеріалів. На відміну від попередніх підходів, модель не містить жодного невизначеного феноменологічного параметру та дозволяє прогнозувати механічні характеристики керамічного композиту, виходячи з фізико-механічних властивостей його компонентів та геометрії відповідних зерен, а також міцності міжфазного зв'язку за тих чи інших умов синтезу матеріалу. Розвинений підхід дозволяє оцінити вплив як високомодульних, так і низькомодульних включень другої фази на характеристики матеріалу та сформулювати рекомендації щодо особливостей структури керамічного композиту, що їх необхідно забезпечити для досягнення потрібних властивостей створюваного матеріалу. Зокрема, показано, що для одержання високих значень тріщиностійкості та енергії руйнування оптимальний розмір високомодульних включень перевищує 30μм, в той час як оптимальний розмір низькомодульних (із модулем Юнга на порядок меншим, ніж у матриці) включень є меншим за 1μм.

2. Вперше визначено особливості хімічної кінетики утворення тугоплавких фаз дибориду титану, монобориду хрому та оксиду алюмінію внаслідок протікання екзотермічних реакцій при нагріванні порошкових сумішей Al-B₂O₃-Ti, Al-B₂O₃-Cr₂O₃, Al-B-Ti та встановлено механізми ущільнення та формування структури керамічних композитів в даних системах. Доведено можливість виготовлення тугоплавких матеріалів шляхом реакційного синтезу легкоплавких вихідних композицій та показано, що створення компактного твердого тіла в цьому випадку протікає в три

основні етапи: 1) первинна консолідація шихти, пов'язана із заповненням порожнин проміжним реакційним розплавом; 2) формування вторинної поруватості внаслідок дилатометричного ефекту, що завжди супроводжує виділення з розплаву нових тугоплавких фаз; 3) зникнення вторинної поруватості за рахунок пластичної деформації новоутворених зерен.

3. Вперше запропоновано використання методу рідкофазного реакційного синтезу до формування наперед заданої структури композиційного матеріалу типу дрібнодисперсна матриця – інертне включення та показано, що для виготовлення композиту такого типу необхідно виконання наступних умов: 1) температура гарячого пресування матеріалу має перевищувати температури плавлення більшості компонентів вихідної реакційної суміші; 2) адіабатична температура відповідної екзотермічної реакції має перевищувати температуру плавлення інертної фази з метою оплавлення поверхневого шару включень під час ущільнення шихти; 3) жоден з продуктів очікуваної реакції не повинен співпадати із речовиною інертних включень. Застосування даного підходу вперше дозволило синтезувати композиційний матеріал на основі великих (~50мкм) включень TiB_2 в дрібнодисперсній матриці складу $Al_2O_3-B_4C$, що містить нанорозмірні частки карбиду бору. Запропонований підхід може бути поширений на інші системи та композиції.

4. Вперше встановлено, що взаємодія між карбідами титану та бору, наслідком якої є формування дибориду титану та виділення вільного вуглецю, починається при температурі $1200^\circ C$ та істотно прискорюється при $1800^\circ C$ внаслідок інтенсивної сублімації бору з поверхні його карбиду. Протікання вказаної взаємодії під час ущільнення порошкової шихти дозволило ввести в жорстку керамічну матрицю субмікронні включення графіту та створити серію гетеромодульних композиційних матеріалів систем $TiC-TiB_2-C$, $TiB_2-SiC-C$, TiB_2-C та B_4C-TiB_2-C при температурі $1850^\circ C$ та тискові 30МПа протягом 16 хвилин. Наявність графітових включень

зумовила істотне підвищення механічних характеристик виготовлених матеріалів та дозволила досягти значення тріщиностійкості $10\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблена в роботі методика обчислення тріщиностійкості та енергії руйнування керамічної композиції дозволяє підбирати компоненти та прогнозувати структурні характеристики керамічних матеріалів із високими механічними характеристиками.

Розвинена концепція реакційного синтезу тугоплавких композитів із наперед заданими структурами типу: (1) ультрадрібнодисперсна керамічна матриця – інертне високомодульне включення та (2) жорстка високомодульна матриця – субмікронне графітове включення може бути використана для створення широкого кола високоякісних матеріалів.

Синтезовані керамічні матеріали систем $\text{Cr-TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiB}_2\text{-TiC-C}$, $\text{TiB}_2\text{-B}_4\text{C-C}$, $\text{TiB}_2\text{-C}$, $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$, $\text{TiB}_2\text{-SiC-C}$ мають високі механічні характеристики (мікротвердість до 24ГПа та тріщиностійкість до $10\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) та можуть бути застосовані в якості елементів керамічної броні, ріжучих елементів металообробного та бурового інструменту, футеровки котлів теплоелектростанцій.

Особистий внесок автора. Автор є безпосереднім розробником усіх наведених в роботі теоретичних моделей та підходів до структурного конструювання композиційних матеріалів. Автор є основним виконавцем представлених в роботі експериментальних даних, їхнього аналізу та тлумачення. Дослідження безконтактної взаємодії між карбідами титану та бору, а також виготовлення та дослідження композиційних матеріалів системи $\text{TiB}_2\text{-SiC-C}$ проводилося спільно із канд. ф.-м. н. Чорнобуком С.В. Виготовлення зразків системи $\text{TiC-B}_4\text{C}$ було проведене спільно із Тоцьким І.М. Дослідження фізико-хімічної взаємодії, а також виготовлення та дослідження механічних характеристик керамічних композитів на основі системи $\text{Al-B}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ було проведене спільно з канд. ф.-м. н. Клепко О.Ю.

Синтез та дослідження керамічних матеріалів системи $TiB_2-Al_2O_3-B_4C$ був проведений спільно із Сіваком О.А. Аналіз дослідних зразків методами електронної мікроскопії та енергодисперсійного аналізу був проведений спільно із доктором ф.-м. наук Ткачем В.М. та кандидатом ф.-м. наук Вишняковим В.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи доповідались на десяти міжнародних конференціях: IV International Young Scientific Conference, Optics and High Technology Material Science, SPO 2005-Kyiv, 2005; IV міжнародній конференції «Фазовые превращения и прочность кристаллов», Черногловка, 2006; V міжнародній конференції «Фазовые превращения и прочность кристаллов», Черногловка, 2008; VI міжнародній конференції «Фазовые превращения и прочность кристаллов», Черногловка, 2010; VII міжнародній конференції «Фазовые превращения и прочность кристаллов», Черногловка, 2012; Міжнародній конференції «Украина – Россия – Сколково. Единое инновационное пространство», Київ, 2013; International conference «Sintering 2014», Dresden, 2014; VIII International Young Scientists Conference, Optics & High Technology Material Science SPO 2014, Kyiv, 2014; Конференції молодих вчених з фізики напівпровідників, Лашкарьовські читання, Київ, 2015; 58th Annual Conference of Society of Vacuum Coaters, Santa Clara, April 25–30, 2015; International conference NANO 2016, Lviv, 2016; European Commission funded International Workshop «Materials resistant to extreme conditions for future energy systems» 12-14 June 2017, Kyiv.

Публікації. Основні результати дисертації опубліковано в двадцяти шести статтях та шістнадцяти тезах міжнародних конференцій, найвагоміші 7 з яких наведено в авторефераті.

Розділ 1. Фізико-механічні характеристики та методи виготовлення керамічних матеріалів

1.1. Переваги кераміки

Перш ніж говорити про визначні характеристики та переваги керамічних матеріалів, слід визначитися із тим, що таке кераміка. Історично, керамічними вважалися вироби, які виготовляли шляхом спікання попередньо сформованих глин та використовували в якості цегли та посуду. На сьогоднішній день термін «кераміка» визначає надзвичайно широке коло різноманітних матеріалів. Наприклад, Ігор Шабалін вважає, що будь який матеріал, що не є ні металом ані полімером слід називати керамічним [1]. Однак, в межах даної роботи ми будемо називати керамічними матеріали на основі ковалентних сполук виготовлені методами порошкової металургії.

Ковалентний характер міжатомних зв'язків визначає всі основні характеристики кераміки, і першою з них, що її використовувало людство, була жаростійкість. Будь хто знає, що матеріали деградують при нагріванні, тож коли ми кажемо про «вищу жаростійкість», ми, здебільшого, маємо на увазі матеріал, характеристики якого при підвищенні температури знижуються більш повільно. Ілюстрацією даного твердження може бути Рис.1.1, де ми можемо бачити відмінність у спаданні міцності зовсім не жаростійких поліетилену і алюмінію та порівняно жаростійкої сталі. Тут, окрім зрозумілих відмінностей, пов'язаних із істотно різними температурами плавлення відповідних матеріалів, можна також помітити існування горизонтальної ділянки температурної залежності міцності сталі, механічні характеристики якої починають знижуватися лише при нагріванні вище, ніж 400°C. Можна очікувати, що підвищення температури плавлення речовини призводитиме до збільшення жаростійкості та пропорційного продовження вказаної горизонтальної ділянки.

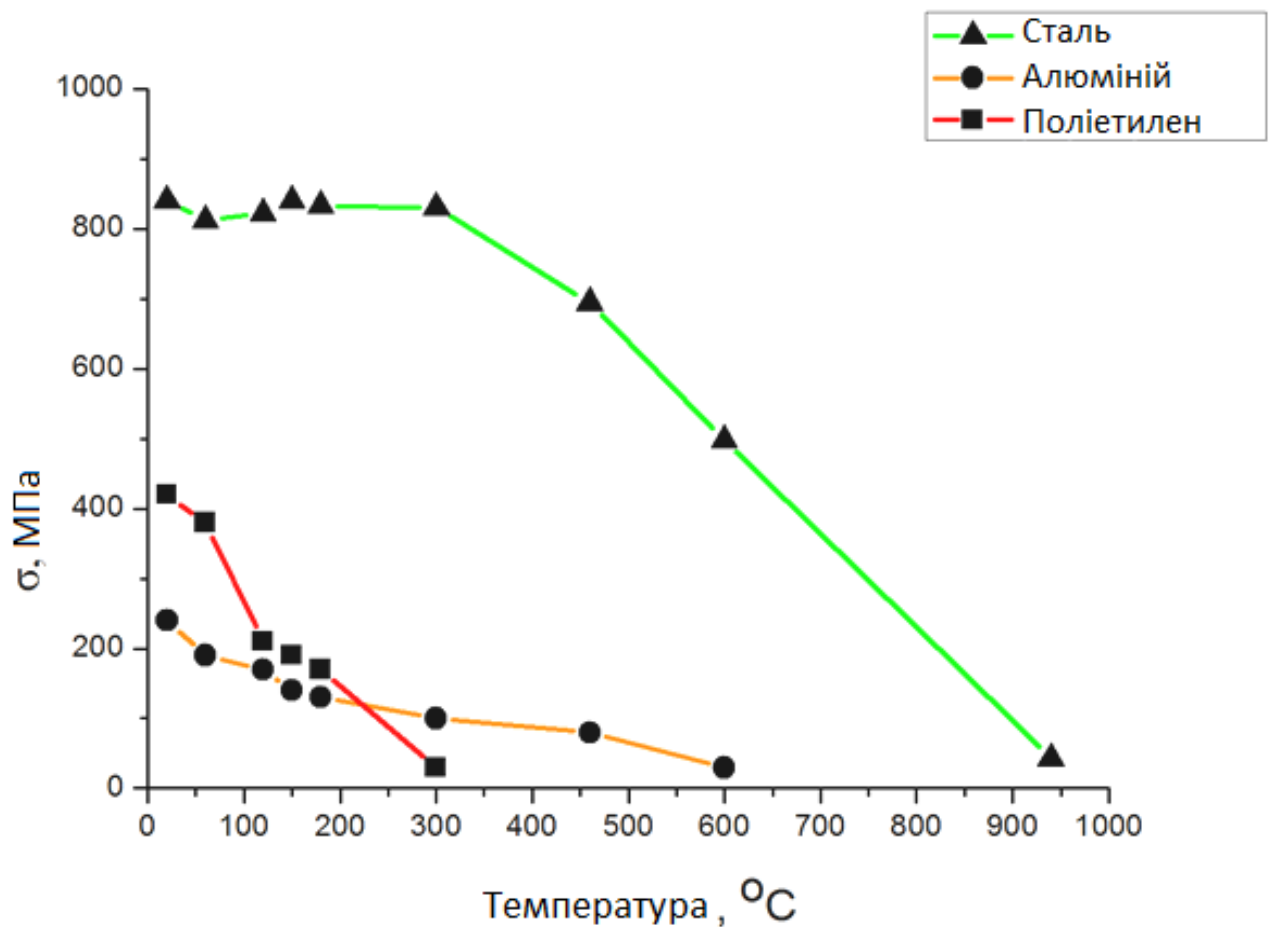


Рис.1.1. Температурні залежності міцності високоміцної сталі BISPLATE 80 [2], алюмінію та поліетилену [3]

Однак, аналізуючи дослідження жаростійкості керамічних матеріалів, проведені різними авторами, ми можемо помітити не тільки продовження «полички» механічних характеристик (Див. Рис. 1.2), але й зовсім інший тип температурної залежності міцності TiB_2 , B_4C та AlB_{12} представлених Munro [4] та Abrianidze із співавторами [5], що мають чітко визначений максимум при $1500^{\circ}C$ (Див. Рис.1.3). Слід зазначити, що експериментальні дані [6] (Рис. 1.2) не протирічають результатам Abrianidze (Рис.1.3) одержаним для більш широкого температурного інтервалу.

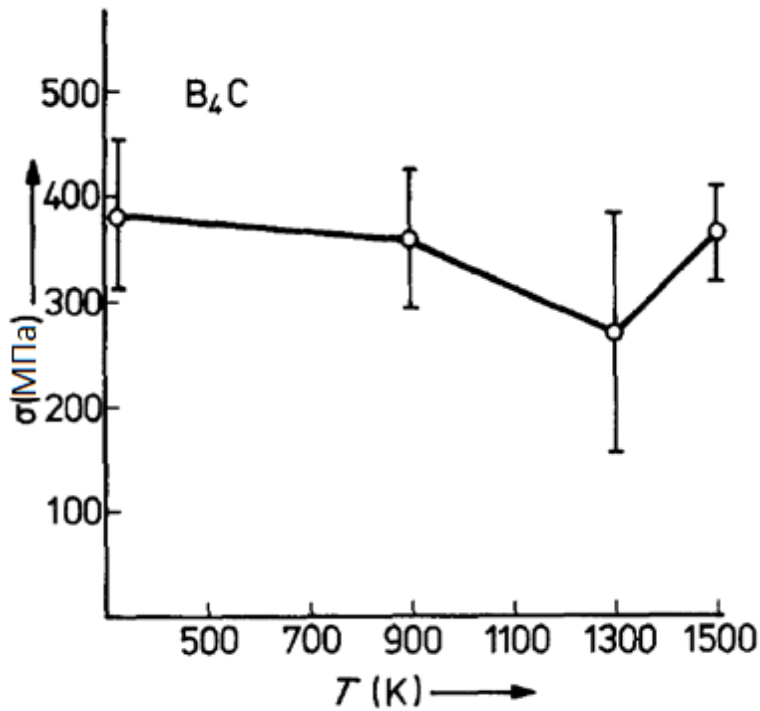
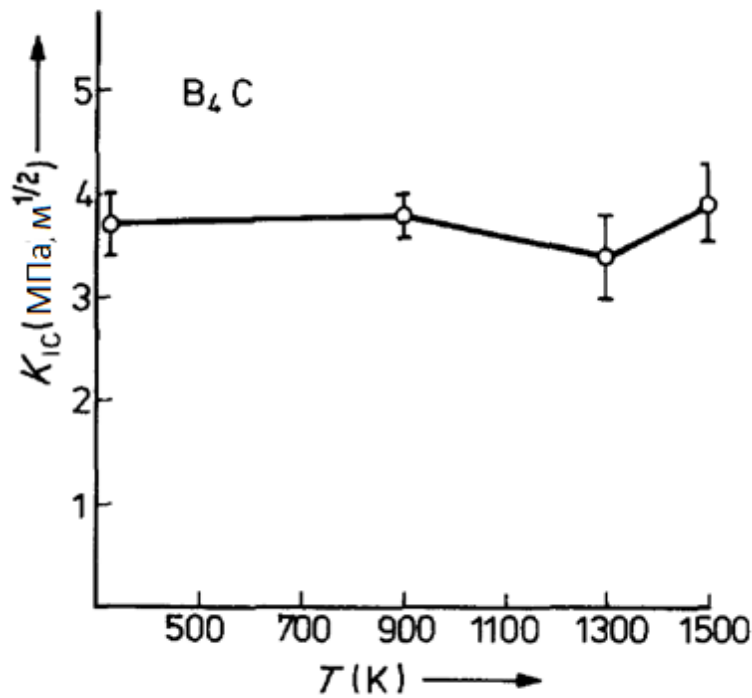


Рис. 1.2. Температурні залежності тріщиностійкості (K_{1C}) та міцності на вигин (σ) карбіду бору [6]

Отже, кераміка може зміцнюватись при підвищенні температури. Цей факт може бути поясненим з огляду на природу руйнування матеріалів. В той

час, як метали та полімери руйнуються в результаті інтенсивного переміщення дислокацій, рухливість яких зростає при нагріванні, найбільш небезпечними для кераміки об'єктами є мікротріщини, які затуплюються, коли дислокації починають рухатися. Фактично можна сказати, що температури холоднокрихкості керамічних матеріалів істотно вищі за кімнатну, при якій пластична деформація відповідних зразків не спостерігається. Звичайно, така видатна жаростійкість робить кераміки чудовим конструкційним матеріалом для печей [7] сопел та інших частин реактивних двигунів [8].

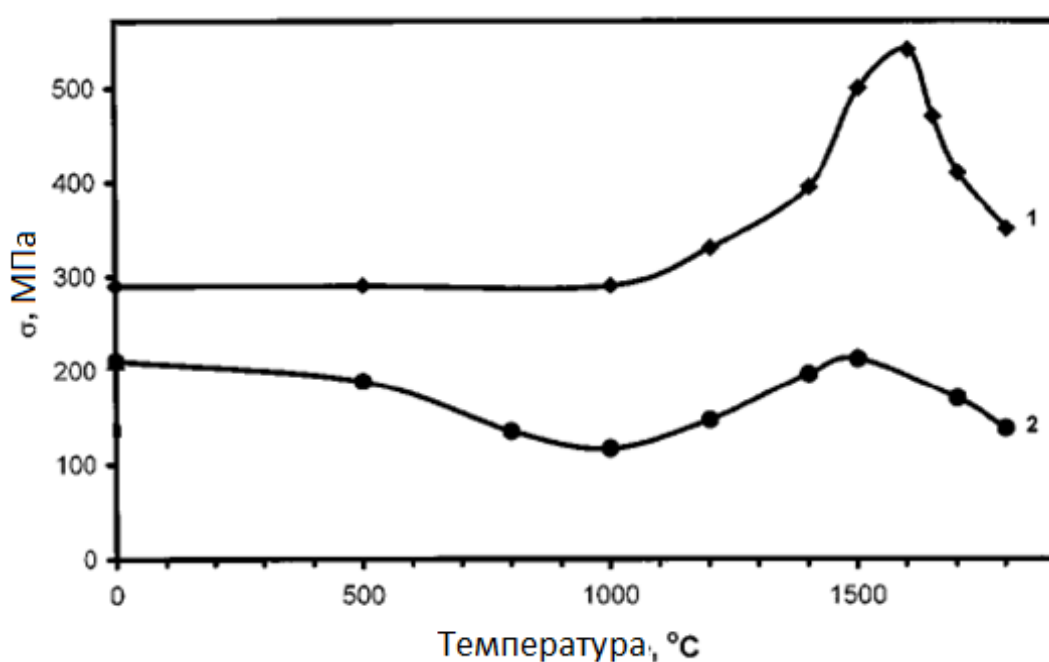


Рис. 1.3. Високотемпературна міцність (σ) карбиду бора (1) та додекабориду алюмінію α -AlB₁₂ (2) [5]

Іншою особливістю керамічних матеріалів, що також базується на характері міжатомних зв'язків, є їхня надзвичайно висока твердість. Наприклад, мікротвердість кубічного нітриду бору становить 70ГПа, в той час як відповідна характеристика для заліза не перевищує 0.6ГПа [9]. Таким чином, кераміки використовують в якості металорізального інструменту та абразивів [10], [4], [11], [12], [13], так само, як і для виготовлення зносостійких деталей [8].

Такі високі значення твердості взаємопов'язані із відсутністю пластичної деформації, що зумовлює надзвичайно високу крихкість керамічних зразків. Quinn et al [14] запропонував оцінювати рівень крихкості матеріалу за формулою:

$$B = \frac{H_V E}{K_{1C}^2}, \quad (1.1)$$

де H_V , E та K_{1C} є мікротвердість, модуль Юнга та тріщиностійкість. Розрахунок, проведений за (1.1) показує, що, в порівнянні із залізом, вищезазначений кубічний нітрид бору є у 10000 більш крихким. Така висока крихкість робить керамічні матеріали надзвичайно чутливими до навіть дрібних дефектів та ударних навантажень, що ускладнює практичне використання відповідних виробів. Однак існує несподіваний напрямок застосування, де крихкість кераміки стає перевагою. Мова йде про броньові матеріали: з одного боку тверда керамічна пластина швидко руйнує кулю, з іншого боку і сама пластина руйнується шляхом виникнення величезної кількості мікротріщин, тож енергія кулі витрачається на формування нових поверхонь всередині елемента броні. Нешпор із співавторами [15] запропонував так званий D-критерій здатності матеріалу до дисипації балістичної енергії:

$$D = \frac{0.36 H_V E c}{K_{1C}^2} = 0.36 B c, \quad (1.2)$$

де c – швидкість звуку в матеріалі. З точки зору (1.2), найбільш перспективним броньовим матеріалом є карбід бору. І хоча вираз (1.2) є придатним для оцінки здебільшого однофазних матеріалів [16], він добре ілюструє високий потенціал кераміки в даній області.

Аналіз співвідношення (1.2) може створити враження, що зниження тріщиностійкості за незмінної твердості однозначно підвищуватиме придатність матеріалу для використання в якості броньової плити. Однак Vargas-Gonzalez із співавторами [17], так само, як і Medvedovsky [16] показали, що висока тріщиностійкість керамічної пластини є вкрай важливим параметром з точки зору створення якісного захисту в разі декількох

послідовних уражень. З іншого боку, автори [16] та [17] наполягають на тому, що структура керамічного матеріалу має суттєвий вплив на характеристики бронестійкості, однак особливості такого впливу залишаються предметом подальших досліджень.

На сьогоднішній день існують інші перспективні напрямки застосування керамічних матеріалів. Так, бор місткі кераміки, такі як карбід бору та дибориди перехідних металів, можуть застосовуватись як поглиначі нейтронного випромінювання [6], однак проблема радіаційного пошкодження матеріалу зростає разом із поглинальною здатністю. Оксидні кераміки є матеріалами для твердооксидних паливних елементів екологічно чистих енергетичних систем [18]. Напівпровідникові матеріали на основі карбіду кремнію та дисиліциду молібдену можуть бути перспективними термоелектриками для роботи в умовах високих температур та агресивних середовищ [19], [20].

Отже, кераміки є дійсно чудовими матеріалами. Однак, чи може дещо досконале не містити зовсім ніяких вад? На жаль, ні.

1.2. Проблеми, пов'язані із використанням матеріалів на основі ковалентних сполук

Основним методом виготовлення кераміки є спікання, під час якого слід нагріти відповідний порошок до температури, що становить 60 – 90% від його температури плавлення та витримати протягом декількох годин для ущільнення шихти. Враховуючи надзвичайно високі точки плавлення ковалентних сполук, температури спікання в більшості випадків набагато перевищують 2000°C. Наприклад, Ігор Шабалін із співавторами [21] проводив синтез керамічних композитів на основі системи TiC-C при температурі 2700°C під тиском 8МПа протягом 30 хвилин. Виготовлення аналогічних матеріалів без прикладання тиску потребує суттєвого (в декілька разів) збільшення часу ізотермічної витримки. Зрозуміло, що підтримання

настільки високих температур протягом декількох годин потребує не тільки спеціального (і досить дорогого) обладнання, але й надзвичайно високих енергетичних витрат, що зумовлює високу собівартість керамічних виробів.

Таблиця 1.1. Міцність, тріщиностійкість, твердість за Віккерсом, модуль Юнга та температура плавлення деяких матеріалів

Матеріал	σ , МПа	K_{IC} , МПа/m ^{1/2}	H_v , ГПа	E , ГПа	T_m , °C
TiB ₂	325	5	35	540	2950
B ₄ C	350	4	45	460	2450
HfB ₂	350	5	30	510	2850
Al ₂ O ₃	400	4	21	400	2050
W ₂ B ₅	-	4	24	770	2370
WC	343	4	21	700	2750
ZrB ₂	265	5	30	500	3050
CrB ₂	620	6	25	460	2200
TiC	450	3	27	500	3257
SiC	540	3	27	440	2830
Fe	200	-	0.6	200	1540

Окремою проблемою синтезу керамік є чутливість кінетики ущільнення до забруднень. Ваік та Веcher [22], дослідивши вплив кисню на консолідацію дибориду титану (Див. Рис.1.4) показали, що досягнення безпорового матеріалу є неможливим при 1700°C протягом 2 годин, якщо частка кисню в шихті перевищує 0.5%. Автори пов'язали цей факт із виникненням на поверхні кристалітів легкого оксиду бору, який не тільки перешкоджає ущільненню, але й прискорював ріст зерен. Подібні результати були одержані в роботі Telle [23], який подібним чином пояснював поруватість композиту системи TiB₂-ZrO₂, синтезованого при 2100°C. Для зменшення впливу кисневого забруднення застосовують механоактивацію шихти. Як

показано в роботі Koeningshofer et al [24], активація порошку в планетарному млині дозволяє отримати майже безпоровуватий диборид титану при 1800°C протягом 60 хвилин.

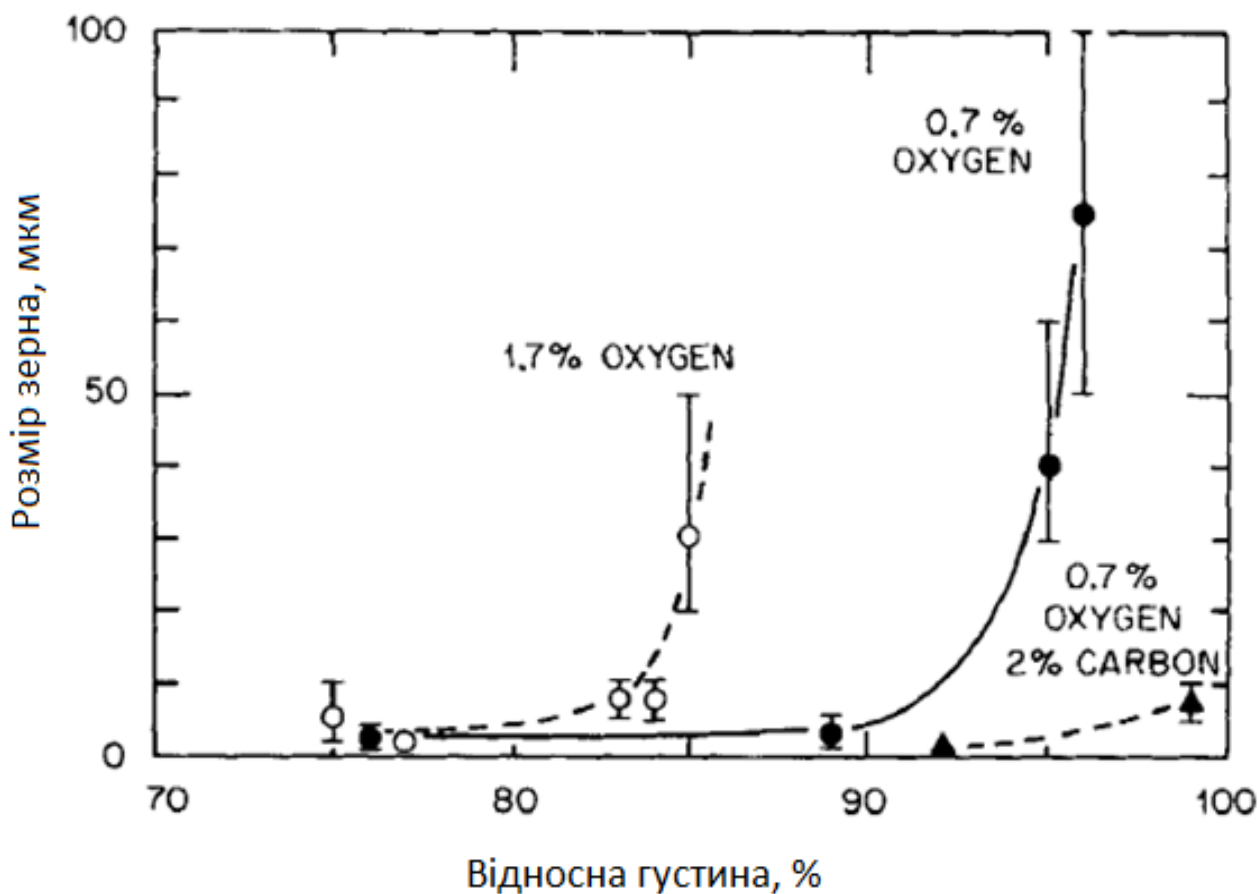


Рис. 1.4. Залежність розміру зерна від густини TiB_2 гарячепресованого в вакуумі при 1400 – 1700°C під тиском 35МПа протягом 120 хвилин [22]

Тривалий відпал матеріалу не може не позначитися на його структурі та фізико-механічних характеристиках. Так наприклад вплив часу та температури синтезу на розмір зерен та механічні характеристики гарячепресованого дибориду титану викладено в роботі Wang et al [25]. Автори роботи отримали безпоровуватий матеріал при 1800°C та 30МПа протягом 60 хвилин. Цікаво, що, в той час як тріщиностійкість зразків монотонно зростала із температурою та часом виготовлення аж до 1900°C та 60 хвилин (Див. Рис. 1.5), міцність матеріалу мала чіткий максимум саме при 1800°C та 60 хвилинах.

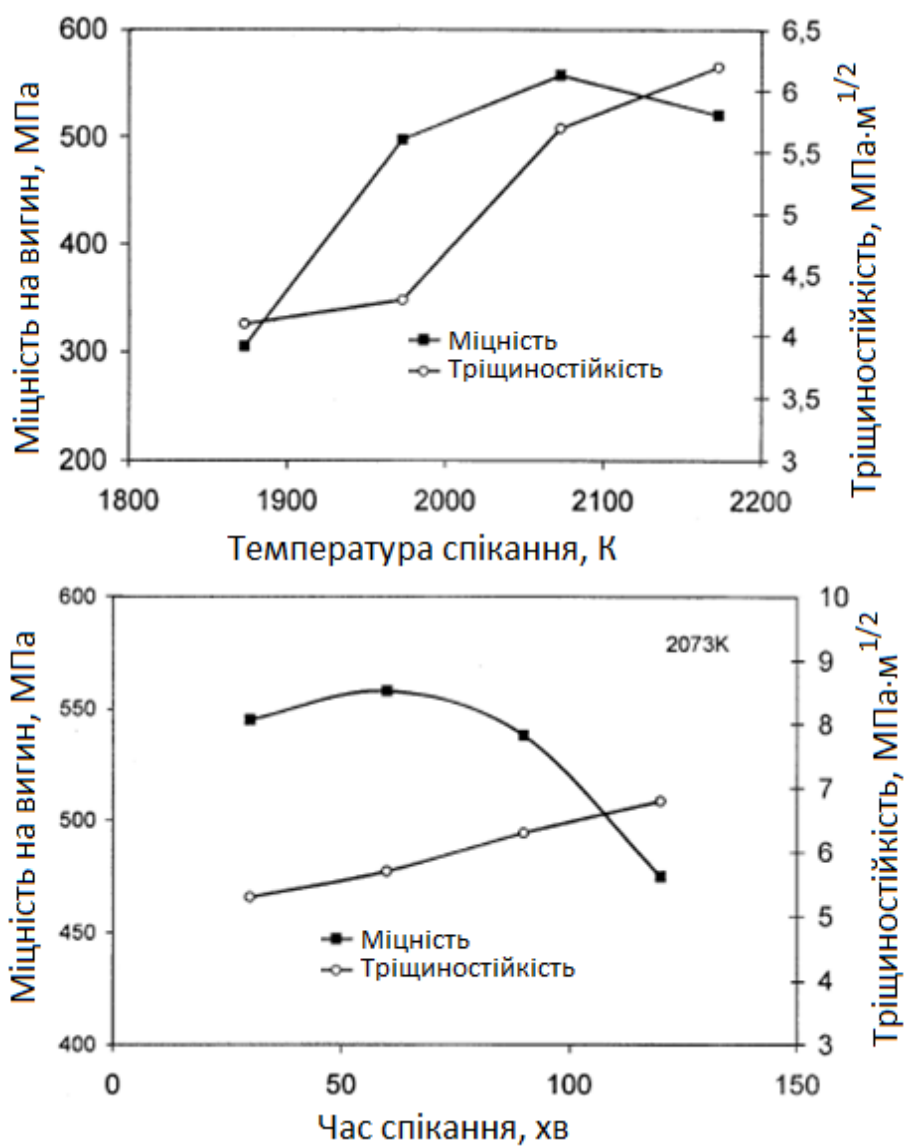


Рис. 1.5. Вплив параметрів синтезу на механічні характеристики гарячепресованого дибориду титану [25]

Порівнюючи дані результати із співвідношеннями між параметрами синтезу та середнім розміром зерна (Рис.1.6), можна зробити висновок, що знеміцнення пов'язане із ростом параметра структури (правило Хола-Петча). З іншого боку очевидно, що тріщиностійкість не підлягає цьому правилу, що

відповідає даним R. Munro [25], згідно з якими K_{1C} дибориду титану має максимум при зерні 5 – 10мкм.

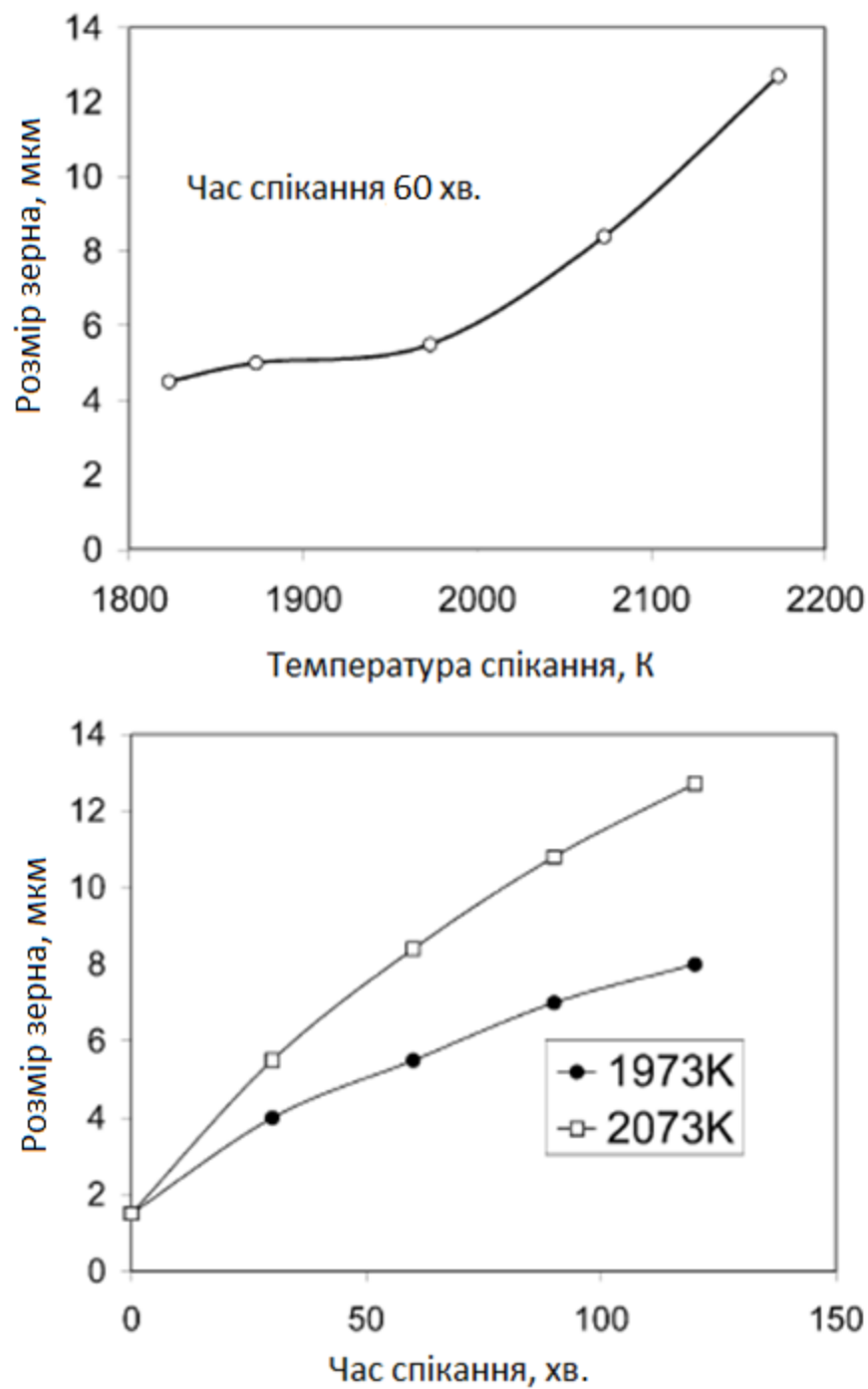


Рис. 1.6. Вплив параметрів синтезу на середній розмір зерна керамічного матеріалу на основі TiB_2 [25]

Таким чином очевидно, що для досягнення високої міцності необхідно одержати щільний матеріал із якомога меншим розміром зерна. З результатів [23] можна бачити, що підвищення тиску сильніше впливає на ущільнення, ніж на рекристалізацію. Тож, автори [26] спробували докласти тиск 5ГПа, щоб покращити характеристики кераміки на основі карбіду бору. Однак тріщиностійкість матеріалу, що не перевищувала $5\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ не могла виправдувати таке ускладнення процесу виготовлення.

Міцність хімічних зв'язків пропорційна до такої макроскопічної характеристики матеріалу, як модуль пружності, тож більшість авторів вважають десяту частину модуля Юнга теоретичною міцністю матеріалу. Добре відомо, що міцність кращих металів досягає 2ГПа, що є приблизно 0.01Е. Таким чином, на сьогоднішній день людство використовує лише 10% ресурсу металічного зв'язку, що пояснюється наявністю дислокацій, рух яких призводить до пластичної деформації та руйнування матеріалу за навантажень істотно менших, ніж теоретична міцність. Однак, як тільки ми переходимо до керамік, ситуація стає ще більш драматичною. Як можна було бачити з вищенаведених даних, міцність керамік майже ніколи не перевищує 600МПа, і це при значеннях модуля Юнга 400 – 770ГПа. Це означає, що реальна «вигода», яку ми маємо з цих надтвердих жаростійких матеріалів не перевищує 1% від потенціалу хімічних зв'язків.

Отже, для ефективного використання керамічних матеріалів нам слід вирішити дві основні проблеми: витратне виробництво та низьку тріщиностійкість.

1.3. Зв'язок між структурою та механічними характеристиками керамічних матеріалів

Аналізуючи механічні характеристики керамік слід усвідомлювати, що основні методики їхнього визначення як правило запозичені з дослідження деформації та руйнування металів. З одного боку це зручно та дозволяє використовувати добре розвинений та перевірений апарат, так само, як і

порівнювати нові матеріали із традиційними. З іншого боку, сама подібність механічних та структурних характеристик спокушає до пояснення механізмів зв'язку між складом, структурою та властивостями керамік по аналогії із металами. Останнє часто вводить в оману навіть спеціалістів-матеріалознавців, зумовлюючи цілу низку хибних міркувань, що перешкоджають проведенню невипередженого дослідження, отже цей підрозділ почнемо із встановлення механізмів впливу структурного стану керамічних матеріалів на їхні механічні характеристики.

Найбільш дослідженою властивістю керамік є їхня мікротвердість, що визначає здатність поверхні матеріалу протидіяти індентуванню. Добре відомо, що твердість полікристалічних матеріалів залежить від складу, середнього розміру зерна та поруватості. Крім того, на твердість впливає величина навантаження на індентор, що ускладнює порівняння результатів, представлених різними авторами.

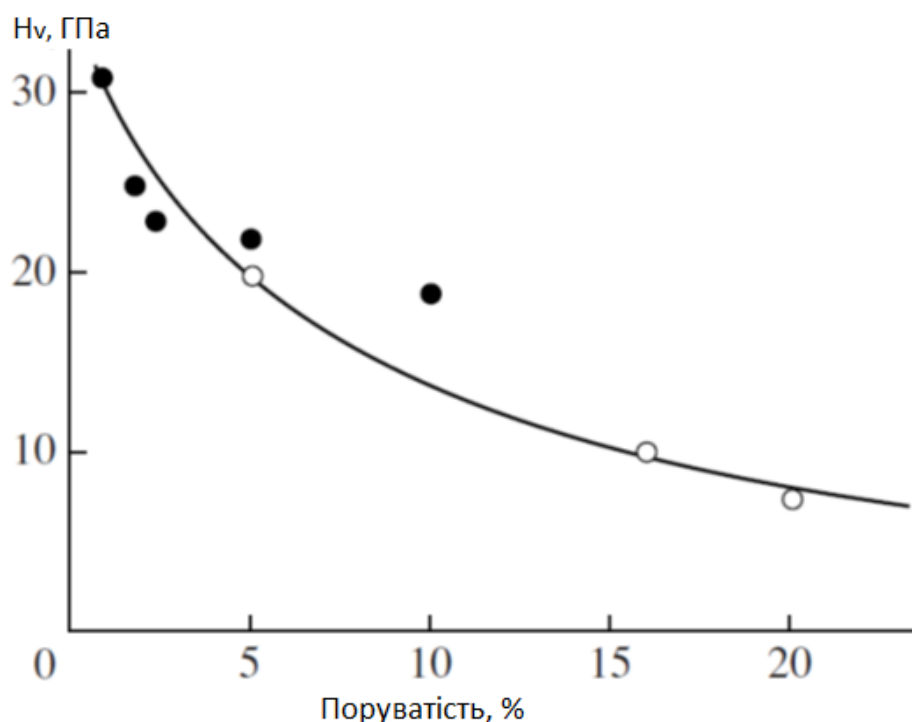


Рис. 1.7. Залежність мікротвердості карбиду кремнію від поруватості [27]

Не зважаючи на це, велика кількість експериментальних даних дозволяє зробити певні висновки. Слущер із співавторами [27], досліджуючи вплив

поруватості на мікротвердість карбїду кремнію показав, що остання є пропорційною до середньої відносної довжини «містків» матеріалу, що з'єднують найближчі порожнини та запропонував наступну залежність між мікротвердістю за Вікерсом (H_V) та поруватістю кераміки:

$$H_V = H_{V0} \cdot (1 - P^{1/3}), \quad (1.3)$$

де H_{V0} – мікротвердість безпоруватого матеріалу і P – вміст пор (Див. Рис. 1.7).

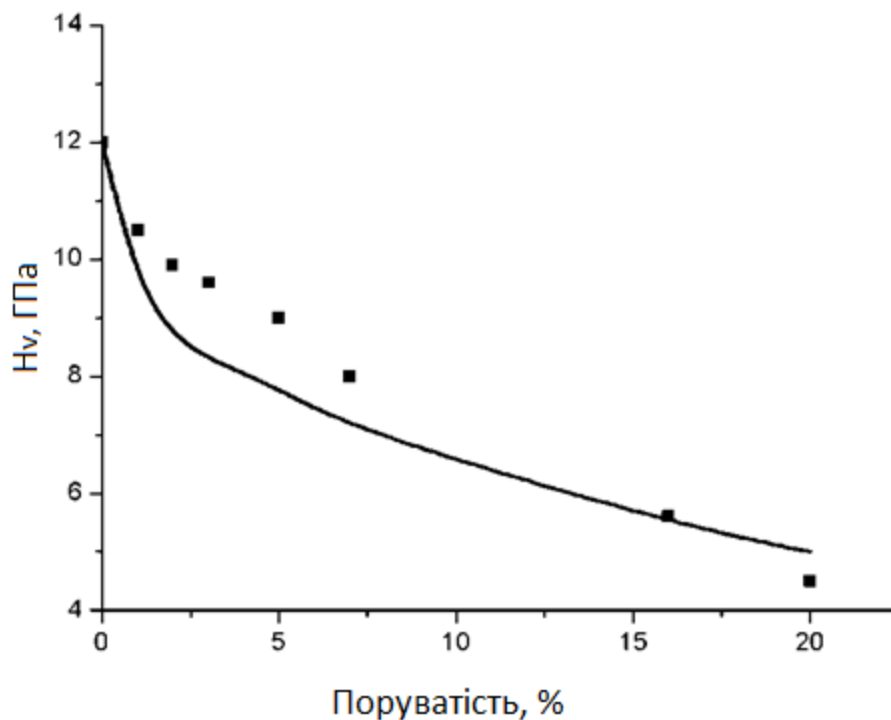


Рис. 1.8 Мікротвердість кераміки 3Y-TZP [28] (експериментальні точки) в порівнянні із теоретичною залежністю (1.3) [27].

Використання рівняння (1.3) для аналізу даних Luo та Stevens [28] також показує задовільну кореляцію між теоретичними та експериментальними результатами (Див. Рис. 1.8). Схожі залежності можна спостерігати і для матеріалів, представлених авторами [29] та [30]. Слід зазначити, що твердість металічних матеріалів також швидко спадає із збільшенням вмісту пор. Так, підвищення поруватості від 0 до 1% може призвести до падіння мікротвердості сталі на 5% [31].

Добре відомо [32], що мікротвердість металів спадає із збільшенням розміру зерна згідно із співвідношенням Хола-Петча:

$$H = H_0 + \frac{A}{\sqrt{d}} \quad (1.4)$$

Однак, Rice із співавторами [33], проаналізувавши відповідну характеристику для оксиду алюмінію, оксиду магнію, оксиду цирконію, дибориду титану, карбідів бору та кремнію показав відсутність чіткої кореляції між мікротвердістю керамічних матеріалів із розміром зерен. Аналогічні результати для Al_2O_3 та Y_2O_3 були одержані авторами [34].

Таким чином можна стверджувати, що поруватість є найбільш вагомим фактором зниження мікротвердості керамічного матеріалу, в той час як розмір зерна (на відміну від металів) є фактором вищого порядку малості.

Найбільш важливою характеристикою для конструкційних та інструментальних матеріалів є їхня міцність, що визначається як максимальне навантаження, яке може витримати зразок без істотної пластичної деформації або втрати цілісності. Але процес руйнування керамічного матеріалу має певні особливості. Перш за все, кераміка не здатна до макроскопічної пластичної деформації, отже не може мати такої характеристики всіх пластичних матеріалів як межа плинності $\sigma_{0.2}$. З іншого боку, з причини надзвичайно складного процесу приготування відповідних зразків, міцність на розтяг для крихких матеріалів як правило вимірюють шляхом випробування зразка на вигин.

Різні залежності міцності (σ) від поруватості (P) були проаналізовані Андрієвським [35]. Прості класичні рівняння Бальшина:

$$\sigma = \sigma_0(1-P)^m, \quad m=3\div6 \quad (1.5)$$

та Ришкевича:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-bP} \quad (1.6)$$

із різними значеннями емпіричних параметрів “ m ” та “ b ” здатні описати будь які експериментальні результати, хоча використання їх для прогнозування поведінки міцності нового матеріалу скоріш за все призведе до значних

похибок. Knudsen [36] показав, що зниження міцності залежить не тільки від вмісту пор, але й від розміру зерна. Але його формула:

$$\sigma = kd^{-a}e^{-bP} \quad (1.7)$$

містить не тільки зрозумілий параметр структури d (середній розмір зерна), але й дві додаткові суто емпіричні константи “ a ” та “ k ”. Крім того, як вказано в [35], вплив поруватості суттєво залежить від форми та розміру самих порожнин. Взагалі, існує велика кількість рівнянь, що пов’язують міцність із поруватістю матеріалів різного типу, але всі автори наполягають на тому, що, аналогічно до твердості, міцність різко спадає із зростанням вмісту пор.

Очевидною характерною особливістю наведених співвідношень (1.5 – 1.7) є їхня феноменологічність: описуючи експериментальні результати щодо деградації механічних характеристик від поруватості, вони не містять інформації щодо механізмів знеміцнення та причин відмінностей емпіричних коефіцієнтів для матеріалів різного типу.

Залежність міцності кераміки від розміру зерна була визначена Petch [37] як:

$$\sigma = \sigma_0 + Kd^{-1/2}, \quad (1.8)$$

де K – емпірична стала. Параметр σ_0 з точки зору аналізу формули (1.8) повинен відповідати міцності монокристалічного зразка ($d \rightarrow \infty$), втім, як показує практика, характеризує її надто наближено. З іншого боку, слід зазначити, що рівняння (1.8) досить вдало описує експериментальні дані для великої кількості не тільки крихких матеріалів, але й металів.

Як твердість, так і міцність матеріалу так чи інакше відображають характеристики міжатомних зв’язків, тож не дивно, що для металів ці величини є пропорційними одна одній. Базуючись на вище наведених експериментальних результатах можна було б очікувати подібної пропорційності і для кераміки.

Для проведення аналізу цього питання слід відрізнити зв’язок між міцністю та твердістю при розгляді різних матеріалів із однаковою відносною густиною від залежності обох величин від поруватості. Отже, для

визначення відповідного зв'язку, ми зібрали експериментальні дані різних авторів, одержані для безпороватих керамічних матеріалів від порівняно м'якого оксиду алюмінію до надтвердого карбїду бору. Результати, представлені на Рис.1.9 показують, що не існує чіткої кореляції між цими двома характеристиками керамічних матеріалів. Однак в тому випадку, якщо ми хочемо побачити наявність певної тенденції, то слід скоріш говорити про те, що «м'якші» кераміки мають більші шанси бути міцними.

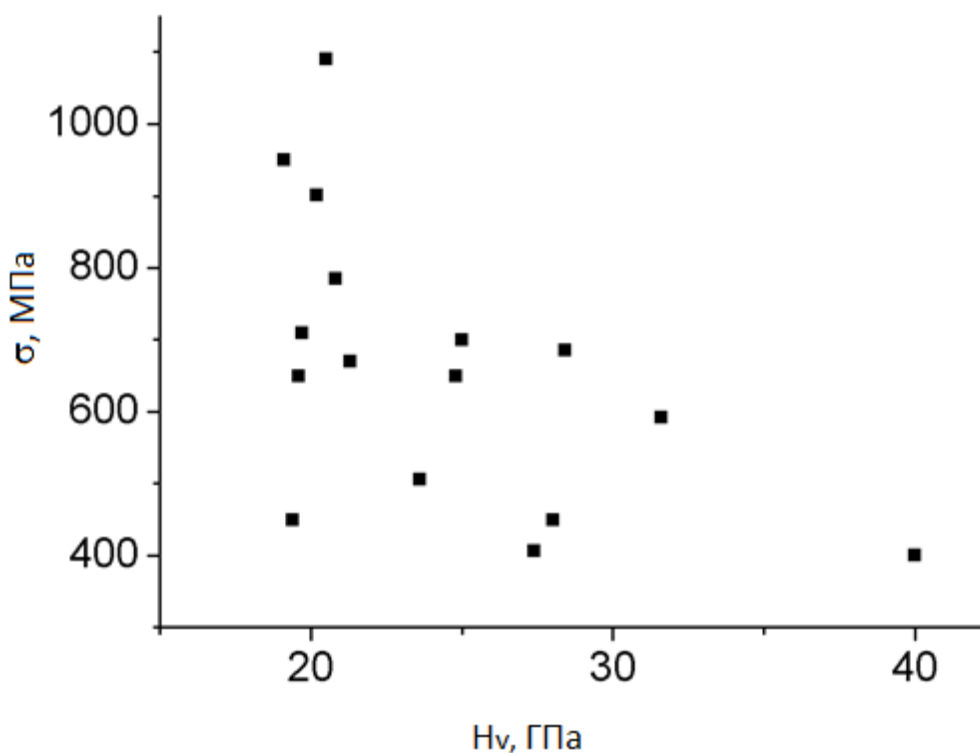


Рис. 1.9. Міцність на вигин та мікротвердість безпороватих керамічних матеріалів систем TiC-TiB₂ [38], B₄C [39], Al₂O₃-TiN [40], Al₂O₃-TiB₂ [41], TiB₂ [29], ZrB₂-SiC [42], TiB₂-TiN [43], B₄C-TiB₂ [44], [45], B₄C-(W,Ti)C [46]

Щоб зрозуміти причину вказаного парадоксу слід більш глибоко розглянути процес руйнування матеріалу. Як це вже було сказано, фактична міцність відомих твердих тіл не перевищує 10% міцності відповідних міжатомних зв'язків. Металам, як правило, є притаманним так зване «в'язке руйнування», причиною якого є дислокаційний рух, що спричинює макроскопічну пластичну деформацію. Підвищення твердості в цьому

випадку означає необхідність прикладання більшого зусилля для забезпечення дислокаційного руху.

В той же час кераміки зовсім не здатні до макроскопічної пластичної деформації і причиною крихкого руйнування є швидкий ріст мікротріщини внаслідок високої концентрації напружень біля її надзвичайно гострої вершини. Отже, для підвищення міцності керамічного матеріалу слід збільшити його здатність протидіяти поширенню тріщин. Відповідну характеристику матеріалу називають в'язкістю руйнування або тріщиностійкістю та визначають як:

$$K_{IC} = (\pi C)^{1/2} \sigma. \quad (1.9)$$

Тут σ – максимальне зовнішнє навантаження, перпендикулярне до площини тріщини довжиною C , яке може витримати матеріал. Як можна бачити з Рис. 1.10, між величинами міцності та тріщиностійкості існує чітка кореляція: матеріали із більшою в'язкістю руйнування мають вищу міцність.

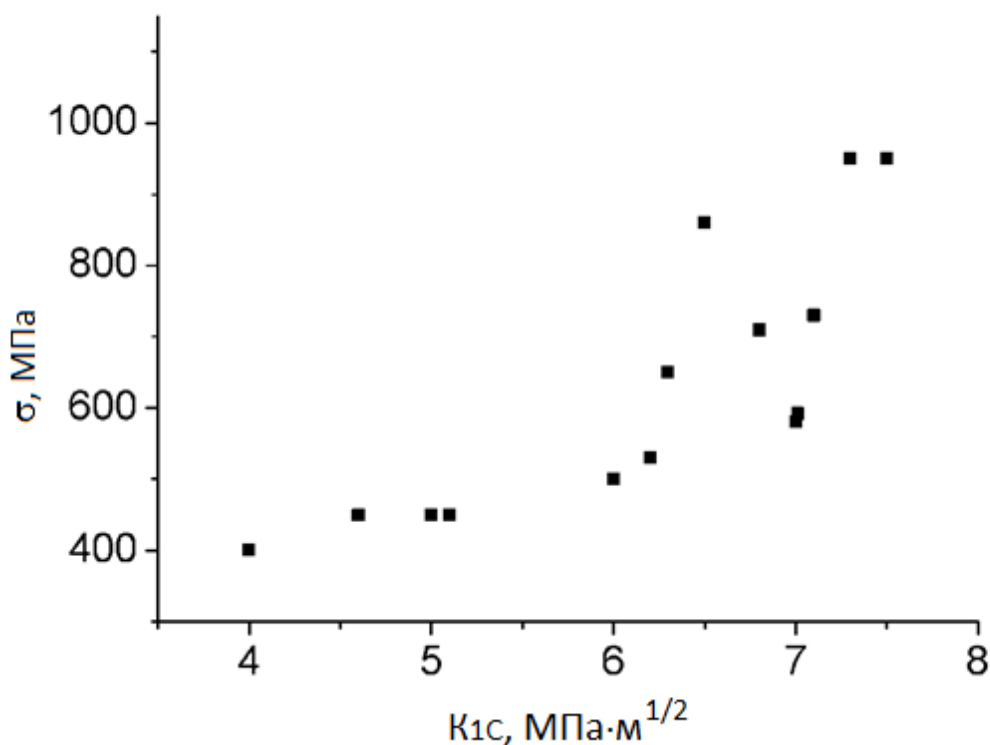


Рис. 1.10. Міцність на вигин та тріщиностійкість безпороватих керамічних матеріалів систем TiC-TiB_2 [38], [30] B_4C [39], $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiN}$ [40], TiC-C [47], TiB_2 [29], $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ [42], $\text{TiB}_2\text{-TiN}$ [43], $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ [45]

З іншого боку, експериментальні результати, одержані в роботі Wang et al [48] та представлені на Рис.1.11 ілюструють цікавий факт розбіжності між σ та K_{IC} : зменшення міцності гарячепресованого дибориду титану разом із підвищенням його тріщиностійкості. Подібний парадокс відмічений і в [49] (Див. Рис.1.12): підвищення вмісту оксиду алюмінію від 30 до 40% призвело до зниження міцності від 900 до 700МПа разом із підвищенням тріщиностійкості від 5.7 до 6.2МПа·м^{1/2}.

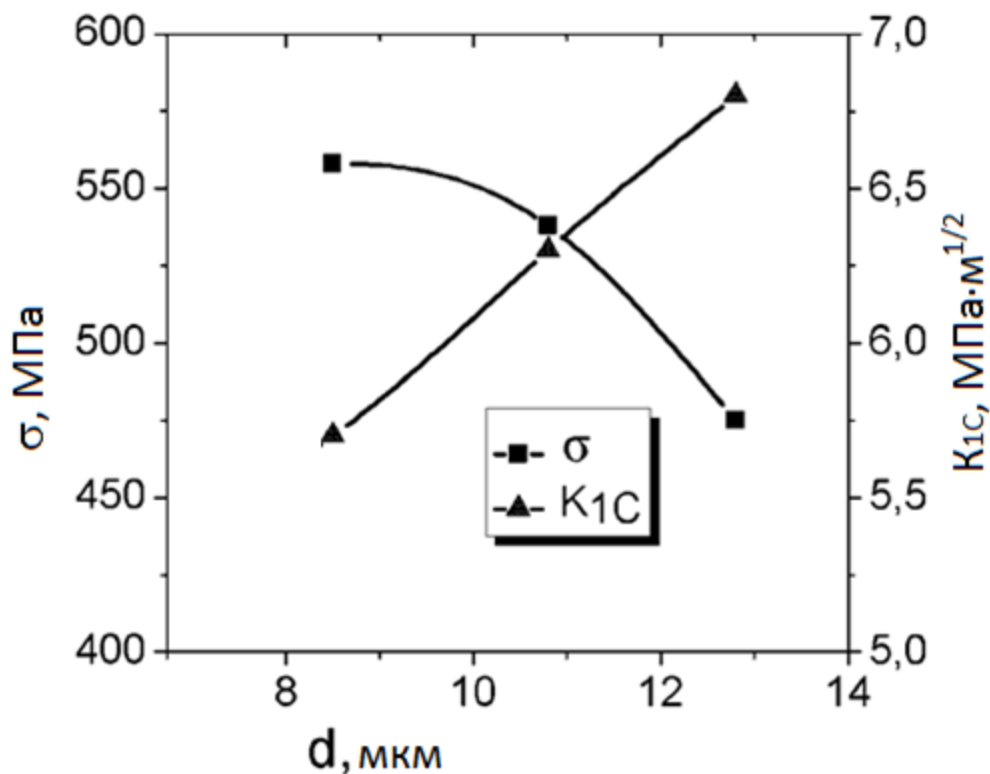


Рис. 1.11. Залежність міцності на вигин (σ) та тріщиностійкості (K_{1C}) дибориду титану від розміру зерна [48]

Поведінка тріщиностійкості у випадку, представленому в [48] відповідає висновкам, наданим в роботі Munro et al [4] щодо екстремального характеру залежності K_{1C} від розміру зерна TiB_2 із максимумом близько 15 μ м. Однак зниження міцності потребує більш детального аналізу.

Будь який керамічний матеріал складається із великої кількості з'єднаних між собою зерен. Порушення контакту між будь якими з них

створює плоский дефект, який в умовах зовнішнього навантаження стає причиною концентрації напружень.

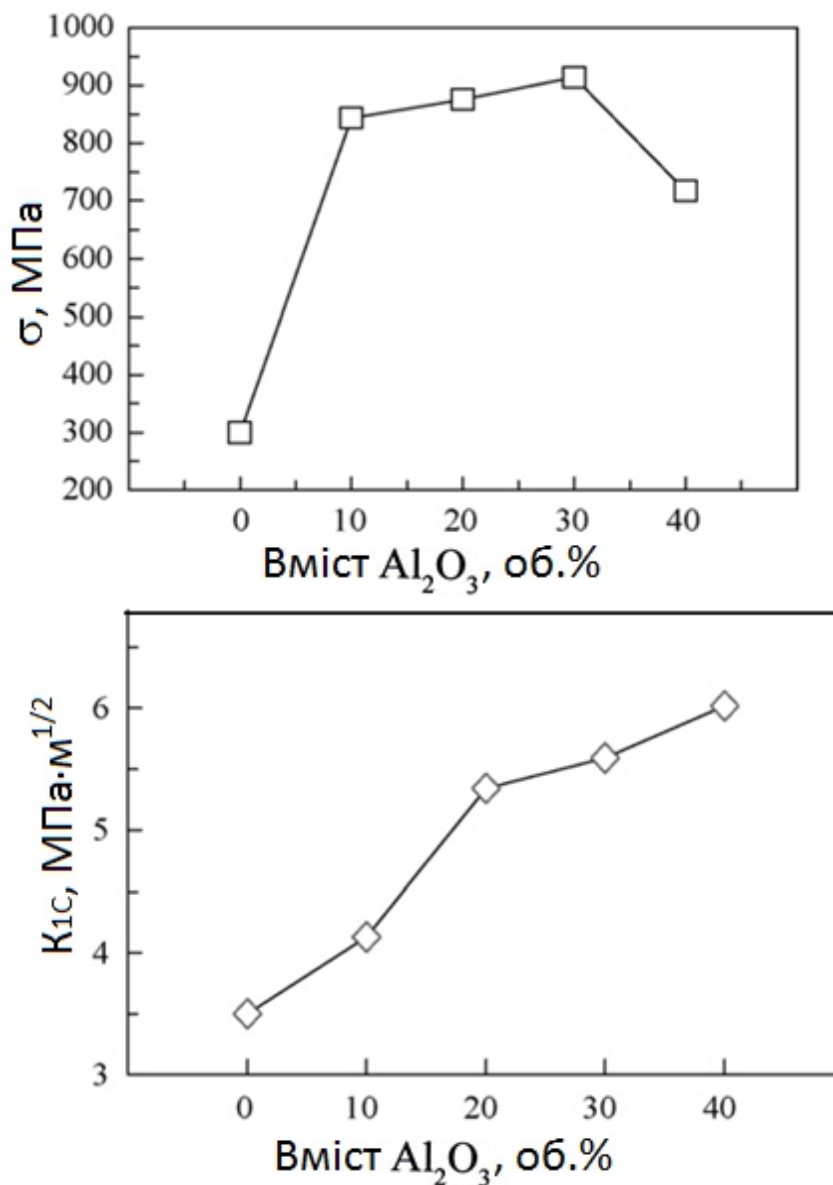


Рис. 1.12. Міцність та тріщиностійкість композиційних матеріалів системи $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [49]

При підвищенні навантаження коефіцієнт інтенсивності напружень зростає, і при досягненні ним свого критичного значення (K_{1C}) матеріал руйнується шляхом катастрофічного поширення розглядуваної двовимірної неоднорідності. Зрозуміло, що величина дефектів такого типу (С) тісно пов'язана із розміром зерен матеріалу. Таким чином, представлене на

Рис.1.11 зменшення міцності одночасно із підвищенням тріщиностійкості, з огляду на (1.9), може бути пояснене тим, що при збільшенні зерен дефекти ростуть швидше, ніж тріщиностійкість. Схожі дані для спеченого оксиду алюмінію [50] підтверджують, що дві взаємопов'язані механічні характеристики різним чином залежать від структури матеріалу.

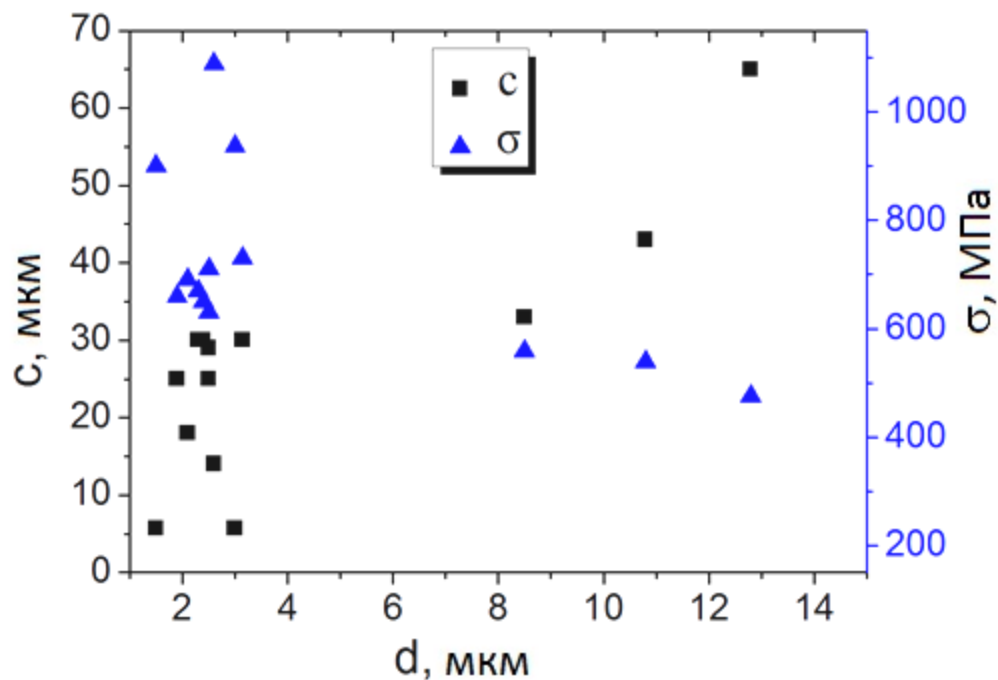


Рис. 1.13. Залежність міцності (σ) та величини руйнівного дефекту (c) від розміру зерна для TiB_2 [48], [29], [51], TiB_2-TiN [43], ZrB_2-SiC [42]

Розрахунок розміру критичного дефекту (C) для різних матеріалів виходячи із (1.9) показує, що залежності міцності та величини руйнівного дефекту від розміру зерна мають протилежний характер (Див. Рис. 1.13). Слід зазначити, що Гріфітсівський дефект (C) є завжди більшим за розмір зерна (d). Відношення c/d для різних матеріалів та умов синтезу може коливатися від 2 до 20 (Див. Рис.2.15), а міцність буде тим кращою, чим менше це відношення.

Суттєві відмінності між C та d для різних матеріалів можуть пояснюватись тим, що d – це середній розмір зерна, в той час як C – найбільший дефект, що знаходиться в напруженій області. Такий дефект,

бувши пов'язаним із геометричними характеристиками структури матеріалу, може бути спричиненим будь якою неоднорідністю: аномально великим зерном, зеренним кластером, тощо.

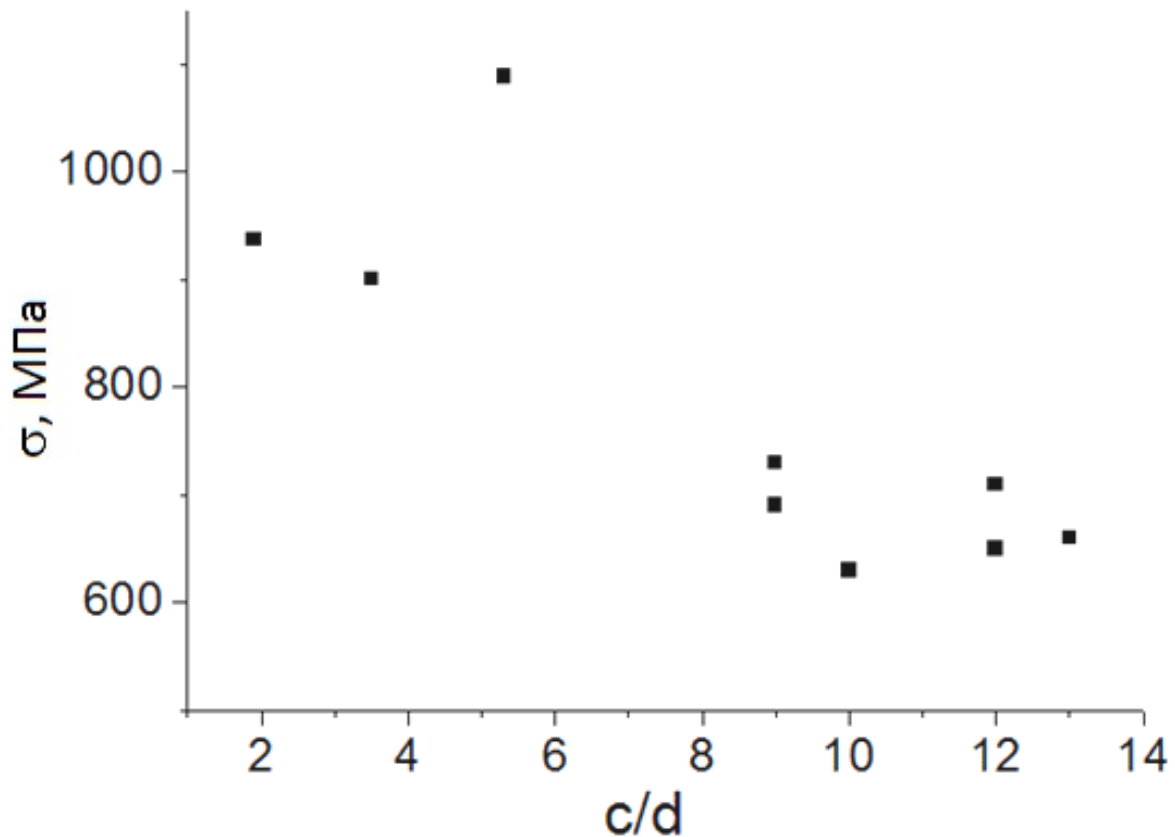


Рис. 1.14. Залежність міцності на вигин (σ) від відношення розміру руйнівного дефекту до розміру зерна для TiB_2 [48], [29], [51], $\text{TiB}_2\text{-TiN}$ [43], $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ [42]

Отже, для того, щоб покращити міцність керамічного матеріалу, слід підвищити його тріщиностійкість та зберегти однорідну та дрібнодисперсну структуру.

1.4. Особливості процесу спікання порошкової шихти

Створення керамічного матеріалу полягає в спіканні порошку відповідного тугоплавкого з'єднання. Згідно з [52] спікання - це активована

трансформація системи контактуючих твердих тіл та порожнин в більш термодинамічно рівноважний стан шляхом зменшення площі вільної поверхні. Спінання завжди супроводжується усадкою зразка, а також еволюцією структури та фізико-механічних характеристик шихти в напрямку безпороватого твердого тіла.

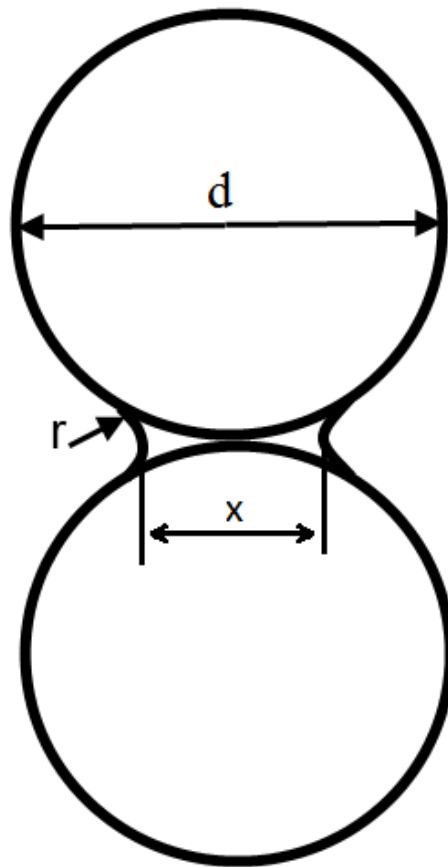


Рис. 1.15. Шийка між двома сферичними зернами

В першому наближенні, процес спінання можна розглянути на прикладі припікання двох сферичних зерен. Перша стадія полягає у формуванні «шийки» - міжзеренної контактної зони (Див. Рис.1.15). Поверхня шийки, із радіусом r суттєво меншим за розмір зерна d призводить до виникнення додаткового лапласівського тиску $\Delta P = \gamma/r$ (де γ – вільна енергія поверхні твердого тіла), спрямованого назовні шийки. Цей тиск є причиною транспорту маси до найбільш угнутих частин поверхні, отже його можна

вважати рушійною силою зникнення порожнин. Таким чином, так чи інакше, порошок є схильним до зменшення своєї поверхні і коли ми кажемо «фізика спікання» ми фактично маємо на увазі сукупність механізмів та шляхів мікроруху речовини в зернах порошкового тіла. Існує два основних механізми такого процесу: рух дислокацій та дифузія, отже все, що потрібно для з'ясування динаміки відповідних високотемпературних перетворень твердого тіла – це визначити внесок кожного з них в ущільнення порошкового матеріалу в залежності від температури, характеристик відповідної речовини, геометрії зерен та зовнішнього тиску.

Як можна бачити з Рис.1.15, при $x/d < 0.2$ лапласівський тиск викривленої поверхні можна наближено записати як:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{d \left(1 - \sqrt{1 - \left(\frac{x}{d}\right)^2} \right)}, \quad (1.10)$$

тож найбільший надлишковий тиск буде мати місце у викривленому прошарку між найменшими зернами.

Щоб проаналізувати можливість росту шийки шляхом пластичної деформації, розглянемо рух дислокацій із величиною критичного напруження τ_c для тих самих розмірів зерен. З основних перешкод дислокаційного руху будемо приймати до уваги лише бар'єри Пайєрлса та знехтуємо дислокаціями лісу як такими, вплив яких стає помітним лише за значних деформацій. Крім того, врахуємо взаємодію дислокацій із границями зерна, приймаючи їх «нездоланими дефектами» аналогічними до великих включень другої фази. Таким чином, величина τ_c може бути знайдена виходячи з [53] як:

$$\tau_c = \frac{Gb}{d} + \frac{2G}{1-\nu} e^{-\frac{2\pi}{1-\nu}}, \quad (1.11)$$

де G – модуль зсуву, b – вектор Бюргерса. Відповідні обчислення, проведені для карбиду кремнію (фізико-механічні характеристики якого взято з роботи [54]) та представлені на Рис.1.16 пунктирними лініями, показують, що τ_c , так само як і ΔP , зростає із зменшенням d , тож навіть шийки зерен діаметром

100нм можуть бути збудовані шляхом порогового дислокаційного руху лише до $x/d = 0.1$. Зрозуміло, що це значення є надто низьким для формування суцільного керамічного матеріалу.

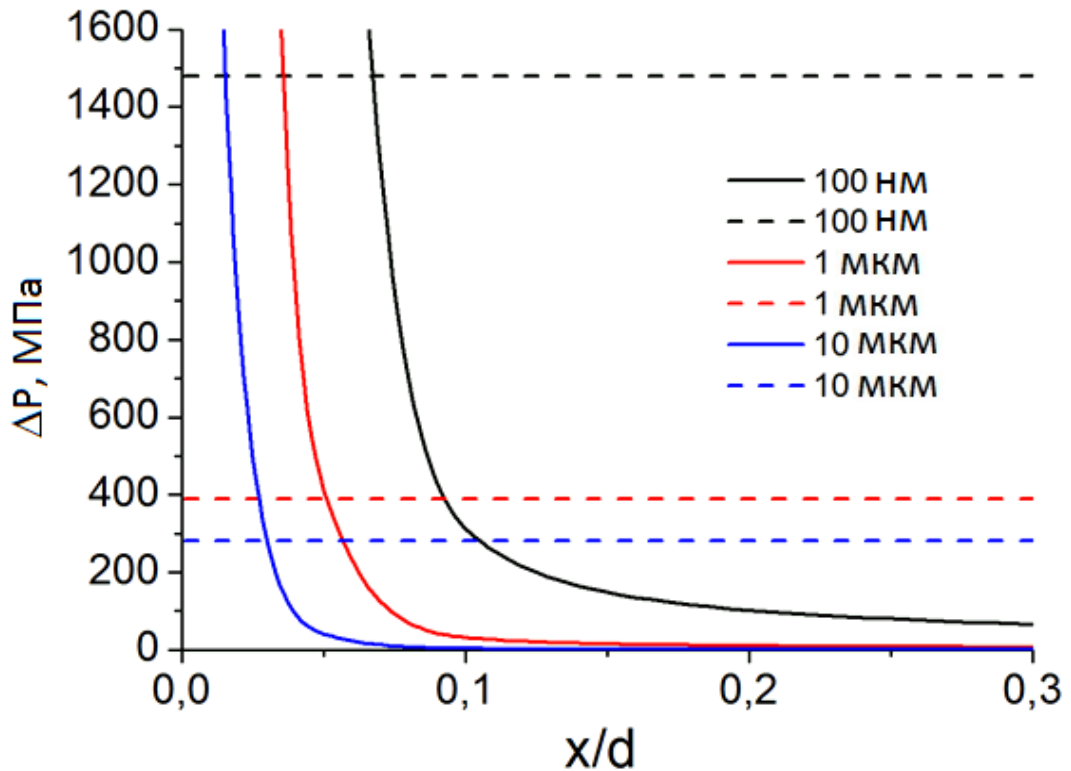


Рис. 1.16. Залежність додаткового Лапласівського тиску в викривленій поверхні шийки ΔP (1.1) від відносного розміру шийки x/d для різних діаметрів зерен; пунктирні лінії відповідають критичному напруженню руху дислокацій

Таким чином, після швидкої стадії початкового припікання та формування невеликої шийки за рахунок пластичної течії, подальше ущільнення матеріалу відбувається за рахунок непорогових дифузійних механізмів – повзучості. Gegusin [55] описує останнє у вигляді транспорту вакансій. Сутність тут полягає в тому, що напруження розтягу, прикладені до матеріалу, спричинюють зменшення енергії утворення вакансії на величину пружної енергії, що припадає на об'єм вакансії. Виходячи з [55], підвищення рівноважної концентрації вакансій в такому випадку може бути виражене як:

$$\Delta C_v = \frac{C_{v0} \sigma \omega}{kT}, \quad (1.12)$$

де C_{v0} – рівноважна концентрація вакансій при $\sigma = 0$, ω – вакансійний (атомний) об'єм. В цьому випадку потік вакансій можна записати як:

$$J_v = \frac{D_v \nabla C_v}{\omega}, \quad (1.13)$$

де D_v – коефіцієнт самодифузії.

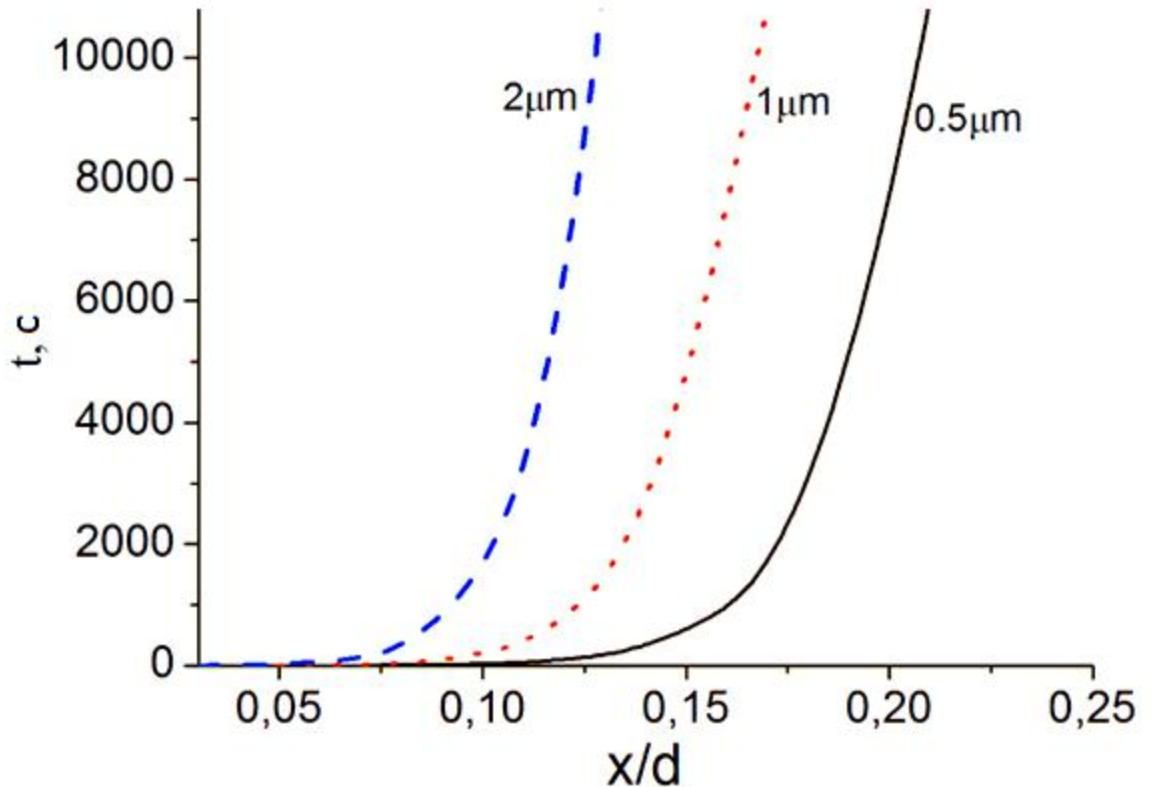


Рис. 1.17. Час утворення шийки із відносним розміром x/d для карбиду кремнію із середнім розміром зерен 0.5, 1 та 2 мкм при 2000°C

Як показано авторами [55] швидкість деформації та росту шийки в даному випадку можуть бути виражені як:

$$\dot{\epsilon} = \frac{D_v C_v \omega \sigma}{d^2 kT}. \quad (1.14)$$

та

$$\left(\frac{x}{d}\right)^5 - \left(\frac{x_0}{d}\right)^5 \approx \frac{10 \sigma \omega D_v C_v}{d^2 kT} t, \quad (1.15)$$

де x_0 – початковий розмір шийки, C_v – концентрація вакансій.

Залежності часу від x/d для карбїду кремнію при 2000°C , представлені на Рис.1.17 підтверджують, що: (1) дифузійна повзучість є більш повільною за пластичну течію; (2) подрїбнення порошку суттєво покращує ущільнення; (3) 2000°C достатньо для формування шийки, розміром не більшим ніж 20% від початкового розміру зерен. Однак, при 2400°C (Рис. 1.18) можна досягти 40% та забезпечити формування структури матеріалу типу керамічна матриця – пори.

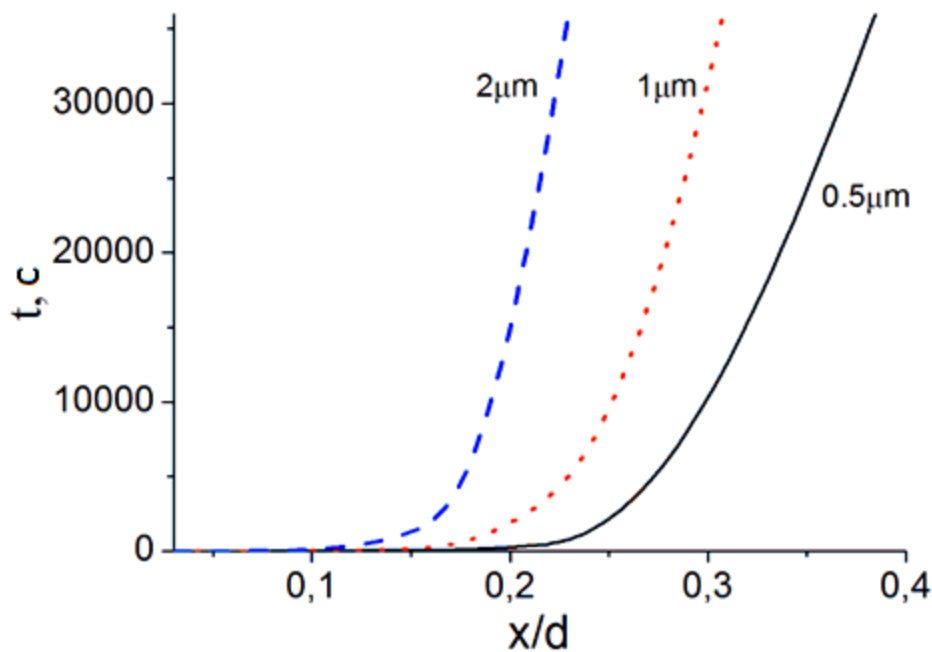


Рис. 1.18. Залежність розміру шийки (x/d) від часу для карбїду кремнію при 2400°C

Завершення процесу ущільнення порошкового матеріалу пов'язане із заростанням закритих пор. Особливістю цієї стадії спікання є сповільнення консолідації за рахунок зниження рушійної сили та виникнення додаткового фактору протидії: тиску газу всередині пори. В принципі, газ може виходити з закритої порожнини шляхом розчинення в матриці із наступним виділенням з поверхні зразка, де його тиск нижчий. Однак на практиці цей процес є настільки повільним, що, як вказано в [55], твердофазне спікання без тиску майже ніколи не призводить до створення безпоруватого матеріалу.

Для того щоб знищити поруватість, застосовують спікання в присутності рідкої фази. Добре відомо [56], що наявність рідини суттєво інтенсифікує ущільнення шихти. Щоб використати всі переваги спікання такого типу, потрібно виконання двох основних умов: тверда фаза має бути розчинною в рідкій, в той час як остання має змочувати першу. В цьому випадку, капілярні сили забезпечують транспорт рідини до всіх поверхонь твердих зерен, отже шийки формуються майже миттєво, притискуючи зерна одне до одного за рахунок поверхневого натягу.

Згідно із Kingery [57], для випадку, коли процес ущільнення контролюється дифузією через прошарок рідкої фази, усадка зразка ($\Delta L/L$) може бути обчислена як:

$$\frac{\Delta L}{L} = \left(\frac{K\delta DS\gamma V}{RTd^4} t \right)^{1/3}, \quad (1.16)$$

де K – стала, δ – товщина прошарку рідини, d – розмір зерен, D та S – коефіцієнт дифузії та розчинність твердої фази в рідкій, V – молярний об'єм твердої речовини, γ – питома енергія поверхні розділу тверде тіло – рідина. У випадку, коли контролюючою стадією процесу є розчинення твердої фази, залежність усадки від часу можна записати у вигляді:

$$\frac{\Delta L}{L} = \left(\frac{K_1 S \gamma V}{RTd^2} t \right)^{1/2}. \quad (1.17)$$

Зрозуміло, що дрібніші частинки розчинюються швидше, що призводить до заокруглення твердих зерен та їхнього росту за формулою [58]:

$$d^3 - d_0^3 = \frac{48DSM\gamma}{\rho^2 RT} t, \quad (1.18)$$

де M та ρ – молярна маса та густина твердої фази, γ – поверхневий натяг, d та d_0 – середні розміри часток через час t та на початку процесу відповідно. Таким чином, швидке підвищення розміру зерен паралельно із ущільненням є найбільш важливою проблемою рідкофазного спікання [59], [60].

Проблеми швидкої рекристалізації не має метод просочування. Підхід базується на двох основних кроках виготовлення матеріалу: формування заготовки з тугоплавких зерен та просочування їх легкоплавкою речовиною.

Особливістю процесу є можливість суттєво зменшити час виготовлення при відносно низькій температурі. Наприклад, Lee та Kang [61] застосували цю технологію для створення композиційного матеріалу системи B_4C-Al . Спочатку порошок B_4C спресували за кімнатної температури та тиску 100МПа до відносної густини 60%, потім заготівку просочували розплавом алюмінію при 1000°C протягом декількох секунд. Тріщиностійкість отриманого композиту досягла $14\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, в той час як мікротвердість становила лише 4ГПа. Автори [61] показали, що покриття зерен карбїду бору діоксидом титану покращує змочування та дозволяє проводити інфільтрацію за нижчих температур. Схожі результати були одержані Du та Watanabe [60] шляхом додавання до B_4C додекабориду алюмінію.

Таким чином, інфільтрація легкоплавкими фазами здається єдиним реальним методом спікання безпоруватих матеріалів без тиску, однак як жаростійкість, так і твердість матеріалів істотно знижуються, тож вдосконалення процесів виготовлення порошкових матеріалів із підвищеною жаростійкістю залишається важливою матеріалознавчою задачею.

1.5. Інтенсифікація процесу ущільнення керамічного матеріалу шляхом прикладання зовнішнього тиску

Виходячи із вищенаведених даних щодо фізики консолідації порошкової шихти, можна визначити два основних напрямки можливого покращення цього процесу: підвищення рушійної сили та задіяння додаткових механізмів транспорту атомів.

Рушійну силу ущільнення шихти, якою є градієнт тиску, спричинений викривленою поверхнею шийки, можна легко підвищити за рахунок прикладання зовнішнього тиску, переходячи до технології гарячого пресування. Існує безліч прикладів одержання компактної кераміки за допомогою цього методу. Наприклад, в роботі Wang et al [62] створено безпоруватий диборид титану при 1800°C під тиском 30МПа протягом 60 хвилин, що є абсолютно неможливим (Див. Рис. 1.17, 1.18) без прикладання тиску. Очевидно, що вплив зовнішнього навантаження підвищується при

його збільшенні. Так Koënigshofer із співавторами [24] показали, що відносна густина дибориду титану, синтезованого за аналогічних умов (1800°C, 60 хвилин) підвищилась із 85% до 99.5% із збільшенням прикладеного тиску від 14 до 45МПа.

Крім виготовлення тугоплавких матеріалів технологія гарячого пресування може бути одним із способів введення керамічних частинок в металічну матрицю. Перевагою такої методики є порівняно низька температура створення матеріалу, яка може бути важливою у випадку, коли керамічні частки можуть розпастися за рахунок взаємодії із матрицею під час плавлення останньої. Прикладом такого підходу може бути синтез матеріалу із залізною матрицею та нановключеннями оксиду ітрію, представлений нами в роботах [63] та [64], де показано, що гаряче пресування порошкової суміші карбонільного заліза із оксидом ітрію при 1000°C та 27МПа протягом 30 хв. призводить до формування композиційного матеріалу з ферит-перлитною структурою та нановключеннями оксиду ітрію. Аналогічні результати із гафнієвою матрицею надані нами в [65].

Розмір зерен вихідного порошку неоднозначно впливає на кінетику ущільнення. Наприклад, шихти TiB_2 із середнім розміром зерен 1.6, 3.1 та 5.5 μm були ущільнені авторами [24] за однакових умов до 97.4, 99.5 та 98.8% відповідно. Останнє може бути пов'язане із протилежним впливом розмірів кристалітів на різні транспортні механізми: близькість міжзеренної границі покращує дифузію, бувши ефективним стоком вакансій, але перешкоджає рухові дислокацій (а отже протіканню пластичної деформації), як і будь які дефекти кристалічної ґратки.

Найбільш важливою проблемою гарячого пресування є висока вартість, що здебільшого спричинена деградацією матеріалів робочої зони (як правило, мова йде про графіт, який використовують для виготовлення матриць та пуансонів) в результаті окислення та сублімації. Обидва процеси залежать лінійно від часу та експоненційно від температури. З іншого боку, ріст зерен, що істотно погіршує характеристики матеріалів, також

прискорюється при нагріванні. Отже, придатність гарячого пресування з точки зору створення високоякісних виробів залежить від можливості зменшення температури та часу виготовлення матеріалів.

Одним з природніх способів зниження параметрів синтезу є використання невеликих домішок другої фази із нижчою, ніж у основного матеріалу, температурою плавлення. Наприклад, вдосконалення режимів виготовлення TiB_2 було досягнене в роботах [60], [51], [49], [66] шляхом додавання нікелю, заліза або кобальту в кількості, не більшій за 2%. Ці домішки реагували із диборидом титану із утворенням легкоплавких боридів, що призводило до виникнення рідкої фази під час гарячого пресування. Схожі результати отримано в [67], [59] із використанням титану та алюмінію як металічних активаторів спікання карбиду бору. Наявність рідкої фази покращувала транспорт атомів, що, як було показано вище, прискорює не тільки консолідацію, але й рекристалізацію. Крім того, високотемпературні характеристики виготовлених матеріалів істотно погіршувались [60], [51].

Неметалічні домішки [60], [68], [29], [69] також можуть покращувати спікання тугоплавких фаз. Так, Koval'chenko із співавторами [25] зменшили температуру гарячого пресування TiB_2 на $200^\circ C$ шляхом додавання 5% багатокомпонентної системи $CaSi_2-FeSi_2-SiC-Si$. Raju та Basu [60] описали виготовлення матеріалу системи $TiB_2-5\%TiSi_2$ при $1650^\circ C$ та 30МПа протягом однієї години. Sun et al [68] представили підвищення густини B_4C при температурі $1950^\circ C$ та тискові 20МПа протягом 40 хвилин від 92.5% до 98% шляхом додавання 4% CeO_2 . Zhang et al. виготовили компактний матеріал складу 95% TiB_2 та 5% $MoSi_2$ шляхом 60-хвилинної витримки при лише $1700^\circ C$ та 30МПа [70]. Мікротвердість та тріщиностійкість виготовленої кераміки досягали 32ГПа та $5.7MPa \cdot m^{1/2}$ відповідно. Подальше зниження температури гарячого пресування було досягнене шляхом додавання 5% дисиліциду титану [71], яке дозволило досягти ущільнення композиту TiB_2-TiSi_2 до 99% через лише 10 хвилин при $1500^\circ C$. Тріщиностійкість на рівні

5МПа·м^{1/2} та мікротвердість 31ГПа показують перспективність цієї низькотемпературної кераміки для впровадження в виробництво.

Підвищення вмісту неметалічної фази більше, ніж 5% потребує розглядати відповідний матеріал як керамічний композит. Як показано Murthy et al [72], Mukhopadhyaya et al [69] та Sonber et al [73], подальше підвищення вмісту відносно легкоплавких фаз TiSi₂ and MoSi₂ дозволяє покращити параметри синтезу не більше, ніж на 3 – 5%, однак механічні характеристики при кімнатній температурі, так сам як і (в деяких випадках) характеристики стійкості до високотемпературного окислювання досягають максимальних значень при вмісті другої фази на рівні 10 – 20%.

В дійсності, для того, щоб виготовити композит для високотемпературного призначення (що часто є єдиною розумною метою одержання керамічного матеріалу), слід уникати застосування легкоплавких фаз, оскільки навіть невеликий їх вміст може суттєво знизити високотемпературні характеристики. Як показано в роботах [24], [74], [75], [54], [76], [77], додавання тугоплавких компонентів також може сприяти покращенню режиму синтезу. Одним з можливих пояснень цього факту, представленим Yamada et al [75] може бути евтектичне контактне плавлення, що має місце на міжфазній границі, покращуючи зернограничне проковзування і, отже, ущільнення.

Висновки з розділу 1

1. Високоміцний керамічний матеріал повинен мати мінімальний вміст пор, високу тріщиностійкість та однорідну дрібнодисперсну структуру.
2. Для забезпечення відповідних структурних характеристик необхідно знизити температуру та час консолідації порошкової шихти в процесі виготовлення.
3. Таке зниження параметрів синтезу без погіршення високотемпературних властивостей одержаної кераміки може бути реалізоване шляхом гарячого пресування гетерофазних тугоплавких композицій.

Розділ 2. Реакційне гаряче пресування як метод створення тугоплавких матеріалів

Аналізуючи методи інтенсифікації ущільнення матеріалів, представлені в попередньому розділі, можна помітити, що велика кількість активуючих домішок взаємодіє із основною фазою за температури виготовлення. Хімічні реакції, що відбуваються разом із процесом ущільнення, неминуче впливають на масопереніс, забезпечуючи виникнення як додаткових рушійних сил, так і нових механізмів транспорту атомів. Все це може суттєво інтенсифікувати процес консолідації матеріалу, отже особливості реакційного спікання мають бути вивчені з метою формування нових підходів до створення керамічних матеріалів.

2.1. Механізми та кінетика твердофазних реакцій

Будь яку зміну структури та стану системи, що містить одну чи декілька твердих фаз можна вважати твердофазною реакцією. Такі характеристики системи, як температура, внутрішня енергія, ентропія та інші, що можуть змінюватися протягом спікання, зв'язані між собою термодинамічними співвідношеннями. Найбільш загальним з них є рівняння Гіббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, що пов'язує зміну енергії Гіббса, ентропії та ентальпії процесу. Зміст цієї формули полягає у встановленні балансу між ентальпійним та ентропійним факторами, що відображають дві протилежні тенденції в еволюції речовини: до об'єднання (мінімізація ентальпії) та до хаосу (максимізація ентропії). Напрямок протікання процесу визначається нерівністю $\Delta G < 0$.

Для безгазових реакцій за кімнатної температури більш важливим є ентальпійний фактор, оскільки різниця ентропії між різними твердими фазами як правило нехтовно мала в порівнянні із зміною внутрішньої енергії. Однак, при підвищенні температури ентропійний доданок зростає та стає

важливим вище 1000K, отже він має бути обов'язково врахованим під час процесу спікання керамічних матеріалів. З іншого боку, серед двох доданків ентальпії ($\Delta H = \Delta U + P\Delta V$), другий є важливим для газів або у випадку надвисоких (> 1 ГПа) тисків, тож твердофазна взаємодія за умов традиційного гарячого пресування як правило відбуватиметься в напрямку зменшення внутрішньої енергії системи. Останнє означає, що більшість реакцій твердофазного синтезу будуть екзотермічними, а також, що продукти реакції скоріш за все матимуть міцніші хімічні зв'язки, ніж вихідні компоненти.

З цього випливає, що для одержання компактного жаростійкого та надтвердого матеріалу не обов'язково спікати полікристалічну шихту на основі відповідної речовини із високою температурою плавлення та жорсткими хімічними зв'язками. Натомість, можна підібрати полікристалічну суміш із слабшими зв'язками (а отже нижчою точкою плавлення) та одержати бажану сполуку в процесі високотемпературного ущільнення порошків вихідних компонентів. Використання менш тугоплавких прекурсорів може істотно полегшити консолідацію системи, що призведе до зниження температури та часу спікання. Наведені міркування фактично є фізичними основами застосування методу реакційного гарячого пресування для синтезу тугоплавких матеріалів.

В той час як можливість протікання того чи іншого перетворення може бути визначена виходячи з зміни енергії Гіббса, важливу роль в ущільненні та формуванні структури матеріалу відіграє кінетика реакції. Чисельною характеристикою кінетики будь якого гетерофазного процесу є ступінь перетворення α . Якщо через час t кількість i -го компоненту реагуючої системи в фазі продукту становить $N_i(t)$, а загальна кількість цього компоненту в суміші – N_{i0} то $\alpha(t)$ може бути розрахованим як:

$$\alpha = \frac{N_i(t)}{N_{i0}}. \quad (2.1)$$

Кінетичні криві, представлені на Рис.2.1 є типовими для різних перетворень та відображають особливості твердофазних реакцій. Початкова

реструктуризація системи (випаровування та конденсація легкоплавких компонентів, накопичення спотворень ґратки, поверхнева та дислокаційна дифузія) призводить до зростання площі контактної поверхні протягом першої стадії із порівняно низькою швидкістю. Наприклад, в роботі Sharifi et al [78], що полягала в дослідженні механохімічної реакції в системі B_2O_3-Al під впливом високошвидкісної обробки в планетарному млині показано, що взаємодія між прекурсорами не відбувається протягом перших 30 годин розмелювання, в той час як 40 годин відповідної обробки призводять до повного зникнення початкових фаз разом із утворенням додекабориду алюмінію.

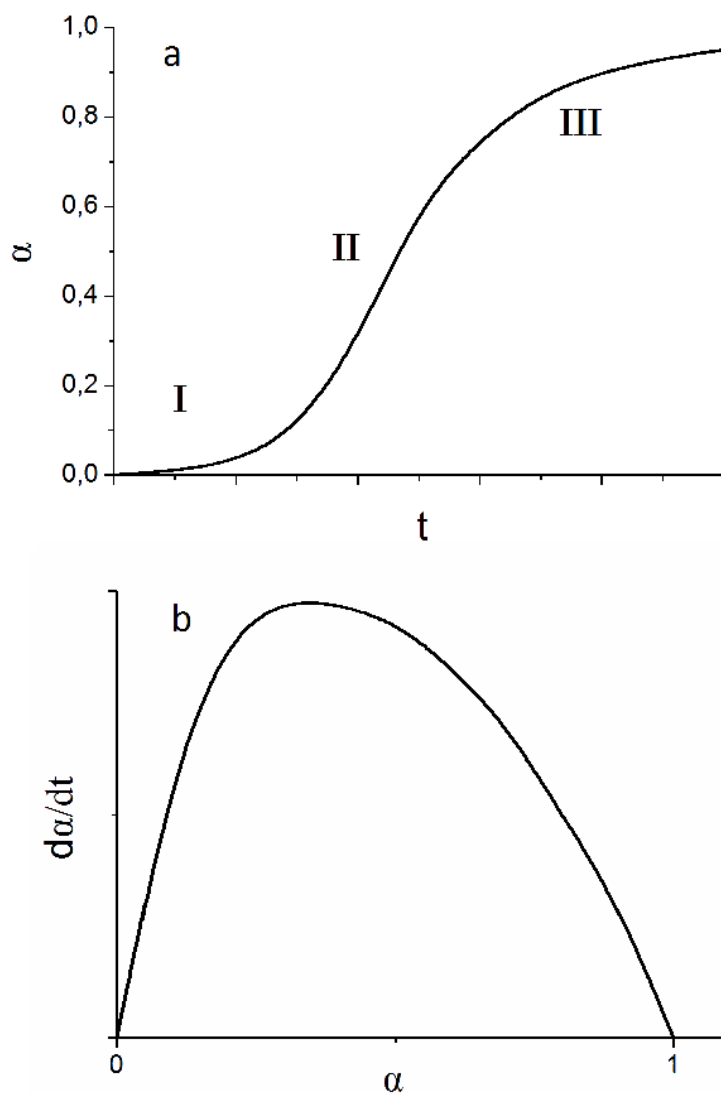


Рис. 2.1. Типові криві твердофазної кінетики

З іншого боку, як показано в [79], взаємодія в сильно подрібнених порошках може відбуватися без першої стадії та починається одразу з другої, коли швидкість перетворення різко зростає за рахунок виникнення та росту зародків в реакційній зоні. Такий тип реакції між карбідами титану та бору було виявлено Чорнобуком та Казо [80]. Інтенсивність реакції починає швидко спадати протягом 3-ї стадії (Див. Рис.2.1), коли зародки продуктів об'єднуються, формуючи суцільний шар, що перешкоджає безпосередньому контакту вихідних фаз.

Основна залежність ізотермічної кінетики для 3-ї стадії (протягом якої відбувається утворення вагової кількості продуктів твердофазної взаємодії та формування кінцевої структури керамічного матеріалу) може бути записана як [79]:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = k(1 - \alpha)^n \quad (2.2)$$

де k та n – константи, що визначаються експериментально та залежать від характеру перетворень та дисперсності реакційної суміші. Однак, для того, щоб отримати інформацію щодо механізмів реакції, що є вкрай важливим для розуміння процесу формування структури матеріалу, використовують різні моделі міжфазної взаємодії.

Взагалі, реакції між різними класами речовин в різних агрегатних станах не можуть відбуватися за одним механізмом. Однак, будь який процес може бути поділений на декілька послідовних стадій. Кожна стадія протікає із власною швидкістю і дуже часто можна виділити ту з них, що відбувається найбільш повільно, а, отже, визначає швидкість процесу в цілому. Кінетичні моделі як правило поділяють на групи у відповідності із припущенням щодо лімітуючої стадії реакції, якою може бути: (1) об'ємна дифузія через шар продукту; (2) транспорт реагенту через міжфазну границю; (3) формування та ріст зародків нової фази.

2.1.1. Дифузійні моделі

Основою всіх моделей хімічної кінетики реакцій, лімітованих дифузією є модель Яндера [81], що основана на наступних припущеннях:

1. Двокомпонентна тверда суміш має матричну структуру, в якій частинки компоненту А, що вважаються сферами радіусу R_0 , оточені реагентом В (Рис.2.2).

2. Швидкість твердофазної взаємодії обмежена дифузією атомів сорту В крізь шар продукту.

3. Продукт не утворює із реагентами твердих розчинів та має майже таку саму густину, як і реагенти.

4. Коефіцієнт дифузії не змінюється із часом.

5. Товщина шару продукту (x) залежить від коефіцієнту дифузії атомів сорту В (D) та часу як: $x^2 = kDt$.

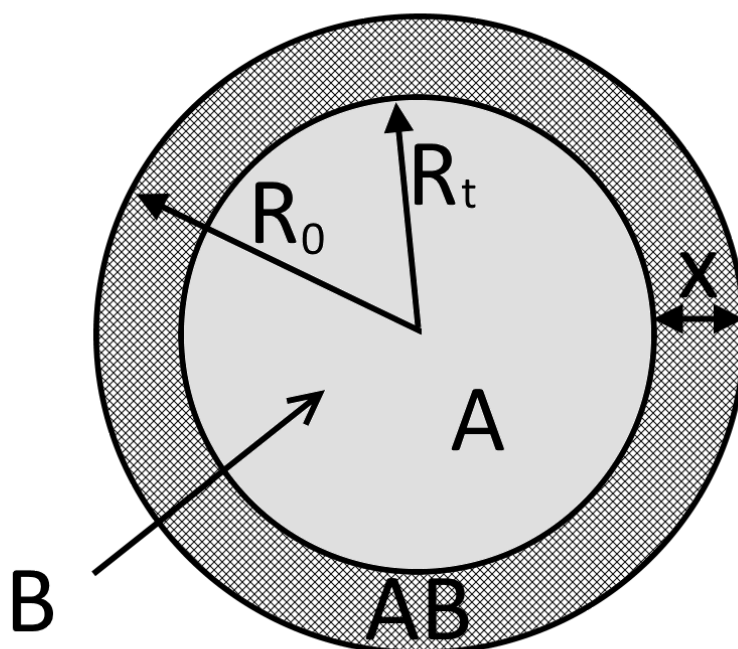


Рис. 2.2. Геометрія моделі Яндера

Залежність ступеня перетворення (α) від часу (t) може бути виражена як:

$$F_1 = \left(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}\right)^2 = \frac{kDt}{R_0^2}. \quad (2.3)$$

Гінстлінг та Броунштейн розвинули модель Яндера із урахуванням впливу форми частинки на ріст товщини шару продукту:

$$F_2 = 1 - \frac{2}{3}\alpha - \left(\sqrt[3]{1 - \alpha}\right)^2 = \frac{kDt}{R_0^2}. \quad (2.4)$$

Протилежна ситуація, коли компонент А дифундує крізь шар продукту має подібну геометрію і, якщо інші умови моделі Яндера виконуються, відповідні кінетичні рівняння «анти-Яндера» та «анти-Гінстлінга-Броунштейна» можуть бути виражені як:

$$F_3 = \left(\sqrt[3]{1 + \alpha} - 1\right)^2 = \frac{kDt}{R_0^2} \quad (2.5)$$

$$\text{та } F_4 = 1 + \frac{2}{3}\alpha - \left(\sqrt[3]{1 + \alpha}\right)^2 = \frac{kDt}{R_0^2}. \quad (2.6)$$

Слід зазначити, що одна з умов Яндера – незмінність коефіцієнта дифузії протягом протікання взаємодії – не відповідає умовам реакційного синтезу керамічних матеріалів, оскільки розмелювання шихти насичує зерна прекурсорів великою кількістю нерівноважних дефектів, активуючи їх. В цьому випадку, коефіцієнт дифузії на початку взаємодії є суттєво вищим та змінюється під час перебігу реакції обернено пропорційно часові. Тоді права частина рівнянь (2.3 – 2.5) міститиме “ $\ln(t)$ ” замість “ t ”, а “ D ” значитиме коефіцієнт дифузії неактивованого матеріалу. В цьому випадку, виходячи з результатів, наведених авторами [79], ліва частина (2.3 – 2.5) має бути помножена на $(\rho_0/\rho(t))^{2/3}$, де ρ_0 та $\rho(t)$ – густина шихти на початку процесу та через час t ” відповідно. Отже, виходячи з наданих поправок, рівняння Гінстлінга-Броунштейна набуде вигляду:

$$F_6 = \left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)^{2/3} \left(1 - \frac{2}{3}\alpha - \left(\sqrt[3]{1 - \alpha}\right)^2\right) = \frac{kD\ln(t)}{R_0^2}. \quad (2.7)$$

Всі наведені співвідношення можуть бути використані для обчислення тривалості протікання реакції. В цьому випадку, враховуючи те, що ліва

частина всіх рівнянь становитиме 1, час завершення взаємодії буде пропорційним до квадрату розміру зерна. Це означає, що подрібнення вихідної шихти призведе до різкого скорочення процесу, отже за певного розміру R_0 дифузійні моделі перестануть бути коректним відображенням реальної ситуації, оскільки дифузія через шар продукту не буде лімітуючою стадією реакції. Таким чином, вищезазначені рівняння описують кінетику взаємодії між двома твердими порошковими реагентами із не дуже дрібними зернами хоча б одного з компонентів.

Окремим типом реакцій, що контролюються дифузією та використовуються для створення керамічних матеріалів, є високотемпературний розпад твердого розчину. Наприклад, Shibuya et al [82] досліджували одночасні ущільнення та розпад твердого розчину $Ti_{0.5}W_{0.5}B_2$ при $1840^\circ C$. Вони показали, що відпал призводив до формування майже чистих частинок WB_2 в матриці $(Ti,W)B_2$. Схожі результати для $(Ti_{0.3}W_{0.5}Cr_{0.2})B_2$ були одержані Schmidt із співавторами [83]. Автори [84] обчислили коефіцієнти дифузії Cr та Ti та показали, що середній розмір новоутворених зерен WB_2 має порядок довжини дифузії:

$$l_d = 2\sqrt{Dt}. \quad (2.8)$$

Однак, досліджені системи мали лише одну початкову фазу, а отже не можуть бути проаналізовані за допомогою моделі Яндера. З іншого боку, наведені дані щодо кореляції між розміром одержаних кристалітів та довжиною дифузії можуть бути корисними для дослідження механізмів формування структури реакційносинтезованих керамічних матеріалів.

2.1.2. Моделі зародкоутворення

Цей підхід до аналізу кінетики описує ситуацію, коли лімітуючою стадією процесу є виникнення та ріст зародків нової фази. Відомо, що зміна вільної енергії при гомогенному зародкоутворенні може бути записана як:

$$\Delta F = (\Delta H - T\Delta S)v + \gamma A, \quad (2.9)$$

де v та A – кількість речовини зародка та площа його поверхні відповідно, γ – поверхневий натяг новоутвореної фази в контактi із відповідним оточенням.

Враховуючи, що $\Delta S = \Delta H/T_0$ та $T = T_0 - \Delta T$ (T_0 – температура рівноважного співіснування продуктів процесу та вихідних фаз), для сферичного зародка радіусу R речовини із молярною масою μ та густиною ρ маємо:

$$\Delta F = \frac{\Delta H \Delta T}{T_0} \frac{4\pi R^3 \rho}{3\mu} + 4\pi R^2 \gamma. \quad (2.10)$$

В той час як перший доданок (2.10) має бути від'ємним (якщо перетворення взагалі може протікати) із абсолютною величиною, пропорційною до об'єму зародка, другий – завжди додатний та зростає пропорційно до його площі, отже залежність вільної енергії утворення зародка нової фази від його розміру має екстремальний характер (Див. Рис.2.3).

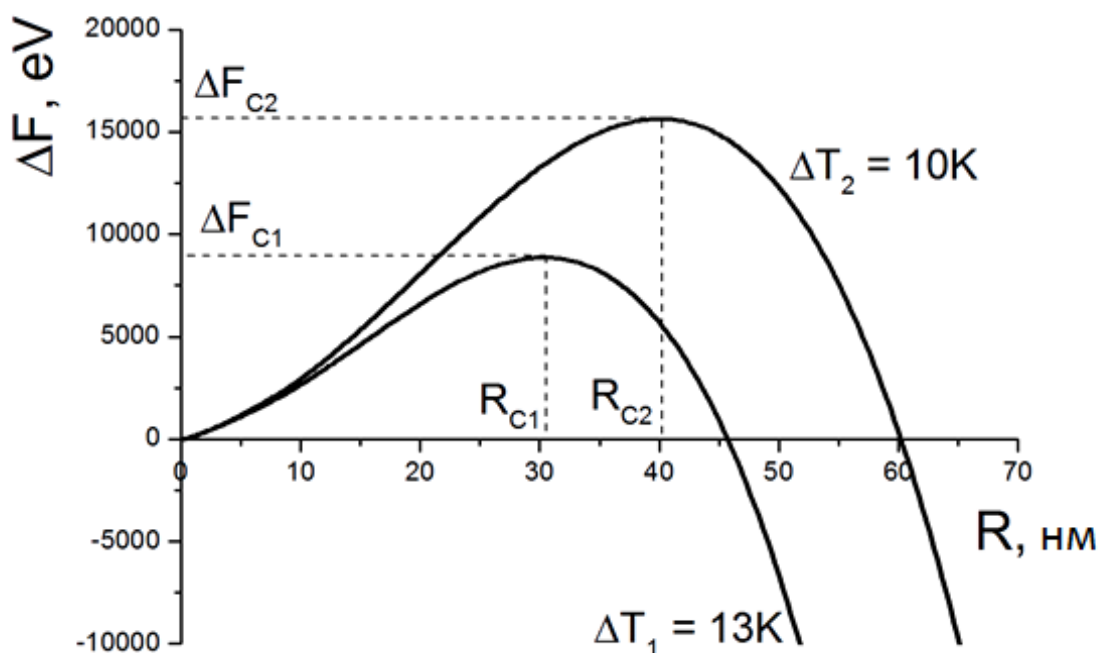


Рис. 2.3. Залежність вільної енергії гомогенного зародка оксиду алюмінію від його радіусу при різних степенях переохолодження

Критичне значення радіусу може бути отримане шляхом прирівнювання похідної рівняння (2.10) до нуля:

$$R_c = \frac{2\gamma T_0}{\Delta T \Delta H}. \quad (2.11)$$

Термодинамічний зміст R_c полягає в наступному: будь який зародок нової фази із радіусом $R > R_c$ зростатиме, оскільки цей ріст зменшуватиме його вільну енергію, в той час як зародок менше критичного має схильність до зникнення. Таким чином, формування стабільного зародка нової фази потребує флуктуації енергії певного об'єму системи на величину $\Delta F \geq \Delta F_c$ (Див. Рис. 2.3). Добре відомо, що імовірність такої флуктуації пропорційна до $\exp(-\Delta F_c/kT)$, яка, наприклад для кристалізації оксиду алюмінію при температурі 2040°C ($\Delta T \approx 10K$), складатиме величину 10^{-10000} (Див. Рис.2.3), що фактично унеможливорює відповідний процес за даних умов. Однак, відомо, що оксид алюмінію дійсно кристалізується при температурі $\sim 2050^\circ C$, тож кристалізація цієї фази відбувається на тих чи інших неоднорідностях. Кількість таких неоднорідностей завжди обмежена, а отже лімітуючою стадією вказаного процесу буде як раз утворення та ріст зародків.

Нехай на початку процесу в системі існує N_0 неоднорідностей, кожна з яких може потенційно стати місцем зародкоутворення нової фази. Тоді степінь перетворення залежить від часу як:

$$\alpha = 1 - e^{(-kN_0 t^n)} \quad (2.12)$$

або

$$\ln \ln \left(\frac{1}{1-\alpha} \right) = \ln k - n \ln t, \quad (2.13)$$

де n та k залежать від характеру взаємодії.

Слід ще раз відмітити, що стадія утворення та росту зародків може контролювати швидкість перетворення в системі, коли взаємодія відбувається за умов, які ускладнюють гомогенне зародкоутворення. З іншого боку, реакційне спікання тугоплавких матеріалів як правило відбувається в надзвичайно нерівноважних умовах. Так диборид титану був синтезований авторами [85] при 1700°C. Ця температура є майже на 1500°C нижчою за температуру плавлення TiB_2 і розмір критичного зародка цієї фази у вказаних умовах становить близько 1нм із відповідною вільною енергією

3eV. Така флуктуація є більш ніж можливою при 1700°C, отже зародкоутворення не може контролювати реакцію у цьому випадку.

2.1.3. Моделі реакцій, що контролюються процесами на міжфазній поверхні

Коли кількість реагенту А, що дифундує крізь шар продукту за одиницю часу виявляється більшою, ніж кількість того ж реагенту, що вступає у взаємодію із реагентом В; або перехід атомів через міжфазну поверхню займає більше часу, ніж їхній транспорт із внутрішніх областей зерна (імовірність обох випадків зростає із зменшенням розміру зерен), реакційний процес буде контролюватися процесами, що відбуваються на межі розділу реагентів та продуктів. Тоді швидкість реакції пропорційна до площі поверхні реагентів і рівняння кінетики набуває вигляду:

$$F_7 = 1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = \frac{kt}{R_0} \quad (2.14)$$

Аналіз співвідношення (2.14) показує, що тривалість завершення реакції лінійно залежить від розміру зерна (на відміну від квадратичної залежності для дифузійних моделей 2.3 – 2.7), що підтверджує кращу придатність даної моделі для дрібнодисперсних вихідних порошків. Іншою умовою валідності рівняння (2.14) є можливість швидкого зародкоутворення, що, як вже було сказано, виконується під час реакційного синтезу тугоплавких матеріалів, який протікає в сильно нерівноважних умовах.

Підсумовуючи дані щодо різних механізмів хімічної кінетики можна зробити висновок про те, що фізико-хімічні перетворення, що відбуваються під час реакційного гарячого пресування, навряд чи можуть контролюватись стадією зародкоутворення, яка відіграє значну роль в умовах, близьких до термодинамічної рівноваги між вихідними та кінцевими фазами. У випадку, коли хоча б один з прекурсорів складається з досить крупних (як правило, порядку декількох мікрометрів та більше) зерен, найбільш повільною стадією реакційного процесу може бути дифузія реагентів через шар продукту.

Кінетика ж взаємодії в дрібнодисперсних (із субмікронними зернами) порошкових сумішах скоріш за все контролюватиметься процесами, що відбуваються на міжфазній поверхні.

2.2. Вплив *in situ* реакцій на процеси виготовлення керамічних матеріалів

Одним з найбільш поширених нових підходів до реакційно-стимульованого виготовлення керамічних матеріалів є так званий високотемпературний синтез, що самопоширюється (Selfpropagating Hightemperature Synthesis (SHS)), що є методом створення тугоплавких композитів за допомогою інтенсивних екзотермічних реакцій між вихідними порошками. Основною особливістю SHS є те, що енергії, яка виділяється під час протікання процесу в невеликому об'ємі вихідної порошкової суміші вистачає для нагрівання оточуючої шихти до температури збудження реакції таким чином, що хвиля реакції поширюється крізь весь об'єм матеріалу.

Основною характеристикою SHS процесу є адіабатична температура T_{ad} , що обчислюється як температура, до якої розігріється суміш після завершення реакції за умови, що вся теплота, яка виділяється під час перетворення, залишатиметься всередині системи. Якщо ΔH – ентальпія реакції, T_0 – початкова температура вихідної шихти, тоді, у найпростішому випадку T_{ad} може бути знайдена, виходячи з рівняння:

$$\Delta H = \int_{T_0}^{T_{ad}} C_p dT, \quad (2.15)$$

де C_p – теплоємність продуктів реакції. В роботі [86] надано феноменологічне спостереження, що реакція в порошкових системах поширюватиметься самодовільно, якщо $T_{ad} > 1800^\circ\text{C}$.

Іншою важливою характеристикою SHS процесу є швидкість реакційного фронту v_r яка залежить від адіабатичної температури T_{ad} , теплоємності продуктів C_p та розміру частинок d [86] як:

$$v_r^2 = \frac{K}{d^2 C_p \Delta H \zeta} D_0 e^{-\frac{E}{kT_{ad}}}, \quad (2.16)$$

де K – константа, ζ стехіометричне співвідношення реагентів, D_0 преекспоненційний фактор коефіцієнту дифузії і E – енергія активації. Порядок величини швидкості реакційного фронту в реальних системах становить сантиметри на секунду. Наприклад, Yeh та Chen [87], досліджуючи взаємодію між Ti , V_4C та C , яка призводить до утворення тугоплавкої системи $TiC-TiV_2$ одержали $v_r \approx 0.5\text{cm/sec}$. Майже ті самі результати були отримані для $Ta-V_4C$ та $Ta-C-V_4C$ в роботі [88].

Очевидними перевагами SHS є [86]: (1) низькі витрати енергії та простота і дешевизна необхідного обладнання, (2) висока чистота одержуваних продуктів, (3) можливість одночасного формування та ущільнення складних композитів.

Однак, виготовлення матеріалів вказаним методом містить суттєві складності. Перш за все, надзвичайно швидкий процес не дозволяє завершити ущільнення одночасно із реакцією, що часто спричинює наявність великого (до 70%) вмісту пор в SHS матеріалах [89], [90], [91], [88], [92], [93]. Використання технології гарячого пресування ускладнене наявністю великої кількості проміжної рідини, яка може бути видавлена із робочої зони під дією зовнішнього тиску. Дана проблема може бути вирішена шляхом докладання тиску одразу після завершення реакції [94], але даний підхід призводить до появи внутрішніх напружень, не дозволяючи досягти повного зникнення поруватості.

Обговорюючи кінетику твердофазних реакцій слід мати на увазі, що всі представлені вище моделі (дифузійні, зародкоутворення та міжфазної границі) ґрунтуються на припущенні щодо досконалого контакту між реагентами. Однак, на початку ущільнення повна поверхня порошкової суміші є в $10^4 - 10^7$ разів більшою за площу міжфазного контакту. Крім того, якщо реакція відбувається між твердими вихідними компонентами, атоми одного з них повинні продифундувати всередину іншого крізь надзвичайно малі контактні ділянки. Враховуючи, що коефіцієнти дифузії для різних твердих тіл складають величини на рівні $10^{-4} - 10^{-12} \text{cm}^2/\text{с}$, можливі значення

ступеня перетворення (α) в твердих порошкових сумішах не перевищуватимуть 1% після 1 години відпалу за звичайних температур синтезу матеріалів. З іншого боку, взаємодія в будь яких системах, що практично використовуються для виготовлення матеріалів, завершується протягом 10 хвилин ізотермічної витримки. Щоб пояснити настільки високу швидкість масопереносу, ми маємо врахувати внесок газової та рідкої фаз.

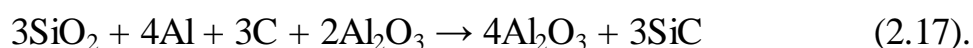
Найбільш вражаючі невідповідності між можливими механізмами суто твердофазної реакції та фактичною тривалістю процесу спостерігаються під час SHS синтезу. Протягом дослідження останнього було помічено, що додавання компонентів із температурою плавлення нижчою за адіабатичну температуру відповідної реакції завжди інтенсифікує її протікання. Наприклад, додавання нікелю дозволило Yeh та Chen [87] підвищити швидкість фронту взаємодії в порошковій суміші Ti-B₄C-C з 0.5 до 2 см/с. Yeh та Li [91] показали, що додавання B₂O₃ покращує як швидкість реакції, так і структуру одержаних TiB₂-Al₂O₃ композитів. Додавання алюмінію до суміші Cr₂O₃-B також призводило до збільшення v_f [95]. Cui et al [96], додаючи Ti як легкоплавку фазу одержали композиційні матеріали системи TiB₂-TiC шляхом SHS із використанням B₄C та Ti в якості вихідних компонентів. Вищезазначені дані дозволили Munir та Anselmi-Tamburini [90] запропонувати механізм SHS синтезу, згідно якому процес починається із розплавлення менш тугоплавкої фази чи відповідної евтектичної композиції. Розплавлені атоми дифундують в більш тугоплавкий компонент, формуючи проміжні фази, які згодом розчинюються в рідині, наповнюючи останню атомами тугоплавкого з'єднання. Коли відповідний розчин досягає насичення, починається випадання твердих зародків продуктів реакції. Таким чином, швидкість реакції контролюється процесами по обидва боки від прошарку проміжної фази. Shen et al [97] довів можливість такого механізму, спостерігаючи каталітичний вплив Al на систему Ti-B₄C: після швидкого протікання взаємодії, алюміній залишився у вигляді окремої фази в композиті TiB₂-TiC-Al.

Безперечно, рідка та газоподібна фази мають впливати не тільки на вибухоподібні SHS реакції, але й на більш повільні перетворення. Jang et al [98], представили результати щодо гарячого пресування суміші порошків TiH_2 , Si, B_4C та SiC при $2000^\circ C$ та показали, що утворення TiB_2 та SiC повністю закінчилося протягом 60 хвилин, що, як вже було помічено, є неможливим у випадку існування в системі лише твердих компонентів. Jang et al [85] одержали композит TiB_2 -SiC після гарячого пресування порошків Ti-Si- B_4C при $1900^\circ C$ протягом 30 хвилин, а Patel із співавторами [99] спостерігали завершення аналогічної взаємодії при $1550^\circ C$. Zhang et al [100] обговорювали вплив рідкого кремнію, що забезпечував утворення додаткового контакту між зернами TiC та B_4C , дозволяючи одержання композиту TiB_2 -SiC при $1900^\circ C$ за 60 хвилин.

Аналіз літературних даних не дозволив виявити факти дослідження позитивного впливу газової фази на масопереніс від однієї твердої речовини до іншої під час створення тугоплавких матеріалів. Однак, ряд авторів вказують на те, що виникнення в системі газів в якості продуктів реакції перешкоджають ущільненню матеріалів під час реакційного синтезу. Так оксид вуглецю, що виділявся згідно із рівнянням реакції $B_4C + 2TiO_2 + 3C \rightarrow 2TiB_2 + 4CO$ зумовив необхідність прикладання відносно високого тиску (50МПа) для ущільнення відповідної реакційної суміші при температурі $2000^\circ C$ протягом 60 хвилин [101]. Проміжний відпал без прикладання тиску в вакуумі при $1500^\circ C$ дозволив Yue et al [44] досягти ущільнення аналогічної системи за тих самих умов під тиском 30МПа. Sahin et al [102] досліджуючи композити системи B_4C -SiC показали, що реакційний синтез суміші порошків B_4C - SiO_2 -C призвів до одержання зразків меншої густини, ніж традиційне гаряче пресування карбідів бору та кремнію за тих самих умов. Причиною такої поведінки реакційної суміші було вказано формування легкого монооксиду кремнію в якості проміжної фази.

Автор представленої роботи також мав досвід негативного впливу виділення газової фази на кінетику ущільнення та структуру

реакційнопресованих матеріалів [103]. Основна ідея вказаного дослідження полягала у вивченні можливості виготовлення компактних керамік із використанням відходів важкої промисловості (було використано порошкову суміш $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-C-Al}$) в якості вихідної речовини. Кількісний вміст компонентів було обрано виходячи із наступного рівняння реакції:



Дослідні зразки були синтезовані шляхом гарячого пресування шихти при температурах 1500 – 1900°C, тиску 27МПа протягом 8 – 20 хвилин. Рентгенівський фазовий аналіз одержаних матеріалів (Таблиця 2.1) показав, що формування нових фаз починається при 1500°C з приєднання атомів алюмінію до SiO_2 із утворенням алюмосилікатів. Підвищення температури призвело до подальшого відновлення кремнію разом із утворенням оксиду алюмінію та карбїду кремнію.

Таблиця 2.1. Рентгенівський фазовий аналіз зразків системи після гарячого пресування $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-C-Al}$

№	T, °C	t, min	Al_2O_3	SiC	SiO_2	$\text{Al}_{4.75}\text{Si}_{1.25}\text{O}_{9.63}$	Al_2SiO_5
2.1	1500	16	47	7	4	42	-
2.2	1800	12	72	15	-	-	13
2.3	1800	20	74	26	-	-	-

Таким чином, реакція (2.17) була завершена при температурі 1800°C протягом 20 хвилин, що (на основі літературних даних та власних досліджень реакційного гарячого пресування інших керамічних систем) давало можливість сподіватися на одержання компактних зразків за зазначених умов синтезу.

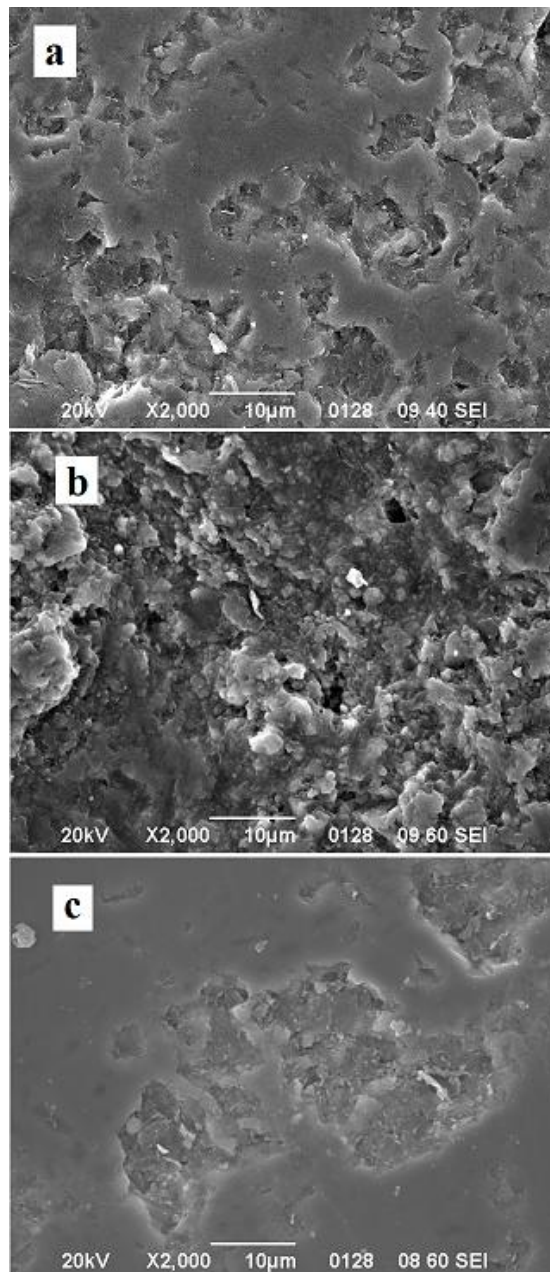


Рис. 2.4. Електронномікроскопічний аналіз полірованих поверхонь зразків 2.1 (a), 2.2 (b) та 2.3 (c)

Однак, як можна бачити з Рис.2.4, де наведені шліфи відповідних зразків, структура одержаних матеріалів характерна досить високою поруватістю. Слід особливо зазначити, що підвищення температури гарячого пресування з 1500°C до 1800°C не призвело до помітного ущільнення матеріалу не зважаючи на завершення перетворення та перевищення температури в'язко-пружного переходу для оксиду алюмінію. Такий вміст порожнин після реакційного синтезу системи за вищевказаних параметрів можна пояснити тим, що при 1800°C частина вуглецю порошкової системи

відновлює алюміній з його оксиду або з проміжних алюмосилікатів, що призводить до накопичення CO всередині керамічної матриці на останній стадії ущільнення матеріалу. Останнє корелює із даними [101], [44] та [102].

Як можна бачити з численних експериментів, виникнення великої кількості проміжної рідкої фази під час гарячого пресування також може стати перешкодою для виготовлення безпоруватих матеріалів. В той час як газ перешкоджає ущільненню, залишаючись всередині порошкового тіла, проміжна рідина в кількості більшій, ніж 30 об'ємних % витікає з шихти під тиском, отже унеможлиблює гаряче пресування під час реакційного перетворення.

Для того, щоб покращити густину продуктів SHS та використати переваги, що їх надає екзотермічне виділення тепла хоча б частково, деякі дослідники прикладають тиск через декілька секунд після завершення взаємодії. Так, Meyers, Olevsky та Jamet [94], використовуючи таку технологію із вихідними речовинами системи $TiO_2-B_2O_3-Al$, виготовили композиційний матеріал на основі $TiB_2-Al_2O_3$ із відносною густиною 96%. Xinghong et al [104] одержали схожі результати для кераміки системи TiB_2-TiC , що була одержана з вихідних порошоків Ti та B_4C .

Масопереніс атомів через рідку або газову фазу не є єдиним механізмом інтенсифікації твердофазної взаємодії. Крім того, не зважаючи на те, що проміжна рідина забезпечує транспорт необхідних речовин до всіх поверхонь твердих зерен, відповідні атоми все ще мають дифундувати всередину кристалітів для завершення реакційного процесу. Для покращення вказаної дифузії можна використати активацію твердих компонентів системи. Сутність активованого стану полягає в наявності будь якої структурної або фазової метастабільності твердого тіла. Мірою активації у цьому випадку може слугувати різниця потенціалу Гіббса (ΔG) між метастабільним та неактивованим станами. Розрізняють два основних типи метастабільності порошкової системи: структурну та фазову.

Основою впливу фазової метастабільності є ефект Хедвала, що полягає у покращенні реакційної здатності та коефіцієнтів дифузії твердого тіла поблизу алотропічних перетворень. Фізичним поясненням такого ефекту може бути можливість більш легкого розриву міжатомних зв'язків під час структурних перетворень кристалічної ґратки. Фактично, будь яка схильність якогось з компонентів реакційної системи до самодовільної зміни своїх характеристик поживає хімічні реакції за його участю. Не зважаючи на брак ґрунтовних досліджень застосування вказаного ефекту для покращення реакційного синтезу керамічних матеріалів, деякі автори застосовували метастабільні фази в якості прекурсорів. Наприклад He et al [105] використовував Ti_3SiC_2 (схильний до розпаду на карбіди кремнію та титану при $1800^\circ C$) та B_4C як вихідні матеріали для гарячого пресування композитів системи TiB_2-B_4C-SiC при $2100^\circ C$.

Високий рівень нерівноважних дефектів, таких як вакансії, міжвузля, дислокації, нерівноважні домішки, границі зерен, тощо являють собою структурну метастабільність, яка покращує дифузію, а отже як взаємодію, так і ущільнення за рахунок наявності в шихті великої кількості розірваних міжатомних зв'язків. Найбільш широко використовувані шляхи активації порошків – високоенергетичне розмелювання та синтез потрібних речовин та сумішей у сильно нерівноважних умовах – являють саме такий тип метастабільності, яка (на відміну від фазової) може бути введена в будь який кристалічний матеріал.

Слід зазначити, що оскільки будь яка причина активації порошку за своєю сутністю є метастабільною, вона схильна до релаксації при певній температурі. Для ефективного впливу на ущільнення та структуроутворення її відпал не має відбутися до досягнення температури збудження основної взаємодії. Найкращою комбінацією складу вихідних компонентів та активаційного механізму є така, щоб реакція могла бути завершеною при температурі релаксації. Одним із методів запобігання передчасному відпалу

активаційної метастабільності може бути швидке нагрівання реакційної суміші.

2.3. Вплив реакцій на структуру та механічні характеристики керамічних матеріалів

Значна кількість експериментальних даних вказує на те, що *in situ* реакції завжди впливають (і часто майже повністю визначають) на структуру синтезованих композитів. Як правило, розміри та форма зерен синтезованих таким чином фаз взагалі не мають ніякого зв'язку із початковою структурою вихідної порошкової шихти, утворюючись із нанорозмірних зародків в процесі консолідації керамічної системи. Таким чином дослідження механізмів формування нових фаз є наступним кроком до розуміння особливостей реакційного підходу до створення матеріалів. До цього часу не існує систематичного опису вищезгаданих механізмів, отже в даному підрозділі ми спробуємо проаналізувати зібрані дані щоб окреслити основні типи та способи реакційного формування структури керамічних матеріалів, а також підняти ряд важливих питань щодо сучасного пояснення відповідних процесів. А почнемо ми із загальних фактів, що стосуються умов та механізмів виникнення та росту зародків тугоплавких фаз в реакційних системах.

Таблиця 2.2. Розміри критичних зародків (d_c ; розраховані за рівнянням 2.11) та наближені значення розмірів зерен (d_{exp}) деяких тугоплавких фаз, виготовлених методом реакційного синтезу

Кінцева фаза	Початкові фази	$T_{проц.},$ °C	$T_{проц.},$ хв	$T_{пл.},$ °C	$d_c,$ нм	$d_{exp},$ нм	Джерело
TiB ₂	TiO ₂ -Al- B ₂ O ₃	~2000	~0.5	3000	1.2	1000x6000	[94]
TiB ₂	Al-Ti-B ₄ C	~2000	~0.5	3000	1.2	1000x6000	[97]
TiB ₂	Ti-B ₄ C	1800	60	3000	1	2000x6000	[106]

TiB ₂	Ti-B	1400	10	3000	0.8	1000	[107]
Al ₂ O ₃	TiO ₂ -Al- B ₂ O ₃	~2000	~0.5	2050	14	10000	[94]
SiC	TiC-B ₄ C-Si	1900	60	2730	1.1	5000	[100]
TiC	Al-Ti-B ₄ C	~2000	~0.5	3300	0.9	3000	[97]
TiC	Ti-B ₄ C	1800	60	3300	0.8	1000	[106]

По-перше, реакційне спікання тугоплавких керамік відбувається за температур 1400 – 2000°C, які завжди є істотно нижчими за температури плавлення кінцевих фаз, отже кінцеві компоненти матеріалу виникають та ростуть за сильно нерівноважних умов. Критичний розмір стабільного зародка для деяких з'єднань (Див. Таб.2.2) за температур спікання не перевищує 14нм, та частіше має порядок 1нм. Вільна енергія таких зародків має величини порядку 2-3eV, тож гомогенне зародкоутворення не може бути лімітуючою стадією процесу. Однак, фактичний розмір зерен одержаних композитів (Таб. 2.2) має порядок мікрометрів, причому одні і ті ж фази, синтезовані в різних умовах, мають дуже близькі геометричні параметри, не зважаючи на істотні відмінності температур (1400 – 2000°C) та часів виготовлення (0.5 – 60 min), а також складу вихідних речовин.

Таблиця 2.3. Коефіцієнти самодифузії та довжина дифузії деяких атомів в різних процесах

Фаза	Дифундуючі атоми	D ₀ , м ² /с	ΔH, eV	T _{проц.} , °C	D, м ² /с	t _{проц.} , хв	2√Dt, нм	Ref.
TiB ₂	B	4·10 ⁻¹²	2.2	~2000	1.15·10 ⁻¹⁷	~0.5	30	[108]
TiB ₂	B			1800	2.8·10 ⁻¹⁸	60	100	
TiB ₂	B			1400	5·10 ⁻²⁰	10	5	
Al ₂ O ₃	O	6·10 ⁻²	6	~2000	4.7·10 ⁻¹⁷	~0.5	40	[109]
TiC	C	7·10 ⁻⁴	4	~2000	5.9·10 ⁻¹⁴	~0.5	1300	[108]
TiC	C			1800	4.5·10 ⁻¹⁵	60	4000	

Як показано в роботі Schmidt et al [83], які досліджували розпад твердого розчину $(\text{Ti}_{0.3}\text{W}_{0.5}\text{Cr}_{0.2})\text{B}_2$, розмір зерен нової фази корелює із довжиною дифузії $2\sqrt{Dt}$, однак тривалість процесу в [83] складала 6 годин. Аналізуючи довжини самодифузії для бору, кисню та вуглецю (що мають найвищу рухливість в кристалах TiB_2 , Al_2O_3 та TiC відповідно) можна зробити висновок (Таб. 2.3), що ріст зерен ні бориду титану ані оксиду алюмінію протягом процесів спікання, вказаних в Таб.2.2 не можуть бути пов'язані із дифузією в твердій фазі та є результатом наявності проміжної рідини, як було запропоновано Munir та Anselmi-Tamburini [90]. Додатковим доказом формування тугоплавких зерен через кристалізацію розплаву може бути структура композиту $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [94], що складається із збагачених TiB_2 та майже вільних від TiB_2 областей оксиду алюмінію із розмірами порядку міліметрів (Рис.2.5).

Очевидно, що такі області можуть бути сформовані протягом декількох секунд лише за рахунок перерозподілу рідкої фази.

Більш однорідна структура може бути отримана у випадку невеликої кількості рідини під час формування матеріалу. Наприклад, Shibuya et al [82], які досліджували одночасні ущільнення та розпад твердого розчину $\text{TiB}_2\text{-WB}_2$ показали, що 0.5% CoB істотно пошквблюють обидва процеси за рахунок евтектичного оплавлення поверхні зерен основної фази. Пластинки $(\text{W,Ti})\text{B}_2$, що утворились під час розпаду мали товщину 1 μm та довжину 5 μm . Без додавання бориду кобальту ніякі включення не виділялися.

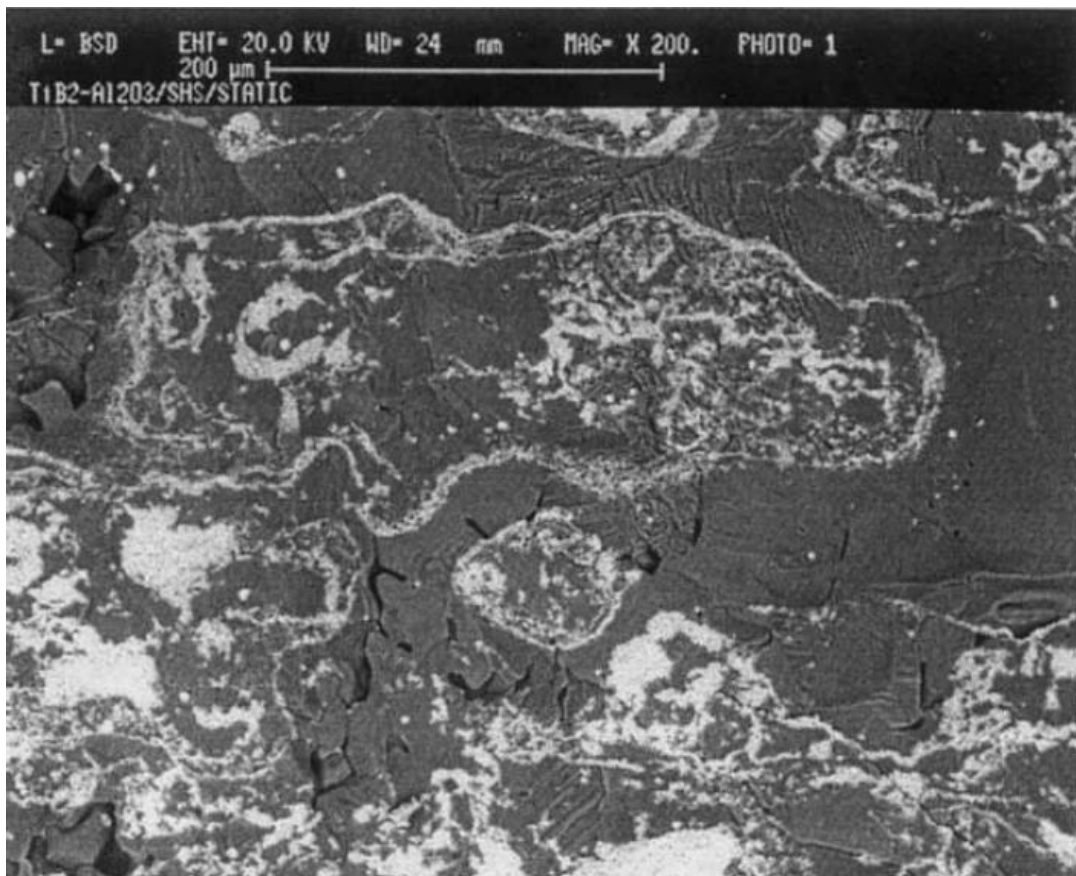


Рис. 2.5. Структура композитів системи TiB₂-Al₂O₃ [94]

Пластинчасті зерна MeB₂ можна часто спостерігати після реакційного спікання. Wen із співавторами [106] одержали пластинки TiB₂ рівномірно розподілені в матриці TiC_x. Подібні результати для композитів TiB₂-TiC представлені Zhang et al [110] та Cui et al [96]. Geng із співавторами [111] пов'язував пластинчасту форму включень дибориду із наявністю зерен TiC. Можна також відмітити, що *in situ* одержані зерна TiB₂ мають форму стрижнів в разі формування в контактi з оксидом алюмінію [94] та є приблизно рівноосними поряд із карбідом бору [101] та SiC [100]. Однак причина та механізм кристалізації такого типу на сьогоднішній день є невідомими.

Інше питання, тісно пов'язане із формуванням структури керамічних композитів, стосується пріоритету виникнення тих чи інших фаз. Певна кількість експериментальних даних, тлумачення яких часто суперечать між собою, може бути взята з літератури. Наприклад Wen et al [106] досліджуючи

композити $TiC-TiB_2$, одержані шляхом реакційного гарячого пресування порошків системи $Ti-B_4C$ стверджували, що зерна TiB_2 формуються перш ніж TiC . Такий висновок був зроблений виходячи з того, що більша частина зерен дибориду мала однакову пластинчасту форму, в той час, як частки карбіду були різного габітусу, заповнюючи проміжки між кристалами TiB_2 . З іншого боку, Zhang et al [110], Cui et al [96] та Shen et al [97] досліджуючи схожі процеси наполягали на першості утворення TiC , базуючись на кращій дифузійній здатності атомів карбону в порівнянні із бором.

Ще дві структурні особливості можуть бути помічені в реакційнопресованих зразках. Перша – виникнення нової фази у вигляді кристалів двох принципово різних типів: (1) окремих частинок розміром 1 – 3 μm і (2) – субмікронних та нанорозмірних включень всередині зерен матриці. Наприклад, Wen et al [106] вказували на існування цих двох типів включень карбону поблизу та всередині зерен дибориду титану. Подібні кластери всередині зерен B_4C були також виявлені Li et al [112] в зернах карбіду бору. Другою особливістю реакційнопресованих зразків є переуцільнення: густина композиту інколи буває дещо вищою з теоретично розраховану. Цей факт в системі TiB_2-SiC був зафіксований Zhang et al [100], і в системі $ZrB_2-TiB_2-SiC-B_4C$ в роботі Yin et al [113], і хоча в обох представлених випадках це було пояснене різними технологічними факторами, такими як забрудненням матеріалу під час розмелювання або випаровуванням кремнію під час синтезу матеріалів, це також може бути якимось чином пов'язаним і з протіканням реакцій.

Інша цікава особливість реакційного спікання стосується зв'язку між розмірами зерен одержуваного композиту та вихідного порошку. Відомо, що традиційне спікання завжди призводить до укрупнення структури внаслідок рекристалізації. Однак, як можна бачити з Таб.2.4, перебіг реакцій у вкрай нерівноважних умовах забезпечує виникнення зародків нової фази, чий (критичний) розмір не має ніякого відношення до геометрії зерен вихідних порошків. Як відомо з [94], [89], [91], у випадку, коли реакційний об'єм

складається здебільшого з рідкої фази, не помічено ніякого зв'язку між структурами матеріалу та вихідної шихти. Певне наслідування структури починає бути помітним, коли деякі з вихідних компонентів залишаються твердими. Zhang et al [110] під час дослідження SHS реакції в системі Cr-Ti- V_4C не помітили ніякого впливу розміру частинок титану (які змінювалися від 38 до 74 μ m) на структуру кінцевого композиту. Використання нано-розмірного хрому замість мікронного прискорило реакцію, але також не змінило розміри зерен синтезованого матеріалу. Однак, збільшення розміру кристалітів вихідного порошку карбиду бору з 3.5 до 40 μ m призвело до відповідного підвищення параметра структури одержаної кераміки з 0.5 до 2 μ m. Подібні дані для системи Ti- V_4C були одержані Cui et al [96]: одержані зерна TiB_2 -TiC наслідували розмір зерна V_4C (3.5–5 μ m або 7–10 μ m) та не залежали від відповідного параметру для титану. Зникнення зерен карбиду бору під час протікання взаємодії в реакційній суміші Al-Ti- V_4C , досліджуваній Shen et al [97] призводило до виникнення в кінцевому матеріалі порожнин такого самого розміру, в той час як початкові параметри титану та алюмінію не мали впливу на структуру композиту.

Отже, підсумовуючи представлені факти можна стверджувати, що зерна вихідних фаз, що залишаються твердими під час реакційного процесу, мають чіткий зв'язок із структурою кінцевого матеріалу, в той час як дисперсність компонентів із температурами плавлення меншими, ніж температура синтезу композитів, впливала лише на кінетику взаємодії. Даний факт був підтверджений в роботі Karthiselva із співавторами [107], які виготовили диборид титану шляхом електроіскрового плазмового спікання порошків системи Ti-B при 800 та 1400 $^{\circ}$ C. Очевидно, що обидві вихідні фази залишалися твердими протягом синтезу, тож авторам вдалося знизити розмір зерен TiB_2 втричі (з \sim 1.2 μ m до \sim 0.4 μ m) шляхом розмелювання вихідної шихти, причому, структура одержаного матеріалу залежала від тривалості розмелювання сильніше, ніж від температури та часу ізотермічної витримки.

Відомо, що при підвищенні температури та тривалості процесу дифузії починає мати істотний вплив на розмір зерен, який може бути обмежений за допомогою введення другої фази. Еволюція структури композиту стає складним процесом, на який впливає велика кількість різноманітних факторів. Так, Yamada et al [101] показали, що наявність домішок Fe та Al в кількості не більше, ніж 0.5% може істотно підвищувати розміри зерен матеріалу TiB_2 - B_4C , синтезованого шляхом реакційного пресування порошків B_4C та TiO_2 , хоча укрупнення структури буде ще вищим при безреакційному спіканні.

Дані всіх представлених робіт щодо геометричних характеристик керамічних композитів дозволяють зробити наступний висновок: параметр структури реакційносинтезованих матеріалів прямує до деякої величини, яка залежить від складу реагентів і для карбідних та боридних систем складає $\sim 1\mu m$. При застосуванні в якості вихідних компонентів порошків із розміром зерна, меншим за вказану величину, параметр структури компактного матеріалу становитиме близько мікрона, причому, ріст зерен новоутворених фаз до вказаної величини відбувається протягом декількох хвилин. Однак, якщо початкові порошки мають грубішу структуру – має місце її подрібнення. В той же час зерна матеріалів, синтезованих традиційними методами завжди більші, ніж зерна вихідних порошків.

Зважаючи на вищенаведені особливості формування структури (зменшення середнього розміру кристалітів та виникнення за певних умов пластинчастих та голкоподібних зерен) очевидно, що реакційний синтез є надзвичайно перспективним щодо створення керамічних матеріалів із підвищеними характеристиками. Існує велика кількість експериментальних робіт, автори яких показали, що *in situ* реакції покращують міцність та тріщиностійкість виготовлених матеріалів на основі B_4C [114], B_4C - TiB_2 [105], Ti_3SiC_2 - TiB_2 [115], Al_2O_3 - TiB_2 [92], B_4C -(W,Ti)C [116], TiB_2 -SiC [98].

Слід зазначити, що зміцнення не завжди може бути пояснене лише кращим ущільненням або підвищенням вмісту міцнішої фази в матеріалі.

Наприклад, композити системи $V_4C-W_2B_5-TiB_2$, виготовлені шляхом реакційного гарячого пресування порошків $V_4C-(W,Ti)C$ [116] майже подвоїли міцність та тріщиностійкість (з 390 до 730МПа та з 2.8 до 4.5МПа· м^{1/2}) при підвищенні вмісту $(W,Ti)C$ з 10 до 40%, в той час як густина збільшилася лише з 98.5 до 99.2%. Подальше підвищення вмісту другої фази не призвело до зміни механічних характеристик. Різні автори пояснюють зміцнення реакційнопресованих матеріалів звичайними механізмами впливу другої фази, такими як відхилення та розгалуження тріщин, ефект витягування видовжених включень поза фронтом, тощо. Однак, залишається незрозумілим, чому ті ж механізми не спрацьовують схожим чином в традиційно синтезованих зразках тих самих систем.

Таким чином, всі наведені дані дозволяють сформулювати наступні висновки щодо особливостей реакційного синтезу тугоплавких матеріалів:

Висновки з Розділу 2

1. Використання реакцій під час консолідації шихти дозволяє не тільки знизити температуру та час синтезу, але й покращити механічні характеристики виготовленої кераміки.

2. Процес ущільнення може бути суттєво інтенсифікований за рахунок (1) додаткового виділення тепла на міжфазних границях та (2) підвищення рухливості шихти в результаті зародження нових фаз.

3. Розміри зерен синтезованих матеріалів залежить здебільшого від особливостей реакційного процесу та не наслідують морфологію вихідних порошків. Механізми формування нових фаз залежать від характеру взаємодії, дослідження якої сприятиме винайденню підходів до створення композитів із наперед заданою структурою.

Розділ 3. Методика експериментальних досліджень

3.1. Виготовлення дослідних зразків

Підготовка шихти та виготовлення експериментальних зразків здійснювались за загальноприйнятою методикою порошкової металургії.

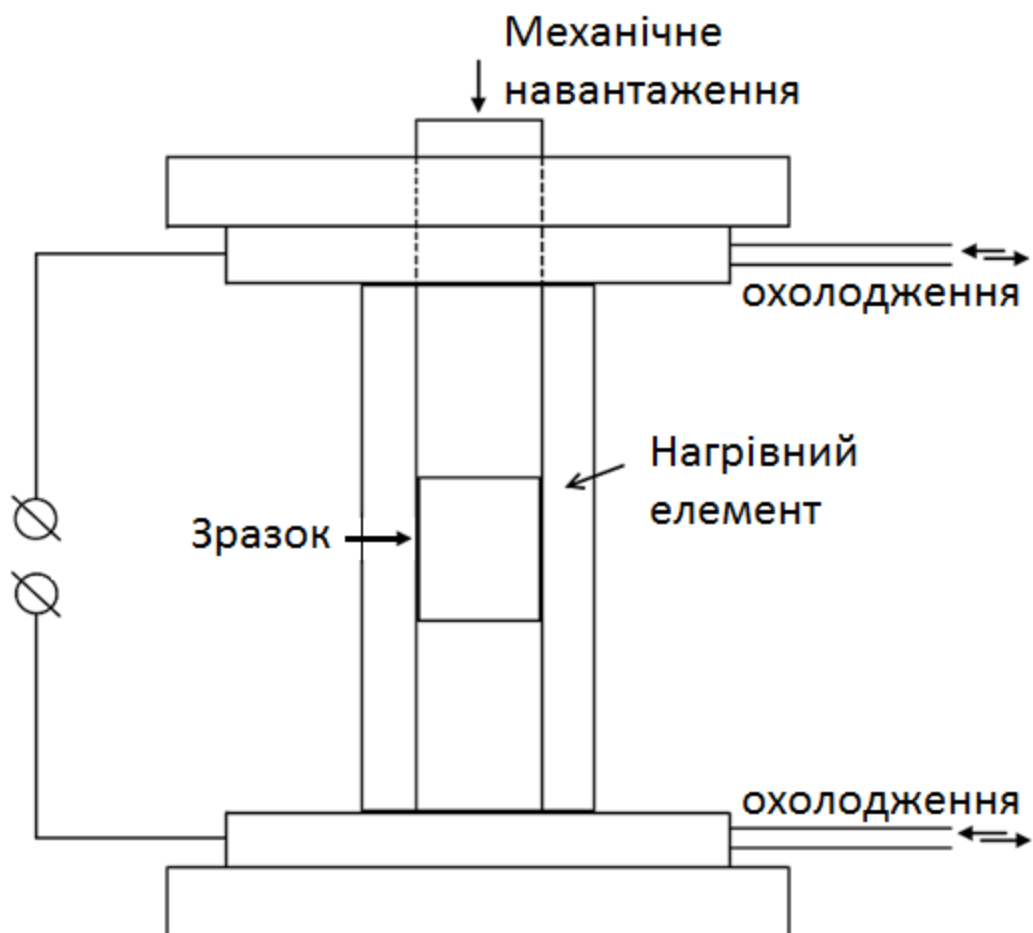


Рис. 3.1. Блок-схема установки для гарячого пресування порошкових матеріалів

Для спікання та гарячого пресування дослідних зразків використовували установку, створену на кафедрі фізики металів, схема якої представлена на (Рис.3.1). Нагрівання шихти проводили шляхом пропускання електричного

струму через графітову матрицю, яка, в разі прикладання тиску, відігравала роль прес-форми. Всі зразки були спечені без підтримання вакууму або спеціальної захисної атмосфери. Температура, тиск та час ізотермічної витримки обирались у відповідності з поставленими задачами. Зразки мали форму дисків діаметром 10мм і висотою 5 мм.

Для запобігання утворенню міцного зчеплення зразків з прес-формою під час гарячого пресування, на внутрішню поверхню останньої було нанесено порошок гексагонального нітриду бору.

Після охолодження зразки піддавались наступній механічній обробці. Спочатку за допомогою шліфувальних кругів було знято поверхневий шар, збагачений графітом та нітридом бору, товщиною 1 мм. Потім поверхня зразків полірувалась з використанням алмазних паст із дисперсністю 28, 10, 5 – 3, та 0,7 – 0,2 мкм.

3.2. Визначення мікротвердості

Твердість – здатність матеріалу чинити опір пружно-пластичному деформуванню або крихкому руйнуванню при локальному навантаженні. Вимірювання твердості та мікротвердості є універсальним способом визначення механічних властивостей матеріалів.

Для вимірювання мікротвердості отриманих зразків використовувався прилад ПМТ-3. Сутність методу полягає у вдавлюванні в поверхню досліджуваного зразка індентора заданої форми при різних навантаженнях. В даній роботі використовувався індентор у вигляді правильної чотиригранної піраміди з кутом між протилежними гранями 136° . Твердість розраховувалась як відношення навантаження на індентор до площі відбитку:

$$H_v = P \sin \theta / d^2, \quad (3.1)$$

де θ - кут між поверхнею індентора і напрямком прикладання навантаження, d – діагональ відбитка. Величина навантаження варіювалася від 50 до 1200 Н.

Враховуючи, що $\theta = 136^\circ$, отримаємо [117]

$$H_v = 18,544P/d^2. \quad (3.2)$$

Множник наведено із урахуванням того, що при підстановці величини навантаження в грамах та розміру діагоналі в мікрометрах, отримане значення мікротвердості вимірюватиметься в ГПа.

3.3. Визначення тріщиностійкості

Критичний коефіцієнт інтенсивності напружень у вершині тріщини першого роду (K_{1C}) – важливий механічний параметр крихких матеріалів. Цю величину ще називають в'язкістю руйнування, або тріщиностійкістю. Вона характеризує опір матеріалу поширенню в ньому тріщини нормального відриву. Малі розміри зразків та складність їх обробки привели до того, що для вимірювання тріщиностійкості надтвердих матеріалів застосовуються мікромеханічні методи досліджень. Вони базуються на явищі утворення радіальних тріщин з кутів відбитка Вікерса в крихких матеріалах. Evans та Charles [118] першими пов'язали K_{1C} з довжиною радіальних тріщин (C), які розвиваються з кутів відбитка твердості в крихких матеріалах:

$$K_{1C}\theta/a^{0.5}H_V = 0,48/(C/a)^{1.5}, \quad (3.3)$$

де θ – стала Марша (≈ 3); H_V – твердість за Вікерсом; a – половина діагоналі відбитка.

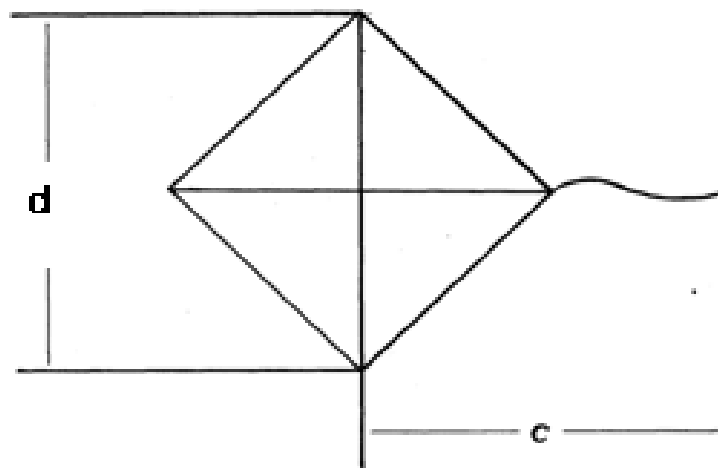


Рисунок 3.2 – Відбиток твердості і тріщина при мікроздавлюванні

В даній роботі тріщиностійкість визначається шляхом мікромеханічних випробувань за методом Вікерса на приладі ПМТ–3 і обґрунтовується залежністю критичного коефіцієнта інтенсивності напружень у вершині

тріщин від нормованої на розмір відбитка довжини радіальних тріщин, утворених в області контакту індентор – зразок (рис. 3.2).

Емпірична залежність, що пов'язує механічні характеристики крихких матеріалів (K_{1C} , H_v , E) з параметрами пружно-пластичного занурення пірамідки надано на рис. 3.3 (точки різної форми відповідають різним матеріалам) [118]. З метою отримання кількісних даних, які характеризують процес крихкого руйнування високоміцних матеріалів, в роботі проведені експерименти по вимірюванню тріщиностійкості K_{1C} за методикою, представленою в [118].

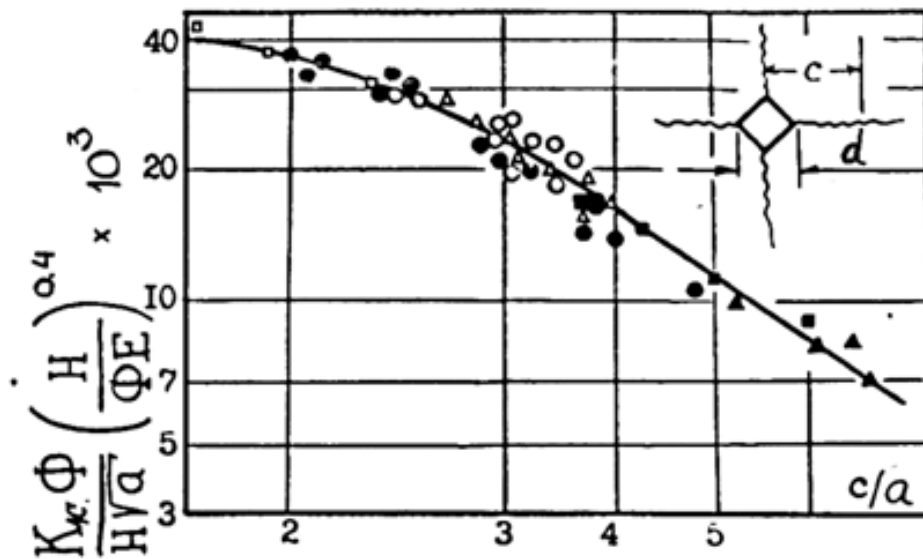


Рисунок 3.3 – Емпірична залежність тріщиностійкості від співвідношення між розміром тріщини та півдіагоналлю відбитка мікротвердості [118].

Спочатку вимірювались значення довжини тріщини c та половина діагоналі відбитка $a = d/2$. K_{1C} обчислювали за формулою [118]:

$$K_{1C} = \frac{Y H_v \sqrt{a}}{10^3 \Phi} \left(\frac{\Phi E}{H_v} \right)^{0.4} \quad (3.4)$$

Величина Y виразу

$$Y = \frac{K_{1C} \Phi}{H_v \sqrt{a}} \left(\frac{H_v}{\Phi E} \right)^{0.4} \times 10^3 \quad (3.5)$$

знаходилася за допомогою графіка (див. рис. 3.3).

Параметр Φ може бути знайдений за допомогою співвідношення: $\Phi = H_v / \sigma_y = 0,6 \ln(E / \sigma_y) + 0,28 + 0,6 \ln(3 / (4 + \nu))$, де E – модуль Юнга, ν – коефіцієнт Пуассона, H_v – мікротвердість.

Трещиностійкість дослідних зразків була виміряна методом індентування матеріалу при навантаженні 140Н.

3.4. Рентгенівський фазовий аналіз виготовлених зразків

Отримання дифрактограм та їх первинна обробка. Дифрактограми досліджуваних зразків одержували за допомогою мідного випромінювання на автоматизованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 (анодна напруга 30 кВ, сила струму 20 мА, входні щілини 2, 4 мм, щілина на детекторі 0,1 мм). Дифрактограми записували в дискретному режимі: крок сканування $0,05^\circ$, час експозиції у кожній точці 3-5 с. Кутовий інтервал реєстрації дифракційних відбиттів (2θ) для фазового аналізу становив $20-80^\circ$.

Первинну обробку дифрактограм (визначення положення центру ваги $K\alpha_1$ відбиття та його інтегральної інтенсивності) виконували за методом повнопрофільного аналізу. Реалізовані програми первинної математичної обробки рентгенівських даних передбачають апроксимацію отриманих дифракційних піків кривими (апроксимуюча функція – Лоренціана), за допомогою яких визначали положення центрів ваги піків, їх інтегральні інтенсивності та напівширини. Завдяки коректній математичній обробці експериментального профілю дифракційного відбиття (фрагменту спектру), положення центрів ваги піків визначено з похибкою $\pm 0,05^\circ$, а інтегральні інтенсивності – з похибкою $\pm 10\%$.

Якісний рентгенівський фазовий аналіз. Рентгенівський фазовий аналіз для кожного з досліджених зразків проводили за спеціальним комплексом програм з використанням банку еталонних дифракційних спектрів. У програмі проведення фазового аналізу передбачена можливість уточнення за методом найменших квадратів періодів кристалічної ґратки кожної фазової складової, для якої проводиться ідентифікація (з аналітичним уточненням похибки юстування дифрактометра). Відносна похибка визначення періодів кристалічної решітки фазових складових при цьому не перевищувала 0,03%.

Кількісний рентгенівський фазовий аналіз. Розроблений та реалізований співробітниками кафедри фізики металів метод визначення кількісного вмісту фаз в суміші (до шести фазових складових) базується на математичному алгоритмі його уточнення одночасно з уточненням параметрів кристалічної структури (координатними, коефіцієнтами заповнення атомами відповідних правильних систем точок, тепловими, текстури) кожної з фазових складових зразка.

Інтенсивність відбиття окремої фази в суміші може бути представлена у вигляді:

$$I(hkl)^i = c_i Q_i \exp[-(\bar{\mu} - \mu_i) d_i] I_0, \quad (3.6)$$

де для кожної фази: $I(hkl)^i$ – інтенсивність відбиття від площини (hkl) ; c_i – об’ємна концентрація; Q_i – розсіювальна здатність одиниці об’єму; μ_i – лінійний коефіцієнт поглинання; d_i – середній розмір частинок i -фазової складової; $\bar{\mu}$ – середній коефіцієнт лінійного поглинання суміші; I_0 – інтенсивність падаючого променя.

Розсіювальна здатність i -тої фази суміші в свою чергу розраховується за співвідношенням:

$$Q_i = \frac{I(hkl)^{i0}}{V_i^2}, \quad (3.7)$$

де $I(hkl)^{i0}$ - інтенсивність розсіювання; V_i - об'єм елементарної комірки i -ї фазової складової.

Комплекс програм для кількісного фазового аналізу апробовано на багатьох різноманітних за природою еталонних сумішах (зразках з відомим кількісним фазовим складом). Якщо текстура в зразку незначна, середній розмір частинок малий (до 1 μm), або значення лінійних коефіцієнтів близькі ($\bar{\mu} - \mu \cong 0$), похибка визначення кількісного вмісту фазових складових не перевищує 2%. При порушенні хоча б однієї з вказаних умов, дуже суттєвим стає коректне визначення розмірів зерен в фазових складових (методами оптичної або растрової мікроскопії, тощо). Деякі проблеми пов'язані також з коректним врахуванням текстури, що може привести до збільшення похибки визначення кількісного вмісту фаз (до 6%).

3.5. Методика визначення густини зразків

Для обрахунку густини отриманих зразків використовувався метод гідростатичного зважування. Цим методом вимірюються тіла неправильної форми, густину яких неможливо порахувати розрахунком об'єму.

Порівнювалась маса зразку на повітрі з масою зразку в рідині з відомою густиною (в нашому випадку – води). Густина обраховувалась за такою формулою:

$$\rho = \rho_{\text{рідини}} \frac{m_{\text{сух}}}{m_{\text{сух}} - m_{\text{вол}}}, \quad (3.8)$$

де $\rho_{\text{рідини}}$ - густина рідини, $m_{\text{сух}}$ - маса зразку у повітрі, $m_{\text{вол}}$ - маса зразку в рідині.

Формула для теоретичного обрахунку густини зразка має вигляд:

$$\rho = \frac{\rho_1 \rho_2 \rho_3}{\eta_1 \rho_2 \rho_3 + \eta_2 \rho_1 \rho_3 + \eta_3 \rho_1 \rho_2}, \quad (3.9)$$

де ρ_1, ρ_2, ρ_3 – густини компонентів, η_1, η_2, η_3 – масові частки компонентів.

3.6. Визначення ступеня перетворення, швидкості та енергії активації хімічних реакцій

Чисельною характеристикою кінетики будь якого гетерофазного процесу є ступінь перетворення α , який містить інформацію щодо повноти протікання реакції в системі. Якщо через час t кількість i -го компоненту реагуючої системи в фазі продукту становить $N_i(t)$, а загальна кількість цього компоненту в суміші – N_{i0} то $\alpha(t)$ може бути розрахованим як [79]:

$$\alpha = \frac{N_i(t)}{N_{i0}}. \quad (3.10)$$

В межах даної роботи оцінка кількісного вмісту тієї чи іншої фази проводилася методом рентгенівського фазового аналізу. Як вже було зазначено вище (Див. Підрозділ 3.4), результати, одержані за допомогою даного методу можуть мати значні похибки щодо величини вмісту тієї чи іншої фази в порошковій суміші.

З іншого боку, дослідження кінетики реакції проводилося наступним чином. Спочатку розважували та замішували порошкову суміш в кількості, достатній для виготовлення всіх запланованих зразків даної системи. Після цього потрібну порцію порошку відпалювали згідно із запланованим режимом та аналізували фазовий склад після відпалу за допомогою кількісного рентгенівського аналізу. Для вивчення еволюції складу системи при більшому часі витримки або за вищої температури брали наступну порцію порошку, відпалювали її за відповідних умов та аналізували. В усіх системах температуру та/або час ізотермічної витримки кожної нової порції збільшували до тих пір, поки не досягали завершення реакції, яке фіксували за повною відсутністю початкових та проміжних компонентів в зразку після відпалу.

Враховуючи швидкість протікання реакцій, а також замкненість реакційного об'єму під час проведення відпалу можна вважати, що загальний вміст того чи іншого елемента в початковій шихті відповідатиме його загальному вмісту в усіх досліджуваних зразках. Таким чином, для зниження впливу похибок рентгенівського аналізу, розрахунок ступеня перетворення за формулою (3.10) проводили, приймаючи в якості N_{i0} вміст (в ат.%) фази продукту (за даними кількісного рентгенівського фазового аналізу) в зразку, виготовленому за умов завершення реакції. Відповідно, в якості $N_i(t)$ приймали вміст відповідної фази в шихті після відпалу за тих чи інших досліджуваних умов.

При дослідженні кінетики реакційного процесу визначали кінетику ступеня перетворення при різних температурах та будували кінетичні криві (залежності α від часу відпалу при тій чи іншій температурі). Швидкість перетворення є ще однією характеристикою реакційного процесу, що може бути записана як:

$$w = \frac{d\alpha}{dt}, \quad (3.11)$$

В межах даної роботи швидкість перетворення визначали як тангенс кута нахилу кінетичної кривої ($\alpha = \alpha(t)$). Залежність швидкості реакції від температури може бути записана згідно з рівнянням Ареніуса як:

$$w = A e^{-\frac{E_a}{kT}}, \quad (3.12)$$

де A – стала, що залежить від ступеня перетворення, E_a – енергія активації реакції, фізичний зміст якої полягає в додатковій енергії, що її має отримати атом для подолання енергетичного бар'єра, що перешкоджає «миттєвому» протіканню того чи іншого процесу [79]. Даний параметр може містити важливу інформацію щодо лімітуючої стадії твердофазної реакції.

В межах даної роботи енергію активації реакції для певного ступеня перетворення визначали наступним чином. Спочатку знаходили швидкість перетворення при різних температурах, потім будували графік залежності

$\ln(w)$ від $1/kT$ та знаходили E_a за величиною кутового коефіцієнту інтерполяційної прямої методом найменших квадратів.

3.7. Похибки експериментальних досліджень

Оцінка похибок методу вимірювання мікротвердості проводилася, виходячи з формули: $H = 18,544P/d^2$. Тому:

$$\Delta H = 18,544 \sqrt{\left(\frac{\Delta P}{d^2}\right)^2 + \left(\frac{2P\Delta d}{d^3}\right)^2} . \quad (3.13)$$

Тут приймалося, що $\Delta P \approx 1\text{г}$. При навантаженнях 10 кг $\Delta d \approx 4\text{ мкм}$, тоді $\Delta H \approx 0,1\text{ ГПа}$, а при навантаженнях $0,1\div 0,2\text{ кг}$ $\Delta d \approx 1\text{ мкм}$, а $\Delta H \approx 2,5\text{ ГПа}$, що становить відповідно $0,5$ та 12% від середнього значення мікротвердості.

Аналіз викладеного вище методу визначення коефіцієнта тріщиностійкості показав, що за даних умов проведення експерименту основний внесок в похибку дає похибка у визначенні функції

$$Y = \frac{K_{1C}\Phi}{H\sqrt{a}} \left(\frac{H}{\Phi E}\right)^{0,4} \times 10^3 , \quad (3.14)$$

з графіка (рис. 3.3), тоді формула для визначення ΔK_{1C} набуває вигляду:

$$\Delta K_{1C} \approx \frac{H\sqrt{a}}{10^3\Phi} \left(\frac{\Phi E}{H}\right)^{0,4} \times \Delta Y . \quad (3.15)$$

Тут, прийнявши $\Delta Y \approx 1$ будемо мати похибку $\Delta K_{1C} \approx 0,5\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$.

Похибки експерименту було отримано, за формулою

$$\Delta X = \alpha \times \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^N (X_k - \bar{X})^2}{N-1}} , \quad (3.16)$$

де α – коефіцієнт Ст'юдента.

Похибка визначення енергії активації реакції обчислювалася як середньоквадратичне відхилення визначення кутового коефіцієнту методом найменших квадратів.

3.8. Електронна мікроскопія

Принцип роботи растрової електронної мікроскопії (РЕМ) полягає в скануванні ділянки досліджуваного зразка сфокусованим електронним зондом і детектуванні виникаючих при цьому сигналів. Зображення будується синхронно з розгорненням зонда на зразку таким чином, що кожному положенню пучка на поверхні зразка відповідає точка (піксель) на моніторі мікроскопа. При взаємодії електронів пучка із зразком відбувається ряд явищ: емісія вторинних, відбитих і Оже електронів, рентгенівське випромінювання, генерація електронно-доручених пар та ін. Особливості одержуваних сигналів безпосередньо залежать від властивостей досліджуваних речовин (шорсткість поверхні, однорідність складу, провідність та ін.), що дозволяє вивчати їх локальні характеристики.

Оскільки електрон є зарядженою частинкою, він взаємодіє зі зразком за допомогою кулонівських сил. Коли електронний пучок стикається з поверхнею зразка, він розсіюється атомними площинами поблизу поверхні досліджуваного об'єкта. В результаті напрямку руху електронів в пучку змінюється і їх енергія частково поглинається. Розмір і форма області взаємодії пучка із зразком визначається прискорюючою напругою і атомним номером елементів зразка.

Режим вторинних електронів. Вторинні електрони утворюються в результаті порушення первинним пучком слабо зв'язаних електронів у твердому тілі. Вони мають енергію нижче 50eV і максимум кривої розподілу енергії в кілька eV.

При русі в твердому тілі за рахунок втрат енергії через непружне розсіяння, яке має велику ймовірність для низькоенергетичних електронів, вторинні електрони відчувають сильні втрати енергії. Крім того, щоб вилетіти з твердого тіла, вони повинні подолати поверхневий потенційний бар'єр. Прямим наслідком низької енергії вторинних електронів є їх мала глибина виходу (5-50 нм). Тому в режимі вторинних електронів досягається висока роздільна здатність, яка визначається діаметром електронного зонда і становить величину 1-3 нм.

Інтенсивність виходу вторинних електронів сильно залежить від кута падіння первинних електронів, що забезпечує топографічний контраст в режимі вторинних електронів. Спектральний розподіл по енергіях, траєкторії, величина виходу та інші характеристики вторинних електронів значно змінюються при наявності електричних, магнітних полів і потенціалів на зразку.

Зокрема, слід відмітити чутливість процесу формування зображення до електропровідності окремих зерен: зерна діелектриків на зображенні у вторинних електронах будуть виглядати «світлішими» за зерна провідників навіть у тому випадку, якщо атоми діелектрика легші. Останнє пов'язано із накопиченням діелектричними зернами під час сканування негативного заряду, що призводить до зменшення кінетичної енергії налітаючих електронів та, як наслідок, зниження імовірності вибивання з речовини вторинних. Вказаний ефект слід враховувати під час тлумачення електронних зображень.

Режим відбитих електронів. Вплив сумарної кількості відбитих електронів в усьому спектральному діапазоні по енергіям до повного числа падаючих на зразок електронів характеризується коефіцієнтом відбитих електронів. Сильна залежність коефіцієнта відбитих електронів від кута падіння зонда призводить, так само як і у випадку вторинних електронів, до утворення топографічного контрасту. Крім того, в режимі відбитих

електронів є можливість спостереження контрасту, пов'язаного зі відмінностями середнього атомного номера на різних ділянках поверхні зразка (так званого Z-контрасту), який обумовлений залежністю коефіцієнту відбитих електронів від маси атомів речовини: елементи із більшою атомною масою мають вищий коефіцієнт. Глибина виходу відбитих електронів залежить від енергії падаючого пучка і в десятки разів перевищує глибину виходу вторинних електронів. Тому роздільна здатність РЕМ в режимі відбитих електронів істотно нижче, ніж в режимі вторинних електронів.

Рентгеноспектральний мікроаналіз. Метод рентгеноспектрального мікроаналізу (РСМА) призначений для визначення елементного складу досліджуваного об'єкта. Метод дозволяє проводити якісний і кількісний аналіз окремих ділянок поверхні.

При РСМА аналізується склад мікрооб'єму, в якому відбувається збудження рентгенівського випромінювання (область генерації) електронним пучком (зондом). Розміри цього мікрооб'єму визначаються діаметром електронного пучка і властивостями досліджуваної речовини. Однак мінімальний розмір області генерації становить близько одного мікрона і не змінюється при подальшому зменшенні діаметра пучка.

Для розрахунку кількісного складу було використано метод коефіцієнтів об'ємної елементної чутливості, в межах якого вважається, що кожен елемент має певний коефіцієнт об'ємної чутливості. Концентрацію елементів було обчислено за допомогою формули:

$$C_i = \frac{\frac{I_i}{K_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{I_i}{K_i}}, \quad (3.17)$$

де: C_i - концентрація і-го елемента в ат. процентах;

I_i - інтенсивність лінії і-го елемента;

K_i - коефіцієнт об'ємної чутливості і-го елемента;

n - кількість всіх елементів.

Слід зазначити, що метод коефіцієнтів елементної чутливості не враховує залежність зворотного розсіяння та глибини виходу квантів від властивостей матеріалу в цілому, що призводить до значних (до 20 – 30%) похибок при визначенні вмісту того чи іншого елементу в матеріалі. Не зважаючи на це даний підхід є винятково корисним для порівняння елементного складу різних ділянок композиту.

3.9. Розрахунок теплового ефекту реакції та адіабатичної температури

Тепловий ефект хімічної реакції ΔH – зміна ентальпії системи внаслідок перебігу хімічної реакції, тобто зміна кількості теплоти системи в якій пройшла хімічна реакція.



Тут α_i та β_j – коефіцієнти в рівнянні хімічної реакції, що описує перетворення прекурсорів (A_i) в продукти (B_j). Згідно із законом Геса, тепловий ефект хімічної реакції при постійному об'ємі не залежить від шляху реакції, а лише від початкового й кінцевого станів системи.

$$\Delta H = \sum_j \beta_j H_j(T_0) - \sum_i \alpha_i H_i(T_0) \quad (3.19)$$

Тут $H_i(T_0)$ та $H_j(T_0)$ – ентальпії утворення прекурсорів та продуктів реакції при температурі спікання зразку.

Адіабатична температура – це температура продуктів, що досягається при повному протіканні хімічних реакцій та встановленні термодинамічної рівноваги за адіабатичних умов. В цьому випадку можна записати:

$$\sum_i \alpha_i H_i(T_0) = \sum_j \beta_j H_j(T_A) \quad (3.20)$$

де T_0 - температура до якої нагріті компоненти до початку реакції, T_A - адіабатична температура, $H_i(T_0)$ та $H_j(T_A)$ – ентальпії утворення прекурсорів та продуктів при початковій та кінцевій температурі. Розрахувавши ліву частину рівняння (3.20), можна підібрати T_A , яке задовольнило б це рівняння.

Всі термодинамічні параметри для розрахунків були взяті з бази даних NIST Chemistry WebBook [119]

3.10. Визначення міцності на вигин

Вимірювання міцності на вигин проводились на установці УП-8 (плече 1:50) методом чотирьохточкового згину, схему якого зображено на рис. 3.4.

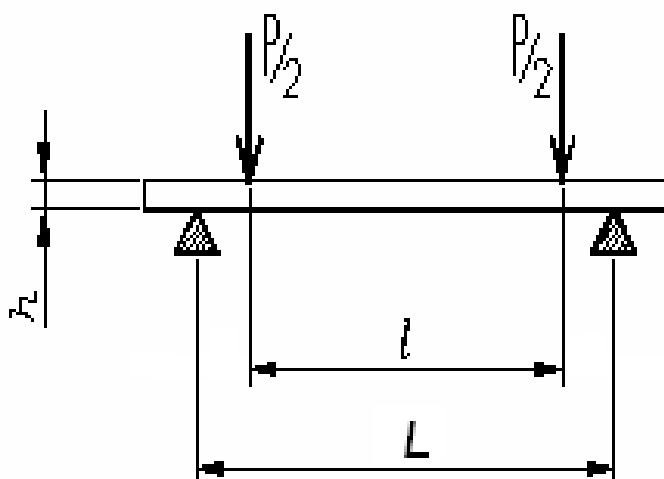


Рис. 3.4. Схема експерименту по вимірюванню міцності на згин.

Значення міцності зразків були одержані за формулою:

$$\sigma = \frac{3Pa}{bh^2}, \quad (3.21)$$

де P – навантаження, b – ширина зразка, h – висота зразка, $a = (L-l)/2$.

Розділ 4. Конструювання структури композиційного матеріалу з метою покращення механічних характеристик

Введення другої фази є традиційним способом покращення властивостей матеріалів. Підвищення опору поширенню тріщини, досягнене в керамічних системах на основі TiC-TiB₂ [106], B₄C [120], [67], TiB₂-Al₂O₃ [121], TiB₂-TiC-WC [12], TiB₂-TiN [43], TiB₂ [51], B₄C-AlB₁₂ [122] шляхом додавання металів або інших легкоплавких матеріалів суттєво знижує високотемпературні характеристики керамічної матриці, що часто знецінює зміцнення матеріалу при кімнатній температурі. Такої вади позбавлені композити, що містять лише тугоплавкі фази.

Згідно з Steinbrech [123], більшість механізмів підвищення тріщиностійкості крихкої матриці за рахунок введення включень другої фази оснований на:

1. **Відхиленні тріщини**, що відбувається вразі інтеркристалітного руйнування. Відхилення є більш імовірним на межі розділу матриця – включення у випадку наявності певної кількості слабких міжзеренних границь. Сюди також слід додати розгалуження тріщини, що має місце за аналогічних обставин. Підвищення тріщиностійкості відбувається через додаткові втрати енергії за рахунок збільшення поверхні руйнування.

2. **Екрануванні вістря тріщини**. Ця група механізмів зміцнення фактично являє собою перерозподіл концентрації напружень у вістрі тріщини на більший об'єм матеріалу *попереду* її фронту. Фазовий перехід із дилатометричним ефектом в ZrO₂-місткій кераміці та формування мікротріщин, спричинених суперпозицією полів напружень вістря тріщини та термічних мікронапружень всередині матеріалу можуть слугувати прикладами ефектів такого типу [123]. Затуплення тріщини на порожнинах та м'яких включеннях також підвищує розміри зони активної протидії її поширенню.

3. **Контактному екрануванні**, що являє собою перерозподіл концентрації напружень на більший об'єм матеріалу *поза* її фронтом. Як показано в [123] таке екранування може виникати в якості взаємодії окремих ділянок протилежних берегів тріщини між собою, з'єднання яких волокнами (Див., наприклад [47], [124]) є широко поширеною ілюстрацією вказаного механізму.

Так Гнесін [54] представив експериментальні дані щодо підвищення тріщиностійкості оксиду алюмінію з 4.5 до 9 МПа·м^{1/2} при додавання до матриці 15% діоксиду цирконію. Одержаний результат був пояснений із точки зору екранування тріщини за рахунок фазового перетворення часток ZrO₂ біля її вістря. Схожий ефект викладено в [125] та [126].

Однак, існує значна кількість експериментів щодо механічних характеристик керамічних композитів, результати яких не можуть бути пояснені за допомогою одного з вище наведених механізмів. Так, Орданьян та інші [127] досягли покращення міцності SiC з 320 МПа до 470 МПа шляхом додавання 40 – 50% зерен TiB₂. Включення дибориду титану не були видовжені, тож контактне екранування навряд чи відіграло істотну роль в зміцненні матеріалу; зв'язок TiB₂-SiC, так само як і TiB₂-TiB₂ за застосовуваних умов виготовлення був досить міцним (інакше б максимум міцності навряд чи прийшовся на 50% другої фази), тож розгалуження тріщини також не може бути головною причиною покращення характеристик; екранування вістря тріщини також слід відкинути, позаяк ні диборид титану, ані карбід кремнію не схильні до дилатометричних фазових переходів під дією механічних напружень. Цікаво, що Григор'єв із співавторами [128] одержав схожі результати (також істотне підвищення міцності), але при 15% TiB₂ разом із суттєвим падінням міцності при 50% (що давало найкращий результат в попередній роботі).

Результати експериментів Ф. Ленга, представлені в книзі Martin [129], вказують на можливість підвищення енергії руйнування нітриду кремнію за рахунок введення в нього невеликої (до 15%) кількості часток карбіду

кремнію. Цікаво, що енергія руйнування чистого карбїду кремнію ($\sim 30 \text{ Дж/м}^2$) приблизно вдвічі менша за відповідну величину для Si_3N_4 ($\sim 70 \text{ Дж/м}^2$). І знову включення SiC округлі (що не відповідає умовам, необхідним для контактного екранування) та не схильні до фазових перетворень під дією напружень (тож не здатні до екранування вістря тріщини). Контакт SiC-SiC за умов експерименту дійсно слабкий, однак відсутність позитивного впливу дрібних включень карбїду на енергію руйнування ставить під сумнів ефекти, пов'язані із відхиленням та розгалуженням тріщини.

Описані парадокси були пояснені в роботі [130] за рахунок ефектів, що відбуваються на межі розділу між крихкою матрицею та високомодульним включенням. Подібний механізм може пояснювати також зміцнення карбїду бору шляхом додавання до нього 20% CrB_2 [131], [132], 25% TiB_2 [133], та Si_3N_4 [114]. Щоб застосувати підхід, запропонований нами в [130] до більш широкого кола матеріалів, представлену там модель було суттєво доповнено, змінено та перероблено.

4.1. Аналітична модель розрахунку тріщиностійкості та енергії руйнування двофазного матричного композиту із високомодульними включеннями [134]

Розглянемо плоский розріз довжиною C в пружному середовищі, що знаходиться під дією навантаження розтягу σ_0 в напрямку, перпендикулярному до його площини (Див. Рис.4.1). Згідно співвідношень Ірвіна [135], напруження σ на відстані r від кінця розрізу може бути обчислене за формулою:

$$\sigma = \frac{\sqrt{\pi C} \sigma_0}{\sqrt{2\pi r}} = \frac{K_1}{\sqrt{2\pi r}}, \quad (4.1)$$

де K_1 – коефіцієнт інтенсивності напружень. З залежності (4.1) випливає, що у вершині ідеального розрізу ($r \rightarrow 0$) напруження прямують до нескінченості, що не може бути справедливим з огляду на скінчену міцність міжатомних

зв'язків. З іншого боку, навіть ідеальний розріз в реальному матеріалі буде мати вістря із скінченою кривизною, радіус якої ϵ не меншим за половину міжатомної відстані. В дійсності, нелінійні процеси, що відбуваються поблизу кінця навантаженого розрізу спричиняють виникнення спотвореної області, вплив якої на руйнування крихких матеріалів можна оцінити, ввівши до розгляду величину радіусу заокруглення в вершині тріщини.

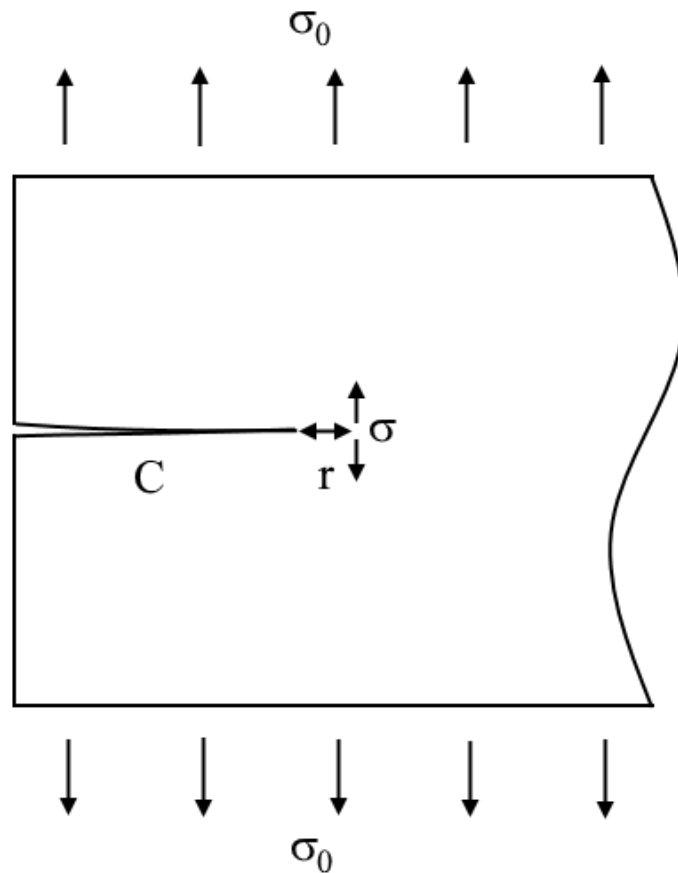


Рис. 4.1. Навантажений розріз в пружному середовищі

Розрахунок радіусу заокруглення r_0 можна провести на основі формули 4.1, виходячи з тих міркувань, що при досягненні коефіцієнтом інтенсивності напружень (K_I) свого критичного значення (K_{IC}), напруження в вершині тріщини (σ) досягне міцності міжатомних зв'язків ($0.1E$) [136]. Тоді

$$r_0 = \frac{50}{\pi} \left(\frac{K_{IC}}{E} \right)^2. \quad (4.2)$$

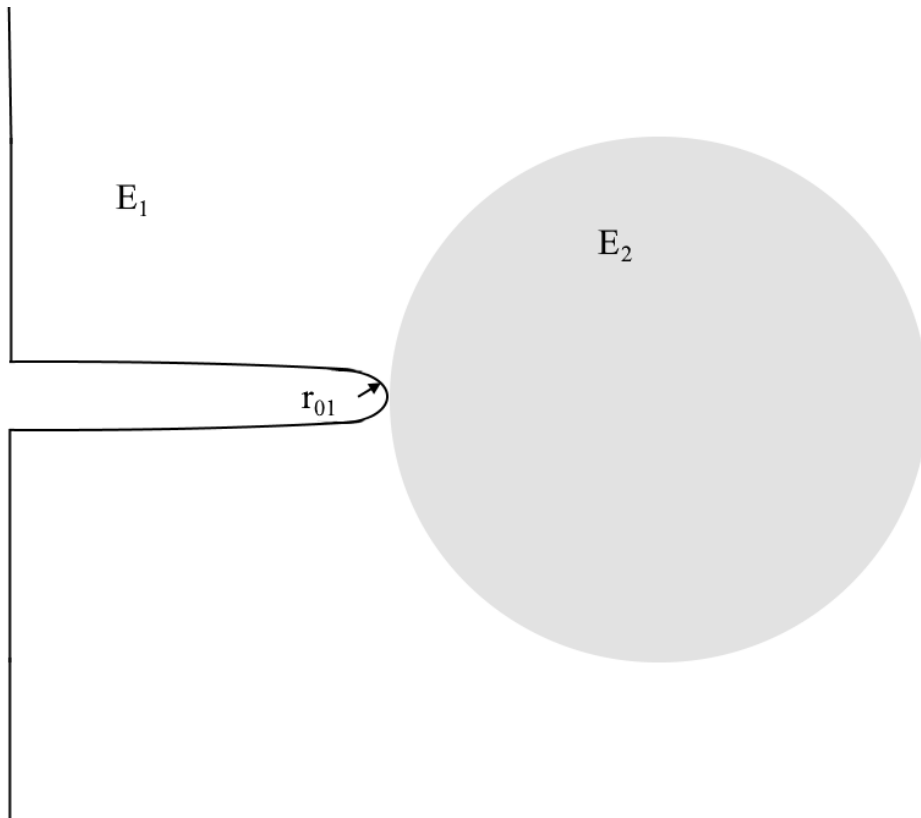


Рис. 4.2. Вістря тріщини перед включенням

Розглянемо тепер тріщину, що знаходиться в матриці із характеристиками K_{1C1} , E_1 та r_{01} перед включенням із модулем Юнга $E_2 > E_1$ (Див. Рис.4.2). Для того, щоб «прорости» у включення, напруження у вершині такої тріщини мають досягти міцності міжатомних зв'язків високомодульної фази, при цьому радіус заокруглення на межі розділу матиме величину, характерну для матеріалу матриці, отже, коефіцієнт інтенсивності напружень такої міжфазної границі (K_{1C12}) може бути знайдений на основі виразу (4.1), записаного наступним чином:

$$0.1E_2 = \frac{K_{1C12}}{\sqrt{2\pi r_{01}}}. \quad (4.3)$$

Тоді, враховуючи (4.2) матимемо:

$$K_{1C12} = K_{1C1} \frac{E_2}{E_1}. \quad (4.4)$$

Таким чином, критичний коефіцієнт інтенсивності напружень на межі високомодульного включення перевищуватиме тріщиностійкість матриці

навіть тоді, коли в'язкість руйнування фази включень є нижчою за відповідну величину для матриці.

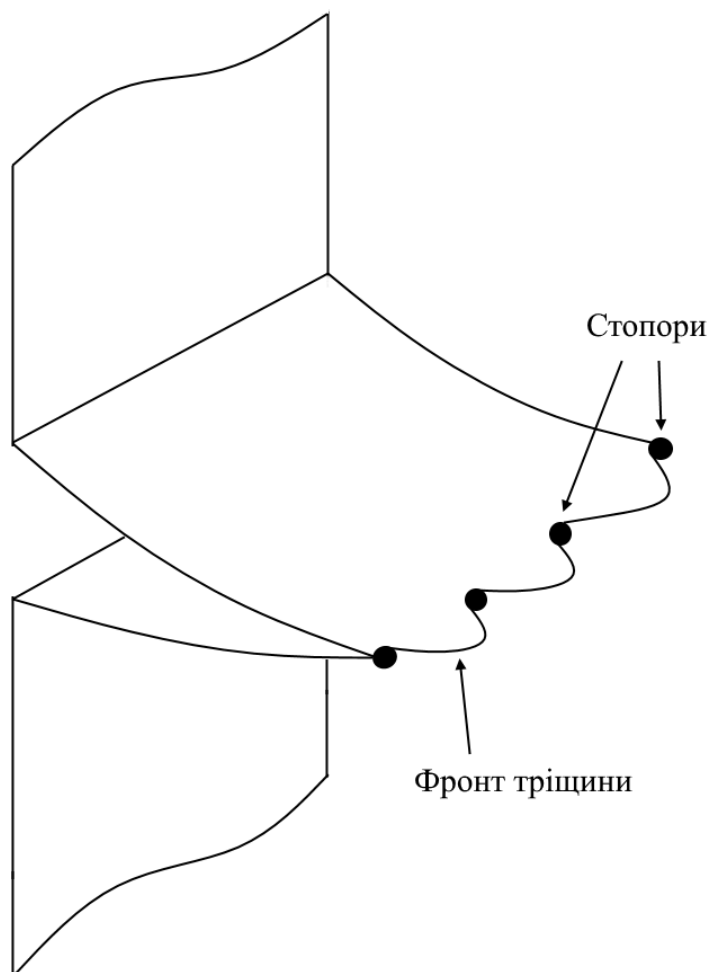


Рис. 4.3. Вигинання фронту тріщини між місцями затримки

Як експериментально показано в роботі [129], коли тріщина із починає взаємодіяти із ділянками, тріщиностійкість яких є вищою, ніж у матриці, її фронт вигинається перш ніж їх подолати (Див. Рис.4.3). Таке вигинання можна вважати механізмом перерозподілу зовнішнього навантаження, що дозволяє врахувати не тільки механічні характеристики складових композиційного матеріалу, але й ефекти, пов'язані із затримкою тріщини на границях розділу фаз. Наслідком спотворення форми фронту є зміна ефективної енергії руйнування обох частин композиту. Зміцнення матриці пов'язане в [129] із критичним лінійним натягом фронту тріщини T_c (питома

енергія пружної деформації матеріалу поблизу вістря тріщини на одиницю довжини) та необхідністю підвищення пружної енергії (а отже і інтенсивності напружень) внаслідок вигинання фронту, однак ні величина T_c , ані умови руйнування стопорів не були представлені.

Отже, розглянемо навантажену тріщину із коефіцієнтом інтенсивності напружень K_1 в крихкому матеріалі. Вираз для лінійного натягу T можна одержати за допомогою інтегрування густини пружної енергії із урахуванням співвідношень Ірвіна [135] для розподілу напружень біля вершини тріщини:

$$T = \frac{1}{2E} \iint_{0, r_0}^{2\pi, D} \left(\frac{K_1}{\sqrt{2\pi r}} f(\psi) \right)^2 dV = \alpha \frac{K_1^2}{E} (D - r_0), \quad (4.5)$$

де $\alpha = 9/16$ – результат інтегрування $f(\psi)$, наведений в [137], r_0 – радіус вершини тріщини, розрахований за (4.2). Відомо, що співвідношення Ірвіна є наближеними та можуть бути застосовані для матеріалу поблизу вістря. З іншого боку, сила, докладена до поверхні тріщини ($\sigma_0 S$) має бути скомпенсована додатковими напруженнями в матеріалі. Простий розрахунок показує, що відстань, на якій напруження Ірвіна повністю зрівноважують цю силу становить $C/2$ ($2C$ – довжина тріщини всередині матеріалу). Отже, параметр D в (4.5) має бути розрахований як $C/2$ та, враховуючи, що $r_0 \ll C/2$ вираз (4.5) перетворюється на:

$$T = \frac{\alpha C K_1^2}{2E} \quad (4.6)$$

Тоді критичний лінійний натяг T_c може бути оцінений як

$$T_c = \frac{\alpha C K_{1c}^2}{2E} = \alpha \frac{C}{2} \gamma_0. \quad (4.7)$$

$$\text{Тут } \gamma_0 = \frac{K_{1c}^2}{2E} \quad (4.8)$$

Є не що інше, як енергія руйнування матеріалу [138].

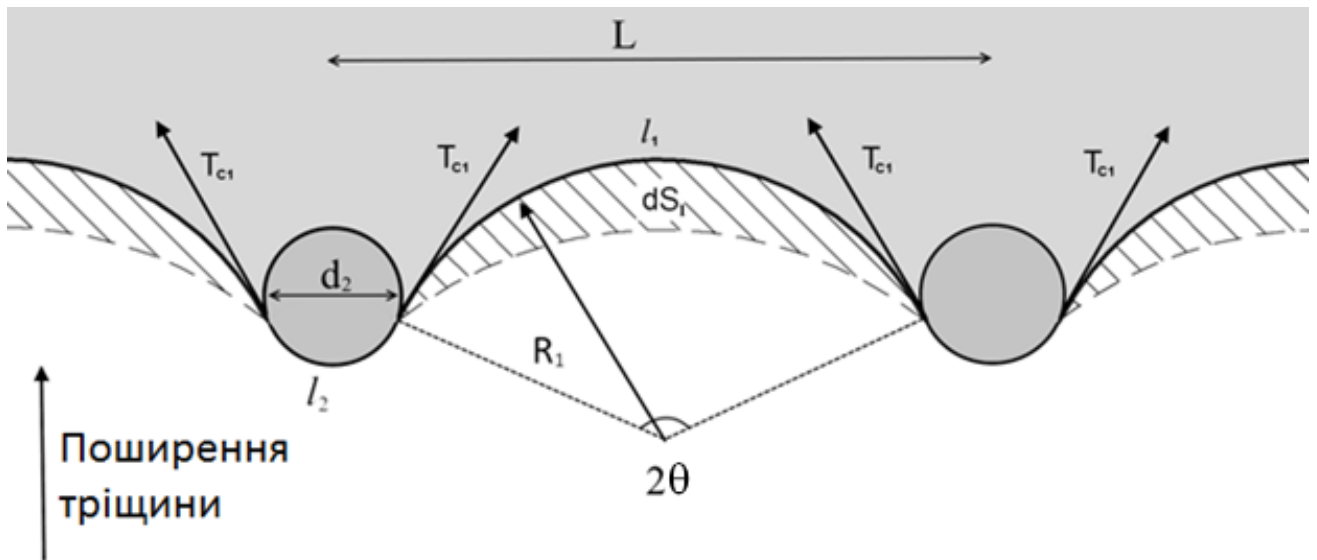


Рис. 4.4. Геометричні характеристики фронту тріщини

Тепер спробуємо врахувати особливості, пов'язані із поширенням тріщини в матриці, що містить включення другої фази. Взагалі, енергія руйнування γ_{ef} двофазного композиційного матеріалу може бути розрахована за наступним прозорим та простим рівнянням:

$$\gamma_{ef} = \eta_s \gamma_{sef} + (1 - \eta_s) \gamma_{mef}, \quad (4.9)$$

де γ_{mef} – ефективна енергія руйнування матриці, η_s та γ_{sef} – об'ємний вміст та ефективна енергія руйнування включень (стопорів). Як вже було зазначено, фронт тріщини в такому випадку вигинатиметься між стопорами доти, доки їх не буде зруйновано. В цьому випадку питома енергія проростання тріщини крізь матрицю (γ_{mef}), включає не тільки частину, пов'язану із руйнуванням матеріалу (γ_m), але й підвищення пружної енергії фронту:

$$\gamma_{mef} dS_1 = \gamma_m dS_1 + T_{cm} dl_1 \Rightarrow \gamma_{mef} = \gamma_m + T_{cm} \frac{dl_1}{dS_1} = \gamma_m \left(1 + \frac{\alpha c}{2} \frac{dl_1}{dS_1} \right), \quad (4.10)$$

де dl_1 – видовження угнутої ділянки із відповідним збільшенням поверхні руйнування dS_1 (Див. Рис.4.4). Слід ще раз відмітити, що високомодульні включення зупиняють тріщину на межі розділу між ними та матрицею. Коли

тріщина проходить всередину зерна другої фази, воно перестає бути стопором та стає частиною матриці. Отже, фактичний вміст стопорів залежить від площі контакту між першою та другою фазами та параметрів кривизни фронту (імовірність знаходження тієї чи іншої ділянки *прямого* фронту на міжфазній поверхні перед зерном другої фази прямує до нуля). Тоді,

$$\eta_s = \eta \cdot \frac{S_{21}}{S_{21}+S_{22}} \cdot \sin\theta \equiv \eta\kappa\sin\theta, \quad (4.11)$$

$$\text{та } \gamma_m = \frac{(\eta-\eta_s)\gamma_2+(1-\eta)\gamma_1}{1-\eta_s}, \quad (4.12)$$

$$\gamma_1 = \frac{S_{12}}{S_{12}+S_{11}}\gamma_{12} + \frac{S_{11}}{S_{12}+S_{11}}\gamma_{11}; \gamma_2 = \frac{S_{21}}{S_{21}+S_{22}}\gamma_{21} + \frac{S_{22}}{S_{21}+S_{22}}\gamma_{22}. \quad (4.13)$$

В (4.11 – 4.13) S_{ij} питома площа поверхні частини i -ї фази, що знаходиться в контакті із фазою j , γ_{11} та γ_{22} – енергії руйнування 1-ї (матриця) та 2-ї (включення) фаз, синтезованих за тих самих умов, що і досліджуваний композит, тоді як γ_{12} та γ_{21} – енергії руйнування міжфазного контакту. Як показано в [139], відповідні питомі поверхні можуть бути обчислені як:

$$S_{12} = \frac{\eta(1-\eta)\varepsilon}{1-\eta(1-\varepsilon)}, S_{11} = \frac{(1-\eta)^2}{1-\eta(1-\varepsilon)}, S_{22} = \frac{\varepsilon\eta^2}{1-\eta(1-\varepsilon)}, S_{21} = \frac{\eta(1-\eta)}{1-\eta(1-\varepsilon)},$$

де $\varepsilon = d_1/d_2$ – співвідношення між розмірами відповідних фаз. У випадку міцного міжфазного зчеплення енергія руйнування та критичний лінійний натяг високомодульного стопора можуть бути оцінені як

$$\gamma_s = \frac{E_{20}}{E_{10}}\gamma_{12} \text{ та } T_{cs} = \frac{\alpha\gamma_s C}{2}, \quad (4.14)$$

а вплив кривизни фронту тріщини може бути враховано аналогічно до 4.10:

$$\gamma_{sef} = \gamma_s + T_{cs} \frac{dl_2}{dS_2} = \gamma_s \left(1 + \frac{\alpha C}{2} \frac{dl_2}{dS_2} \right). \quad (4.15)$$

У випадку, представленою на Рис. 4.4, видовження угнutoї (1) та опуклої (2) ділянок фронту є:

$$\frac{dl_1}{dS_1} = \frac{1}{R_1}, \frac{dl_2}{dS_2} = -\frac{1}{R_2}. \quad (4.16)$$

Тоді ефективні енергії руйнування матриці та стопору:

$$\gamma_{mef} = \gamma_m + \frac{1}{R_1} T_{Cm} = \gamma_m \left(1 + \frac{\alpha C}{2R_1} \right) \text{ та } \gamma_{sef} = \gamma_s \left(1 - \frac{\alpha C}{2R_2} \right). \quad (4.17)$$

Тут R_1 та R_2 радіуси кривизни фронту (Див. Рис.4.4) на ділянках, що проходять через матрицю та включення відповідно, та можуть бути обчислені як:

$$R_1 = \frac{L-d_2}{2\sin(\theta)}, \quad (4.18)$$

де L – середня відстань між стопорами:

$$L = \sqrt[3]{\frac{\pi}{6\eta_s}} d_2 = \sqrt[3]{\frac{\pi}{6\eta_s \sin\theta}} d_2, \quad (4.19)$$

$$R_2 = \frac{d_2}{L-d_2} R_1, \quad (4.20)$$

Швидкий аналіз (4.17) показує, що енергія руйнування матриці для тріщини із прямим фронтом ($\varphi = \theta = 0$; $R_1 \rightarrow \infty$) вироджується до γ_m та починає суттєво зростати, коли R_1 стає одного порядку із довжиною тріщини C .

Таким чином, ми маємо вирази для оцінки ефективної енергії руйнування включень та матриці (4.17), виходячи з характеристик обох фаз та параметру кривизни фронту тріщини (θ). Останній буде змінюватись в процесі вигинання фронту, досягаючи свого критичного значення θ_c , коли включення будуть зруйновані

Щоб знайти параметр критичної кривизни фронту (θ_c) слід оцінити перерозподіл напружень між угнутою та опуклою ділянками (l_1 та l_2 , Рис.4.4). Для поширення тріщини на угнутій ділянці, тут має бути накопичено питому пружну енергію T_{Cm} . Одиницею вимірювання лінійного натягу є Ньютон, тож здається природнім розглядати взаємодію між угнутою та опуклою ділянками в термінах прикладеної сили, так само, як це зроблено для розгляду вигинання дислокацій. Таким чином, враховуючи (4.10) можна записати вираз для лінійного натягу (T_2) на ділянці l_2 (Рис.4.4):

$$T_2 = T_{Cm}(1+2\sin\theta)\left(1 + \frac{\alpha C}{2R_1}\right). \quad (4.21)$$

Досягнення критичного параметра кривизни θ_c відповідає ситуації подолання стопора, тож

$$T_2 = T_{Cs}\left(1 - \frac{\alpha C}{2R_2}\right). \quad (4.22)$$

Тоді, скориставшись параметром θ_c можна знайти критичні радіуси кривизни R_1 та R_2 за формулами (4.18) та (4.20), ефективні енергії руйнування матриці та стопорів (4.17) та в решті решт і енергію руйнування композиційного матеріалу в цілому:

$$\gamma_{ef} = \frac{(L-d)\gamma_{mef} + d\gamma_{sef}}{L}, \quad (4.23)$$

Тоді K_{1C} матеріалу може бути знайдений, виходячи з класичного зв'язку між модулем Юнга, трщиностійкістю та енергією руйнування [140]:

$$K_{1C} = \sqrt{E\gamma_{ef}}, \quad (4.24)$$

де E – модуль Юнга композиційного матеріалу, що може бути оцінений за формулою: $E = (1-\eta)E_1 + \eta E_2$.

Проведемо аналіз одержаних співвідношень на прикладі реальних керамічних систем із відомими механічними характеристиками окремих фаз та композицій.

F. Lange [141] дослідив залежність енергії руйнування композиційного матеріалу системи Si_3N_4-SiC від вмісту карбїду кремнію. Експериментальні дані [141] представлено на Рис.4.5 разом із розрахунками, виконаними на основі представленої моделі із використанням наступних характеристик компонентів композиту: $\gamma_{11} = \gamma_{12} = 70J/m^2$, (енергія руйнування нітриду кремнію [141]), $\gamma_{21} = 20J/m^2$ (енергія руйнування безпоруватого карбїду кремнію), $E_{10}(Si_3N_4) = 320$ ГПа, $E_{20}(SiC) = 440$ ГПа [35]. Оскільки температура спікання карбїду кремнію щонайменше на $500^\circ C$ перевищує температуру спікання нітриду кремнію, ми вважали γ_{22} (енергія руйнування контакту $SiC-SiC$) рівною нулевї.

Теоретичні криві, надані на Рис.4.5 разом із експериментальними результатами [141] показують, що представлена модель відображає можливість зміцнення матриці шляхом додавання до неї включень із нижчою енергією руйнування, але вищим модулем Юнга, так само, як і залежність вказаного ефекту від співвідношення між розмірами зерен матриці та включень. Очевидно, що високомодульні включення повинні бути суттєво більшими за зерна матричної фази для ефективного покращення механічних характеристик.

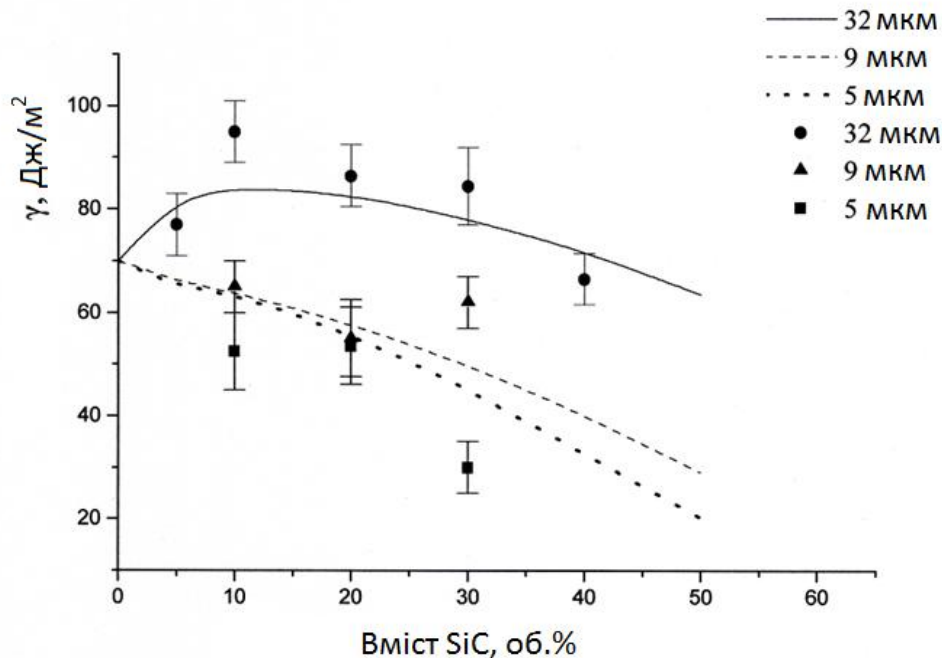


Рис. 4.5. Енергія руйнування композиційного матеріалу системи Si_3N_4 - SiC . Експериментальні дані для карбїду кремнію різних розмірів (від 5 до 32 μm) взято з [141]. Розмір зерен нітриду кремнію у всіх випадках становив 5 μm . Теоретичні криві побудовані згідно з результатами представленої моделі [134]

З якісної точки зору, вказаний ефект може бути поясненим накладанням двох різних факторів. По-перше, як зазначено в [141], підвищення розміру стопорів порівняно із довжиною тріщини (С) сприяє більш ефективному розділенню угнутих ділянок її фронту та знижує концентрацію напружень на

високомодульному включенні, дозволяючи підвищити критичні характеристики кривизни фронту (θ_c). По-друге, збільшення співвідношення між розмірами включень та матриці сприяє підвищенню «матричності» системи: частка зерен другої фази, оточених зернами матриці (S_{21}) перевищує частку включень, що знаходяться в контакті між собою (S_{22}). Останнє призводить до підвищення концентрації «стопорів» (η_s , Див. 4.11), що, зрозуміло, сприяє зміцненню матеріалу в цілому.

Система $TiB_2-Al_2O_3$ [41], залежність тріщиностійкості якої від вмісту дибориду зображено на Рис.4.6, також може бути задовільно описана за допомогою розробленої моделі із використанням значень характеристик TiB_2 ($E = 540$ ГПа, $K_{1C} \approx 5$ МПа· м^{1/2}) та Al_2O_3 ($E = 380$ ГПа, $K_{1C} \approx 3.6$ МПа· м^{1/2}) вказаних в роботі Jianxin et al [41]. Слід зазначити, що максимальне значення досліджуваної механічної характеристики в даному випадку відповідає вищому вмісту високомодульної фази, що може бути пов'язаним із тим, що режим виготовлення матеріалу в цілому сприяє формуванню кращого зв'язку в разі контакту високомодульних включень між собою.

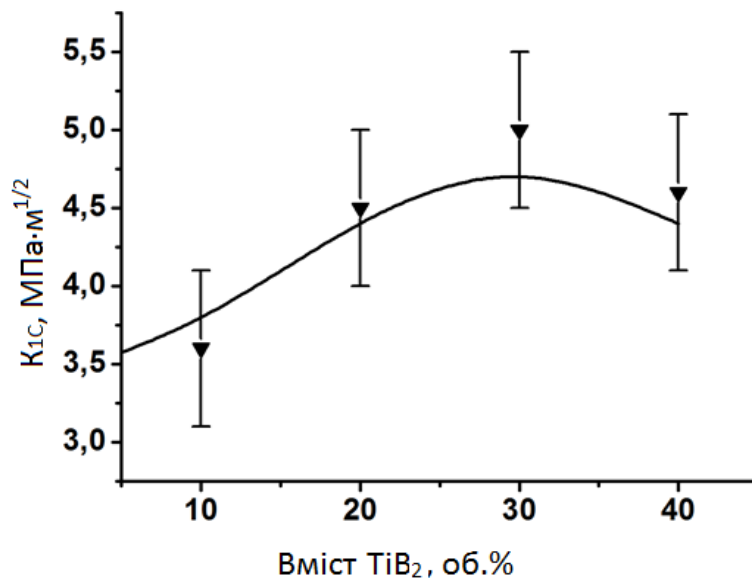


Рис. 4.6. Тріщиностійкість композиційного матеріалу $Al_2O_3-TiB_2$: порівняння модельних розрахунків із експериментальними даними Jianxin et al [41]

Орданьян та Віхман [127] досліджували систему SiC-TiB₂ із середнім розміром зерен близько 1μм. Залежність K_{1C} від вмісту TiB₂ мала максимум при 40% (Рис.4.7), що було пояснене в [127] пригніченням рекристалізаційних процесів та формуванням псевдо-евтектичної структури композиту. Слід зазначити, що, згідно з даними [4], пригнічення рекристалізації (тобто збереження розмірів зерен матеріалу на рівні 1 – 3μм) не має призводити до зростання тріщиностійкості матеріалу в даному випадку.

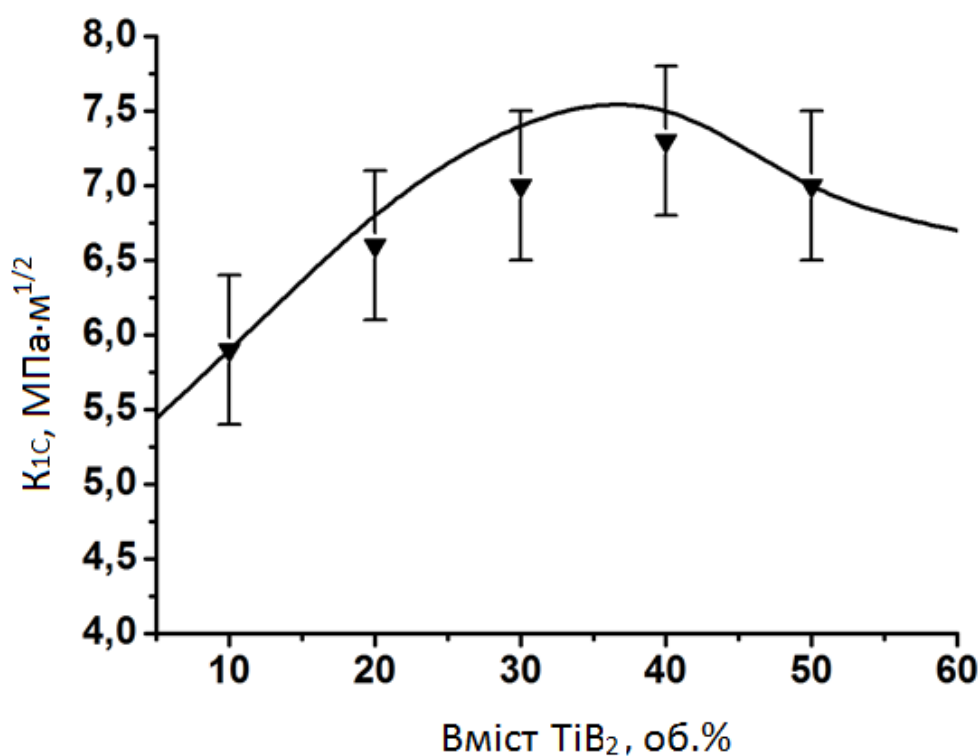


Рис. 4.7. Тріщиностійкість композиційного матеріалу SiC-TiB₂: порівняння модельних розрахунків із експериментальними даними Орданьяна та Віхмана [127]

З іншого боку, наведена теоретична крива, розрахована за допомогою представленої моделі із використанням механічних та геометричних характеристик компонентів композиту, наданих авторами [35] ($E(\text{SiC}) = 440$

GPa, $K_{1C}(\text{SiC}) = 5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, $E(\text{TiB}_2) = 540\text{GPa}$, $K_{1C}(\text{TiB}_2) = 5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, $d_1 = d_2 = 0,5\mu\text{m}$) напрочуд точно відтворює експериментальні дані (Див. Рис.4.7).

Гарячепресовані матеріали системи SiC-TiB₂ були також досліджені Григор'євим із співавторами [77], які досягли максимальної тріщиностійкості композиту при вмісті дибориду 15% та пояснювали спад механічних характеристик після 30% можливістю самодовільного розтріскування, спровокованого внутрішніми мікронапруженнями на межі розділу боридної та карбідної фаз внаслідок відмінностей коефіцієнтів термічного розширення. Очевидно, що таке пояснення протирічить даним [127].

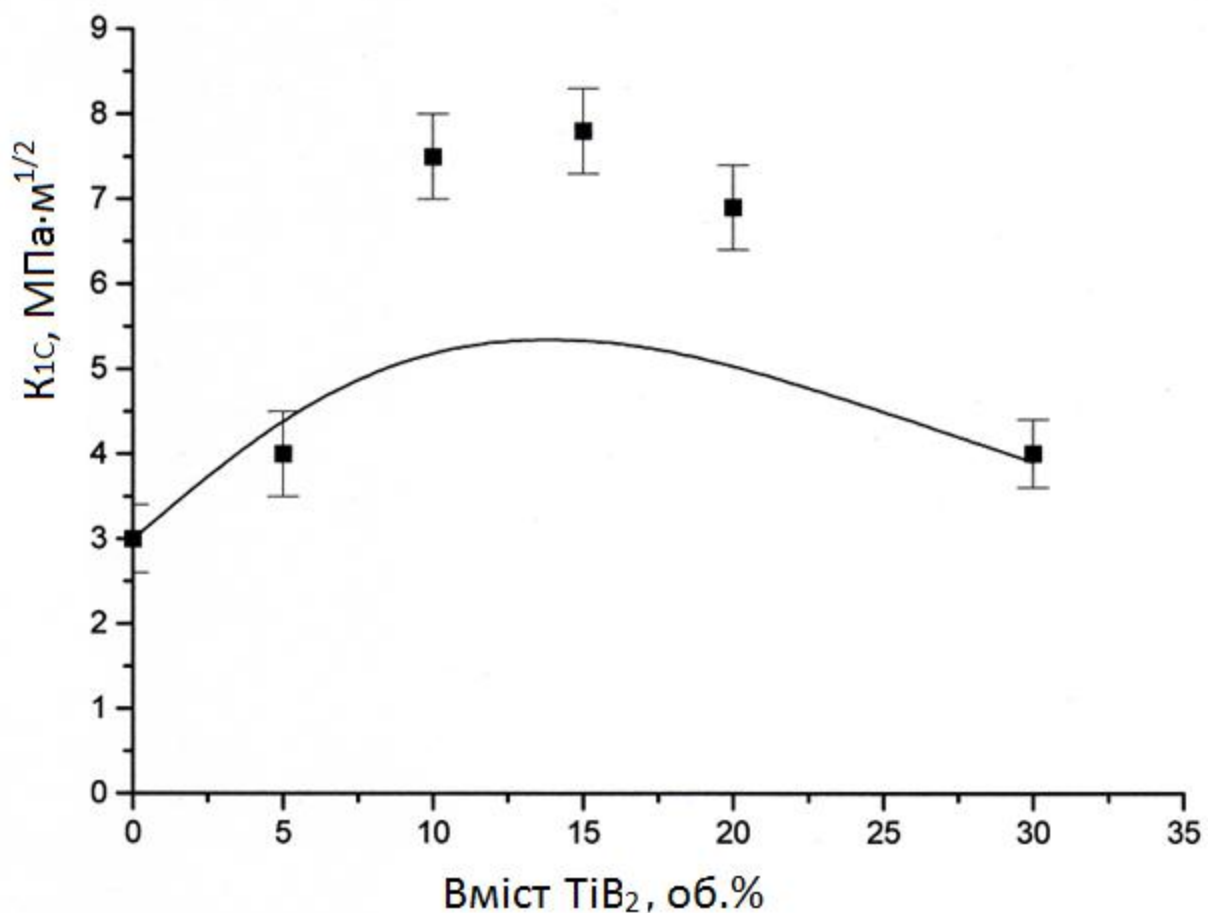


Рис. 4.8. Тріщиностійкість композиційного матеріалу SiC-TiB₂. Експериментальні результати взяті з роботи [142]. Теоретичні криві розраховані за допомогою представленої моделі [134]

Аналізуючи дані [77] за допомогою розвиненої моделі, ми використовували ті ж характеристики окремих фаз, що і в попередньому випадку, але прийняли розмір зерен карбїду кремнію вдвічі більшим за відповідну величину для дибориду титану (фактична структура композиційного матеріалу, на жаль, не була представлена авторами [130]). Порівняння теоретичних та експериментальних результатів, представлене на Рис.4.8, показує кореляцію як характеру залежності, так і положення максимуму (15% TiB_2). Відмінності в максимальному значенні тріщиностійкості можуть бути пов'язані із тим, що в моделі не врахована можливість розгалуження тріщини, яке буде ставати важливішим в разі наявності в матеріалі високого рівня мікронапружень або дрібнодисперсної структури із певною часткою слабких міжзеренних границь. Слабкий вплив високомодульної фази дибориду титану на механічні характеристики розглядуваного композиту пояснюється малими розмірами включень.

Розроблену модель було також застосовано до композиційного матеріалу системи скло – Al_2O_3 , досліджену авторами [141]. Введення в скляну матрицю оксидних частинок трьох різних діаметрів (3.5, 11 та 44 μm) позначилося на зміцненні останньої, причому величина ефекту наростала із підвищенням розміру включень. При проведенні розрахунків механічні характеристики скла ($E = 160\text{ГПа}$, $\gamma = 10\text{Дж/м}^2$) були взяті з [141], а оксиду алюмінію ($E = 380\text{ГПа}$, $K_{1C} = 4\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) – з [35]. Виходячи з особливостей виготовлення композиційного матеріалу очевидно, що скло формує «ідеальну» матрицю, повністю запобігаючи контактіві між включеннями. Отже, площа контакту S_{22} з (4.11) та (4.13) вважалася рівною нулеві. Як можна бачити з Рис.4.9, теоретичні розрахунки як на якісному, так і на кількісному рівнях відображають експериментальні залежності, отже ефект, пов'язаний із затримкою фронту тріщини на включеннях Al_2O_3 відіграє ключову роль в зміцненні скла.

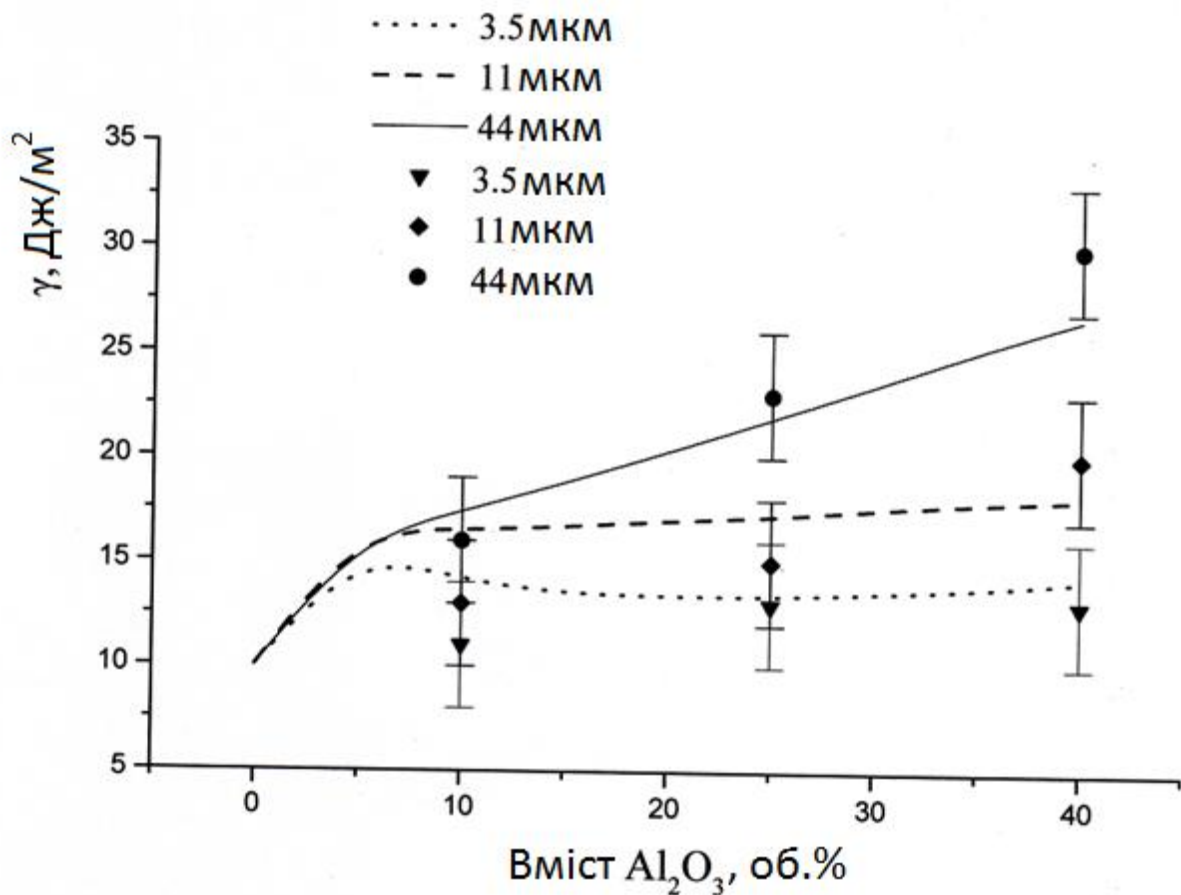


Рис. 4.9. Енергія руйнування системи скло – Al_2O_3 . Експериментальні дані [141] в порівнянні із теоретичними

Слід зазначити, що найбільший внесок в енергію руйнування матеріалу вносять високомодульні включення із розміром 44μм.

Аналіз літературних даних, присвячених композиційним матеріалам, може створити враження, що додавання другої фази в будь якому разі покращує енергію руйнування матеріалу. Для перевірки важливості правильного співвідношення між розмірами зерен матриці та включення нами було створено матеріал системи $TiC-W_2B_5$. Оскільки модуль Юнга карбиду титану (500ГПа) є в 1.5 рази нижчим за відповідну характеристику бориду вольфраму (770ГПа), випадок є аналогічним до всіх вище розглянутих. Однак, всупереч висновкам моделі щодо співвідношення між розмірами зерен матриці та високомодульних включень, ми обрали зерна TiC розміром 14μм, а зерна W_2B_5 – 3μм [143]. Кореляція експериментальних

даних із теоретичними розрахунками (Рис.4.10) підтверджує, що високомодульні включення повинні бути більшими за зерна матриці для ефективного покращення механічних характеристик.

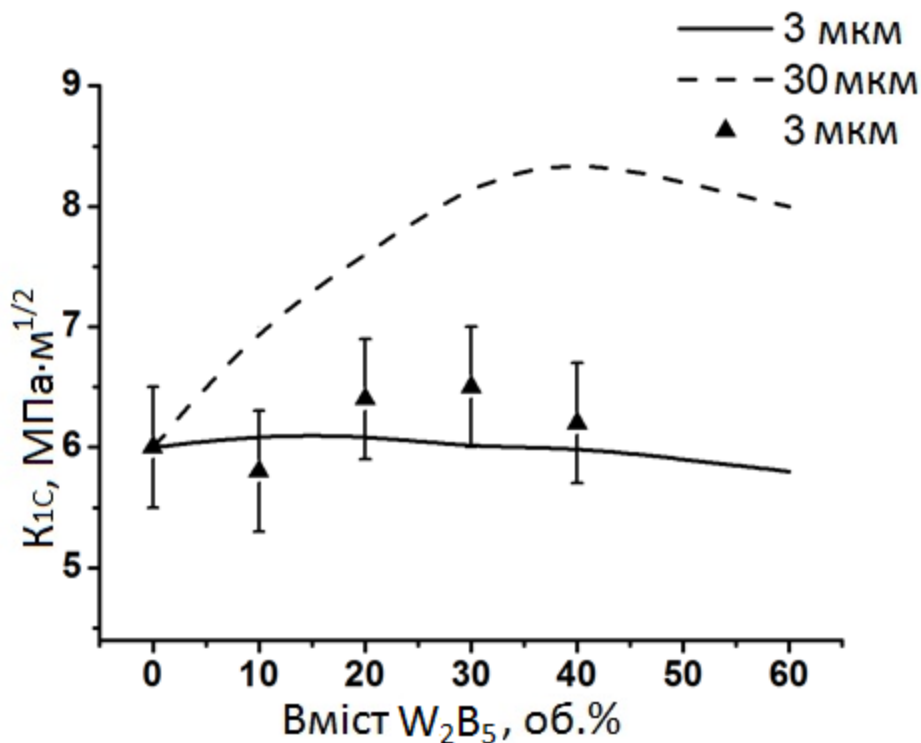


Рис. 4.10. Тріщиностійкість системи TiC-W₂B₅: розрахунки проведені для двох розмірів зерен W₂B₅: 3μм (суцільна лінія) та 30μм (пунктирна) в порівнянні із експериментальними результатами [143]. Зерна TiC в усіх випадках 14μм

Таким чином, сукупність експериментальних даних та теоретичних розрахунків тріщиностійкості та енергії руйнування крихких композиційних матеріалів систем Si₃N₄-SiC, SiC-TiB₂, скло-Al₂O₃, Al₂O₃-TiB₂ та TiC-W₂B₅ показує, що високомодульні включення можуть істотно підвищити механічні характеристики крихкої матриці за рахунок затримки фронту тріщини на межі розділу матриця – включення. Вплив вказаного ефекту на тріщиностійкість та енергію руйнування матеріалу підвищується пропорційно до відношення модулів пружності включень та матриці та стає найбільш вагомим у випадку використання великих (більше 30μм) зерен високомодульної фази. Збільшення тріщиностійкості при зростанні частки

стопорів обмежується одночасним ростом імовірності контакту включень між собою, що негативно впливає на їхню ефективність. Збереження матричності системи при високому (більше 30%) вмісті стопорів може бути досягнене у випадку рідкофазного спікання, коли температура виготовлення матеріалу перевищує температуру плавлення компонента із нижчим модулем Юнга.

4.2. Особливості механічних властивостей гетеромодульних керамічних композицій

Аналізуючи різні роботи, присвячені реакційному спіканню кераміки, можна помітити, що інколи продукти використуваних реакцій (такі як графіт або графітоподібний нітрид бору) мають механічні характеристики суттєво нижчі, ніж матриця. Такий тип матеріалів відомий як «гетеромодульні кераміки». Модуль Юнга та твердість «м'яких» включень є настільки низькими, що під навантаженням вони поведуть себе практично як порожнини. Тож цілком логічно очікувати зменшення матеріалу в разі збільшення вмісту м'якої фази. Але, як це показано Yin et al [113] для систем $ZrB_2-SiC-TiB_2-B_4C$ та $ZrB_2-TiB_2-B_4C$, синтезованих шляхом гарячого пресування з *in situ* реакціями між карбідами бору та титану, що призводили до виникнення дибориду титану та виділення вуглецю, підвищення вмісту графіту до 4.5% спричинювало підвищення тріщиностійкості з 3 до $6.5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Автори пояснювали цей факт з точки зору покращення ущільнення зразків за рахунок відновлення вуглецем оксидних плівок на поверхні зерен тугоплавких фаз. Deng et al [116] спостерігав схожий ефект в системі $B_4C-(W,Ti)C$. Однак, Yuhua et al [114] показав, що характеристики карбіду бору можуть бути покращені за рахунок введення 15% м'якого нітриду бору, що вже не може бути наслідком відновлення оксидних плівок.

Добре відомо, що збільшення поруватості в більшості випадків призводить до швидкого зменшення міцності. Наприклад, J. Bris із

співавторами [144] показав це для сталей, в той час як Samborski та Sadowski [145] спостерігали аналогічне явище, досліджуючи оксиди алюмінію та магнію. Li та Aubertin [146] одержали подібні результати для широкого класу неметалічних матеріалів. Однак, існують інші роботи, автори яких стверджують, що в деяких випадках поруватість може мати дуже слабкий [147], [148], або навіть позитивний [147], [54] вплив на тріщиностійкість та енергію руйнування. Rice [147] представив результати щодо підвищення тріщиностійкості оксиду алюмінію при невеликому (до 15 об. %) вмісті одномікронних порожнин та аналогічні дані для MgO. Гнесін [54] також відмічав можливість збільшення тріщиностійкості оксиду алюмінію вразі наявності малих порожнин всередині зерен матриці.

Отже, даний підрозділ присвячений дослідженню особливостей впливу пор та низькомодульних включень на механічні властивості тугоплавких матриць.

Залежності твердості гетеромодульних керамік від вмісту м'якої фази, представлені на Рис.4.11, завжди є спадними для будь яких матриць, низькомодульних включень та структури матеріалу. Нахил здається більш пологим для нанокмпозитів, але на сьогоднішній день експериментальних даних замало для того, щоб підтвердити або спростувати існування такої тенденції для різних керамічних систем. Подібну ситуацію можна спостерігати і для модуля пружності. Взагалі, слід зазначити, що поведінка обох характеристик є повністю передбачуваною з огляду на відповідні властивості графіту та графітоподібного нітриду бору, які є більш як на порядок нижчими за характеристики високомодульних матриць. Як вже відмічалось, відмінність між властивостями керамічної основи даних матеріалів та м'яких включень є настільки різною, що останні можуть взагалі розглядатися як порожнини, тож їхній вплив має виявитися подібним до впливу поруватості.

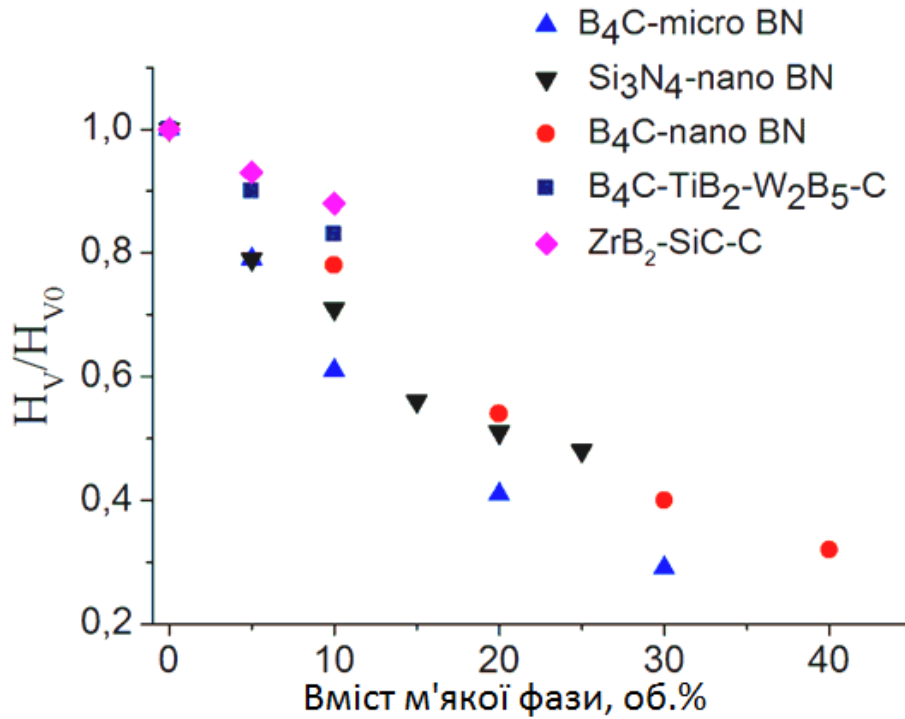


Рис. 4.11. Мікротвердість композиційних матеріалів B₄C-мікро BN [149], Si₃N₄-нано BN [150], B₄C-нано BN [151], B₄C-TiB₂-W₂B₅-C [152] та ZrB₂-SiC-C [153]

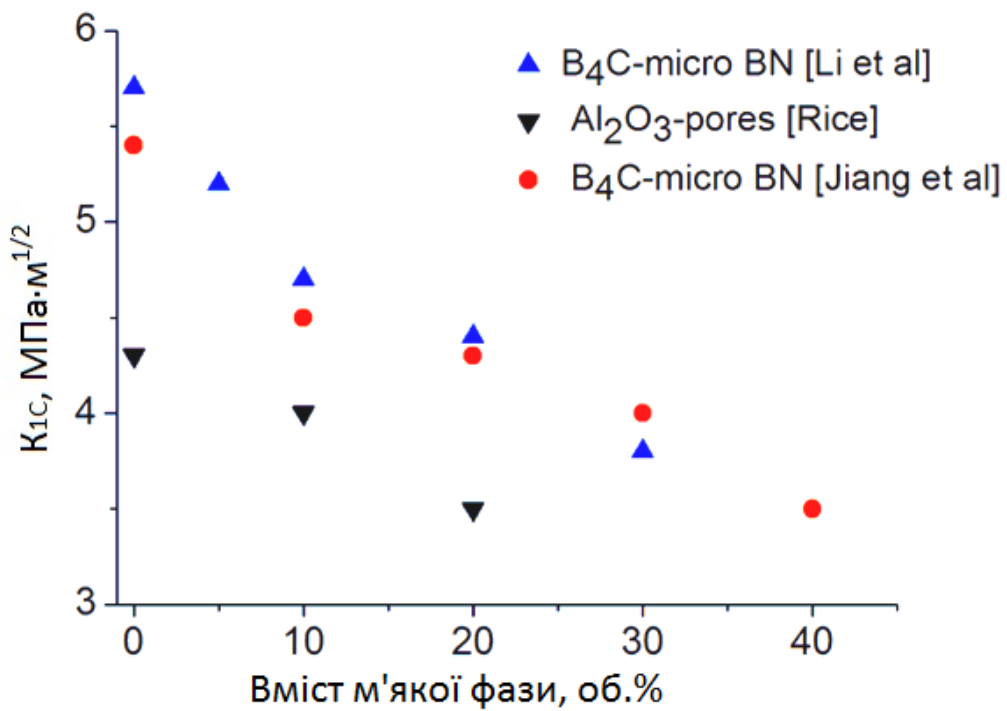


Рис. 4.12. Трщиностійкість композитів B₄C-мікроBN [149], [151] та поруватого Al₂O₃ [147]

З цієї точки зору будь які механічні характеристики керамічного матеріалу будуть погіршуватися при підвищенні вмісту низькомодульної фази. Існує багато систем, чий міцність та тріщиностійкість дійсно монотонно зменшуються (Див. Рис.4.12, 4.13).

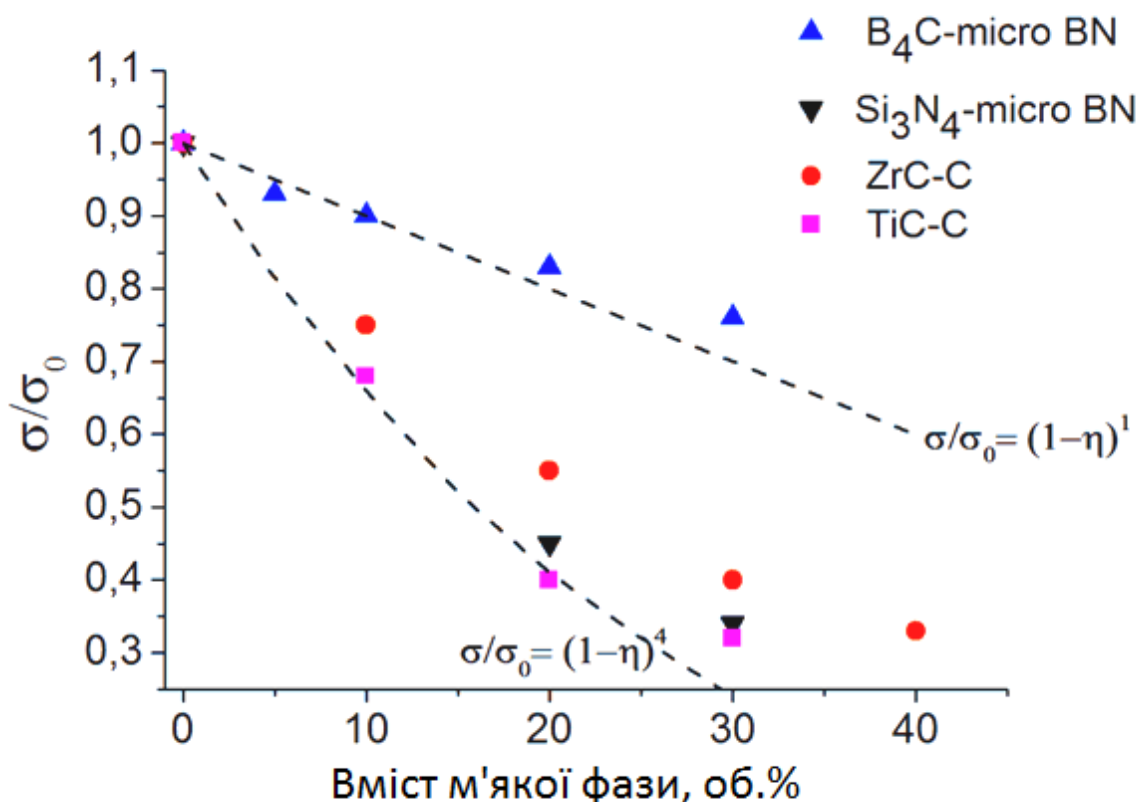


Рис. 4.13. Залежність міцності B₄C-мікроBN [149], Si₃N₄-мікроBN [154], ZrC-C та TiC-C [155] від вмісту м'якої фази

Слід зазначити, що нахили залежностей тріщиностійкість – поруватість та тріщиностійкість – низькомодульна домішка (Див. Рис.4.12) однакові в межах похибки. Відповідні результати для міцності (Рис.4.13), можуть бути описані відомим рівнянням Бальшина для поруватих матеріалів (Див. 1.5) із показником степені між 1 та 4. Однак, на відміну від твердості та модуля Юнга, існує багато експериментів, що ілюструють неоднозначний вплив м'яких включень (чи навіть пор) на міцність та тріщиностійкість керамічних матеріалів.

Всі експериментальні залежності тріщиностійкості та міцності керамік від вмісту низькомодульних включень, представлені на Рис.4.14 та 4.15, є екстремальними із максимумами між 5 та 15 об.% м'якої фази.

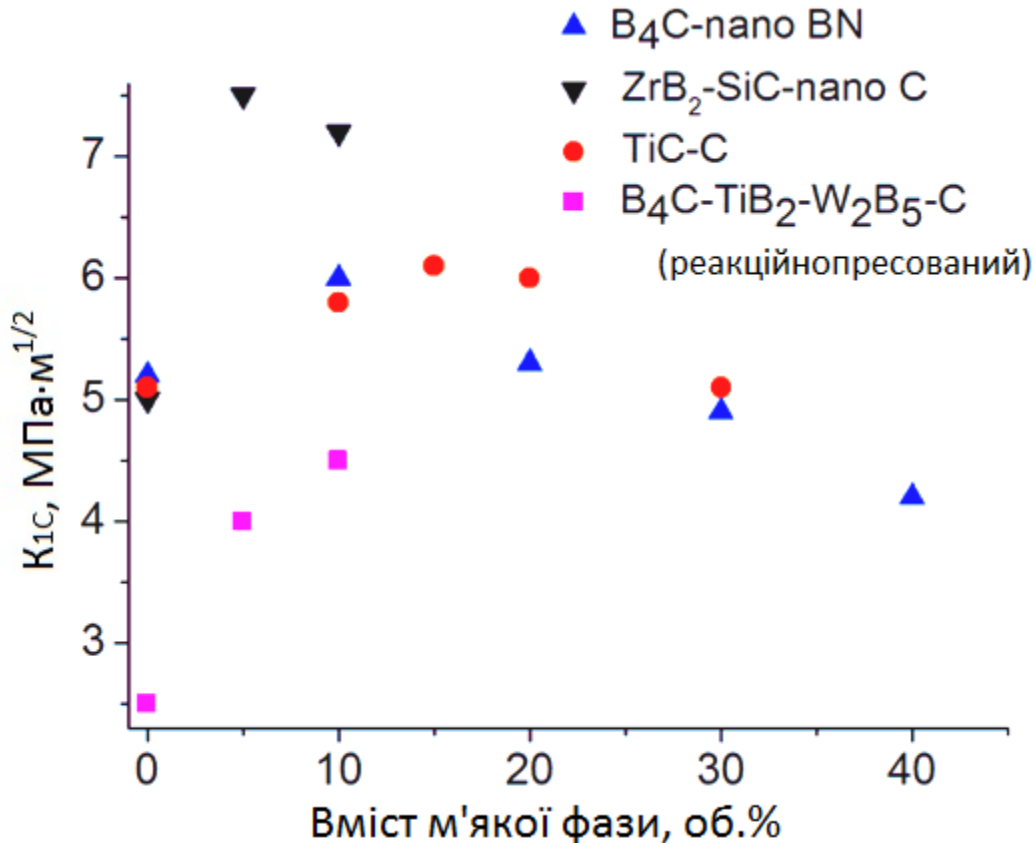


Рис. 4.14. Залежності тріщиностійкості від вмісту низькомодульної фази для керамічних матеріалів B₄C-BN [151], ZrB₂-SiC-C [153], TiC-C [155] та B₄C-TiB₂-W₂B₅-C [152]

Аналіз Рис.4.12 – 4.15 дозволяє зрозуміти декілька цікавих фактів, пов'язаних із механічними характеристиками гетеромодульних керамічних матеріалів: (1) ні матеріал матриці ані матеріал включення не може визначити поведінку тріщиностійкості та міцності композиту (наприклад, характеристики як карбиду бору, так і нітриду кремнію можуть або монотонно спадати, або мати максимум при підвищенні вмісту h-BN); (2) обидві механічні характеристики можуть майже подвоїтися при певному вмісті м'якої фази; (3) нанорозмірні низькомодульні включення, або ті, що з'явилися в результаті in-situ реакцій мають найвищі шанси зміцнити

матрицю, в той час як мікро-розмірні включення одержані традиційними способами майже напевно послаблюють її.

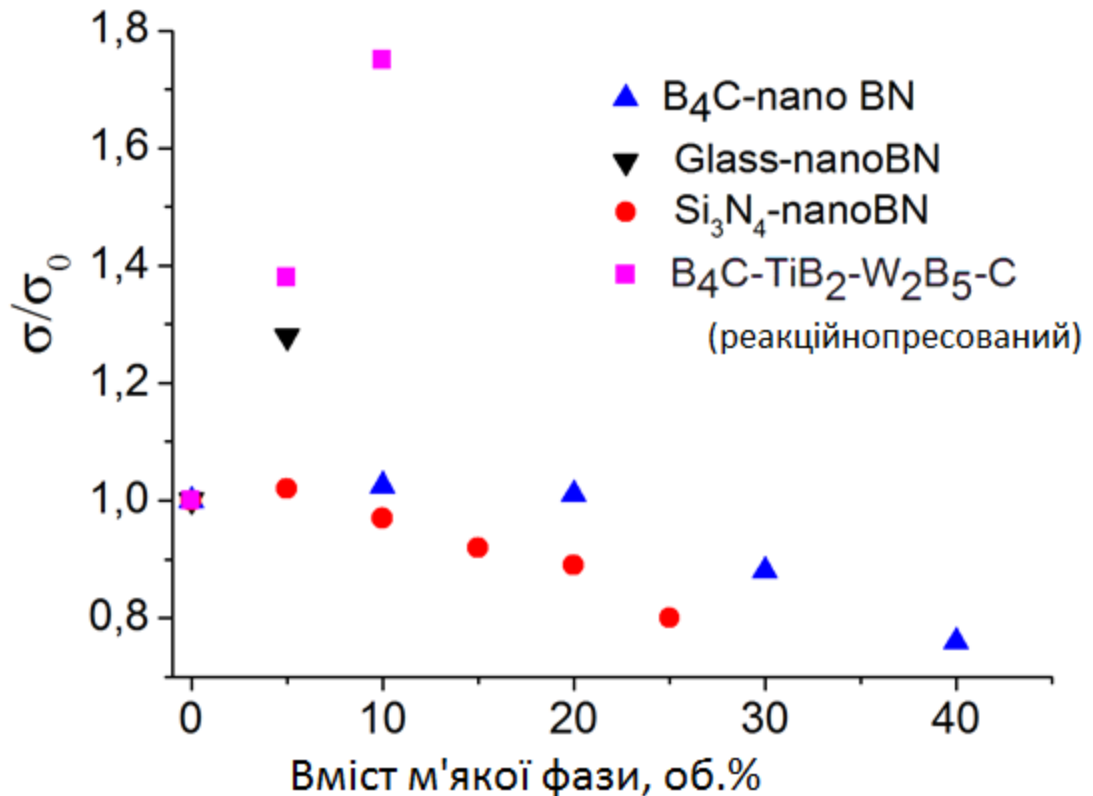


Рис. 4.15. Залежності міцності від вмісту низькомодульної фази для B₄C-нано BN [151], glass-нано BN [156], Si₃N₄-нано BN [150], B₄C-TiB₂-W₂B₅-C [152]

Щоб перевірити висновок щодо переваг реакційного пресування гетеромодульних керамічних матеріалів, ми провели власне експериментальне дослідження, результати якого представлені в наступному підрозділі.

4.3. Вплив *in situ* реакцій на структуру та механічні характеристики гетеромодульних матеріалів системи TiB₂-SiC-C [157], [158]

Ми одержали гетеромодульну кераміку зазначеної системи із різним вмістом графіту, використавши два різні способи виготовлення: реакційний

синтез вихідної суміші TiC-B₄C-Si та традиційне гаряче пресування шихти TiB₂-SiC-C.

В якості вихідних компонентів були використані порошки TiB₂ (3 – 5μм), TiC (4 – 6μм), Si (2μм), B₄C (3 – 5μм) та SiC (3 – 5μм). Шихти були приготовлені шляхом розмелювання в кульовому млині протягом 24 годин. Розмелені порошки мали розмір зерна 1 – 3μм. Всі зразки мали форму паралелепіпедів 5x5x50мм та були спечені в графітових пресформах при температурі 2150°C, тискові 30МПа протягом 10 хвилин без спеціальної захисної атмосфери (Див. Підрозділ 3.1).

Густина отриманих матеріалів була виміряна методом гідростатичного зважування та в межах похибки співпадала із теоретично розрахованою для всіх зразків. Фазовий склад виготовлених матеріалів був досліджений методом рентгенівського фазового аналізу (Див. Підрозділ 3.4). Мікротвердість та тріщиностійкість композитів визначали методом ідентування за допомогою піраміди Вікерса із навантаженням 100г та 13кг відповідно (Підрозділи 3.2 та 3.3). Міцність було визначено методом чотирьохточкового згину (Підрозділ 3.10).

Перший етап роботи полягав в реакційному гарячому пресуванні зразків складу SiC-TiB₂-C згідно з наступним рівнянням реакції:



де $x = 2.5; 2; 1.5; 1$ та 0.5 . Рентгенівський аналіз одержаних зразків показав наявність дибориду титану, карбїду кремнію та графіту, отже реакція (4.25) була повністю завершена протягом ущільнення. Кінцевий склад матеріалів надано в Табл.4.1.

Таблиця 4.1. Склад реакційнопресованих зразків

№ зразка	Початковий склад, мас.%			Кінцевий склад, об.%		
	TiC	B ₄ C	Si	TiB ₂	SiC	C
4.1	30	28	42	49	46	5

4.2	36	33	31	51	42	7
4.3	39	36	25	55	30	15
4.4	43	39	18	59	22	19
4.5	47	44	9	63	12	25

Оптична мікроскопія полірованих поверхонь зразків (Див. Рис.4.16) показала, що структура реакційно-синтезованих матеріалів істотно залежить від вмісту вуглецю та змінюється від каркасної (зразок 4.1, Рис. 4.16а) до матричної (із включеннями карбиду кремнію в дибориді титану, Рис.4.16б), що здебільшого відображає відношення TiB_2 до SiC . Однак, істотне зменшення середнього розміру зерен (з 10 до 3 μ м) має бути пов'язаним із виникненням включень графіту, які перешкоджають рекристалізації тугоплавких фаз.

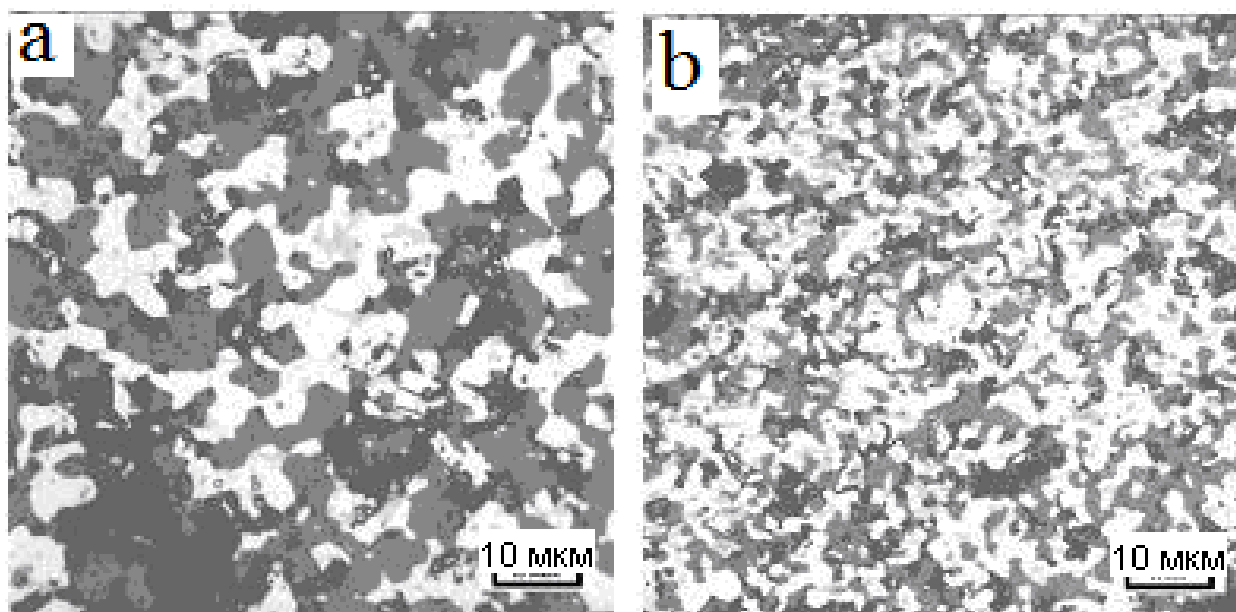


Рис. 4.16. Оптична мікроскопія полірованих поверхонь зразків 4.1 (а) та 4.3 (б)

Аналіз поверхні руйнування зразка 4.5 за допомогою скануючої електронної мікроскопії (Рис. 4.17) показав, що зерна дибориду титану із

середнім розміром 2μм мають тонкі графітові пластівці вздовж границь, в той час як зерна карбиду кремнію за розміром не перевищують 200нм.

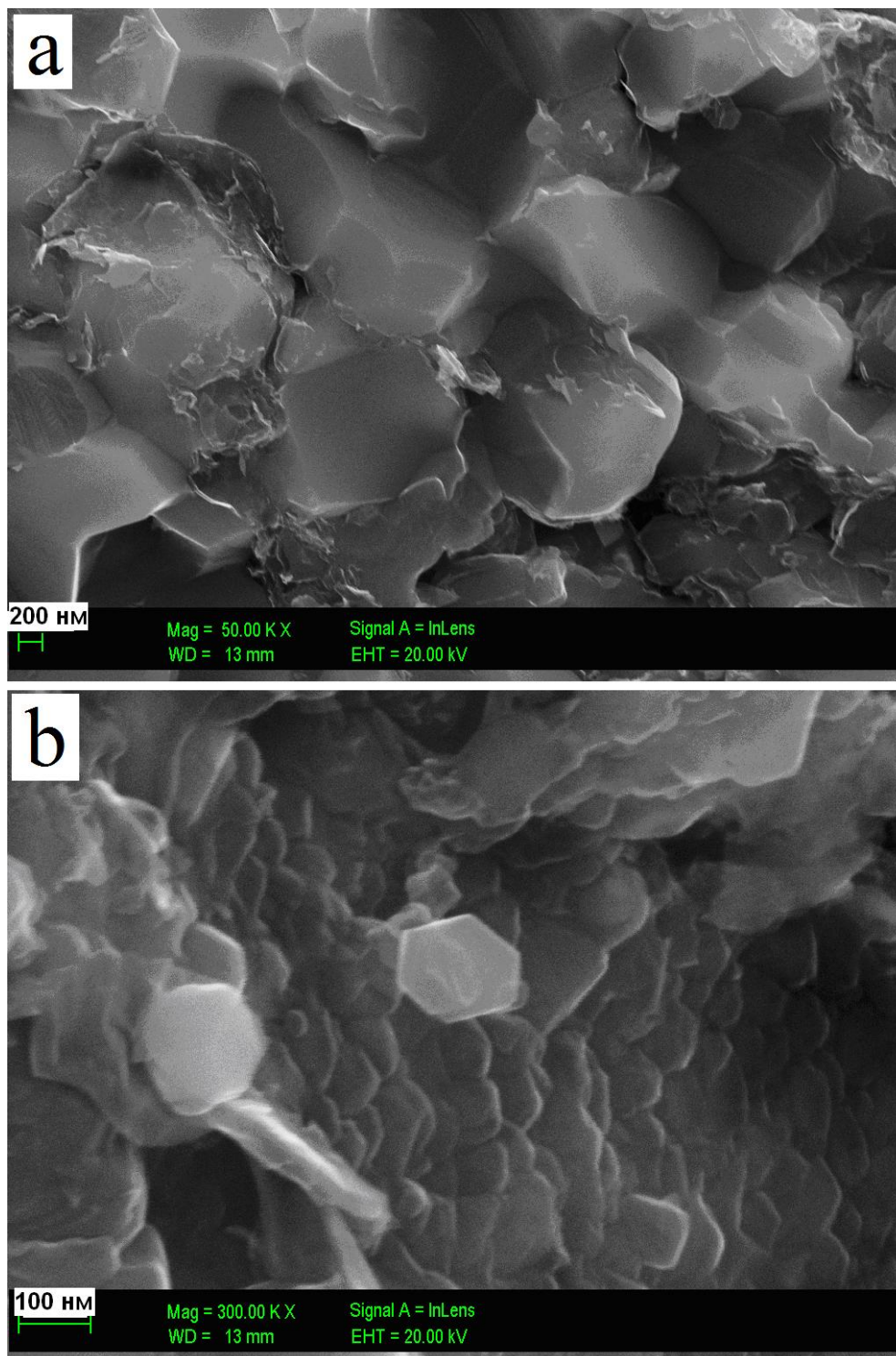


Рис. 4.17. Електронна мікроскопія зразка 4.5: а) TiB_2 , б) SiC

Друга стадія наших досліджень була присвячена порівнянню реакційносинтезованих матеріалів із традиційними. Отже, ми виготовили

зразки із стартовим (так само, як і кінцевим) складом (Див. Табл.4.2), ідентичним до представленого в Табл.4.1.

Як можна бачити на Рис.4.18, середній розмір зерна одержаних матеріалів не зменшується при підвищенні вмісту вуглецю. Єдина зміна структури, яку можна чітко відмітити – збільшення частки чорних ділянок, що корелює із вмістом графіту.

Таблиця 4.2. Склад традиційно (безреакційно) синтезованих зразків

№ зразка	Склад, мас.%		
	TiB ₂	SiC	C (сажа)
4.1'	56.7	40.8	2.4
4.2'	60.2	34.6	5.2
4.3'	64.1	27.6	8.3
4.4'	68.5	19.7	11.8
4.5'	73.5	10.6	15.9

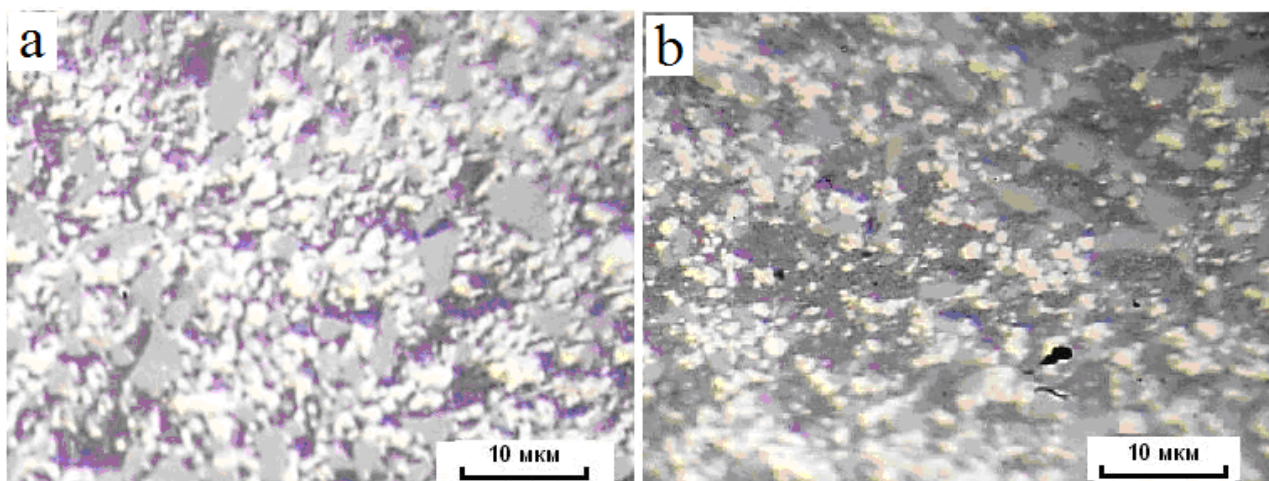


Рис. 4.18. Оптична мікроскопія полірованих поверхонь зразків 4.1' (а) та 4.3' (б)

Механічні характеристики виготовлених керамік (Див. Рис.4.19, 4.20) відображають структурні відмінності між реакційно- та безреакційнопресованими зразками. Як можна було очікувати, як

тріщиностійкість, так і міцність традиційно пресованих матеріалів майже монотонно знижується, проте реакційнопресовані композити показують найкращі характеристики при 10 – 15об.% надлишкового (вільного) вуглецю.

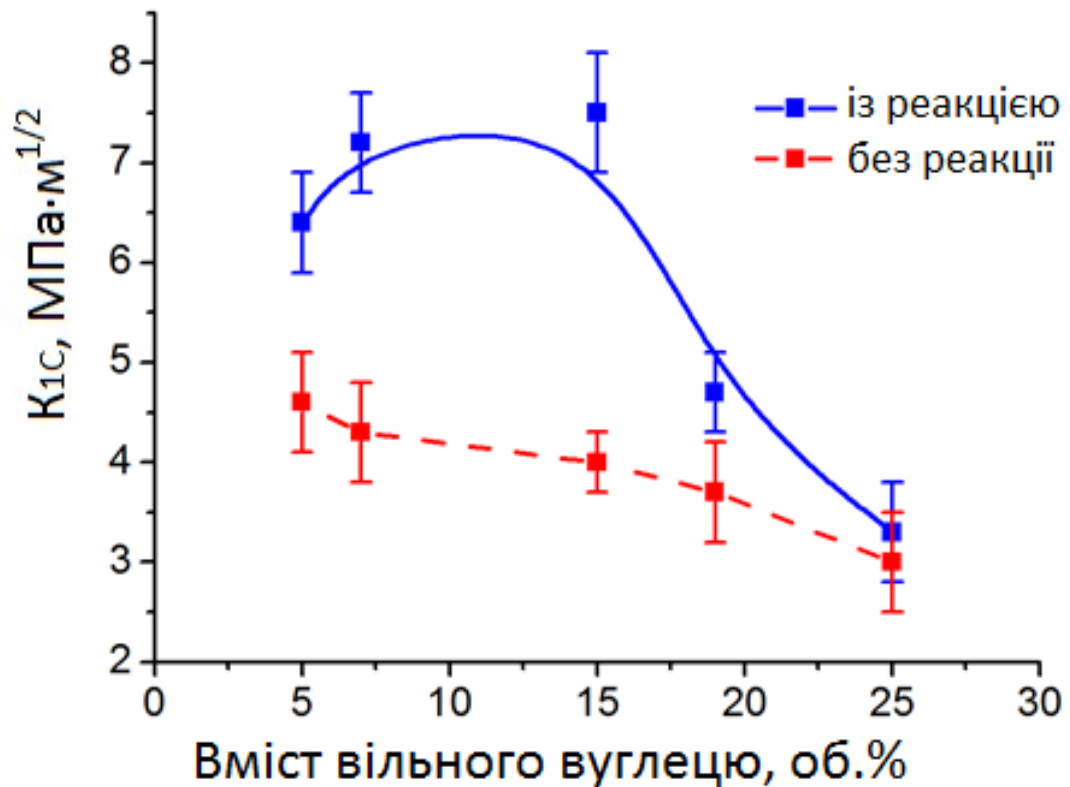


Рис. 4.19. Залежність тріщиностійкості від вмісту графіту для керамік системи $\text{TiB}_2\text{-SiC-C}$, виготовлених різними способами

Таким чином, представлені експерименти підтверджують, що вплив м'якої фази на міцність та тріщиностійкість керамічних матеріалів залежить від способу виготовлення, вказуючи на додаткові переваги реакційного синтезу.

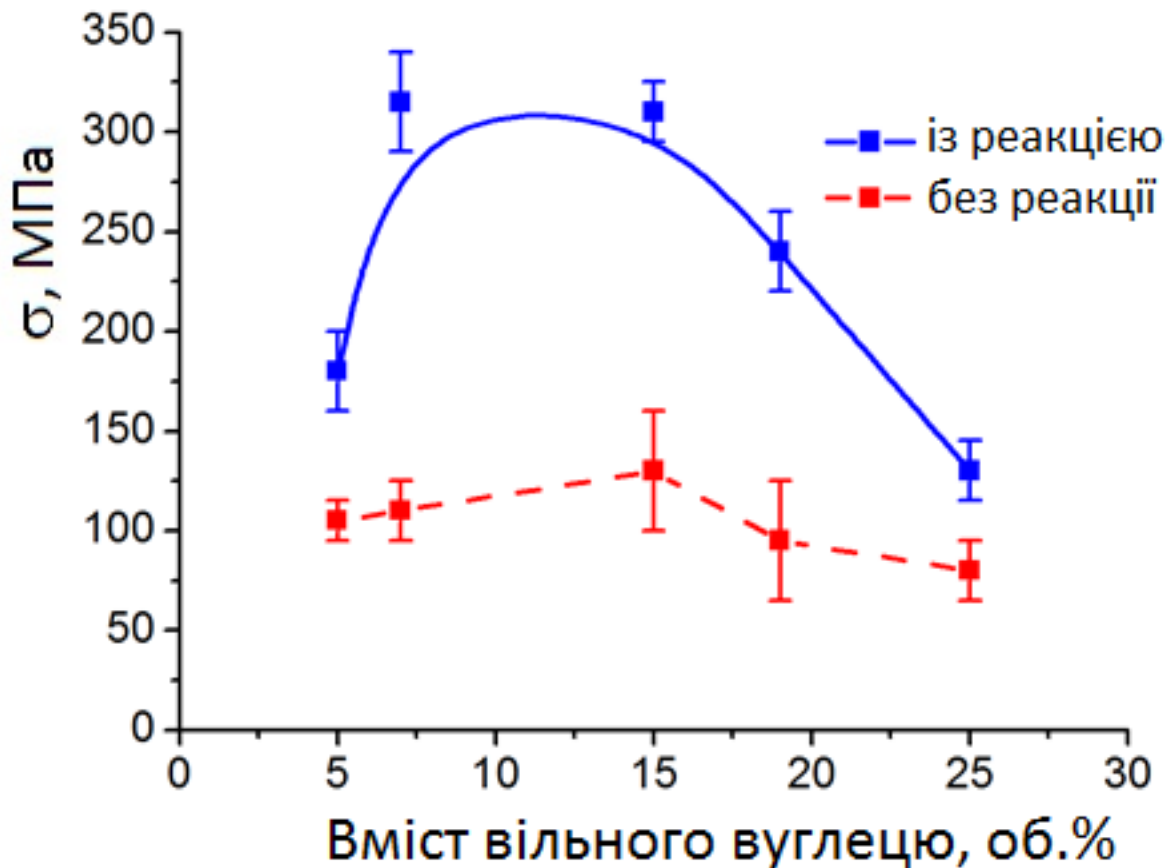


Рис. 4.20. Залежність міцності від вмісту графіту для керамік системи $TiB_2-SiC-C$, виготовлених різними способами

Якими б інтригуючими не були факти покращення надтвердих матеріалів за рахунок додавання м'якої фази, питання їх ґрунтовного пояснення залишається важливою задачею дослідження гетеромодульних керамік. Відсутність такого пояснення в деяких випадках може спричинювати навіть замовчування самого факту синтезу гетеромодульного матеріалу чи до інтерпретації експериментальних даних без урахування такої природи композиту. Наприклад, Yin et al [113] спостерігали істотне покращення матеріалів $ZrB_2-SiC-TiB_2-B_4C$ після додавання 4.5% вуглецю шляхом in-situ реакції між карбідами титану та бору, але пояснювали підвищення тріщиностійкості залишковими мікронапруженнями. Deng et al [152] одержали серію композитів, основаних на $B_4C-W_2B_5-TiB_2$ шляхом

реакційного гарячого пресування вихідних сумішей складу $V_4C-(W,Ti)C$. Враховуючи склад реагентів, реакція між відповідними карбідами мала призвести до виникнення вільного вуглецю із вмістом до 12об.%, але автори взагалі цього не відзначили.

Аналіз літературних даних дозволяє помітити, що деякі дослідники розглядають вплив м'яких включень в термінах звичайної взаємодії включень другої фази із тріщиною і в багатьох роботах можна бачити такі пояснення підвищення міцності та тріщиностійкості, як «місткування тріщини, відхилення тріщини та витягування частинок» - тобто, посилення на три основні групи механізмів, наданих на початку даного розділу. Не кажучи нічого про валідність таких пояснень в тих чи інших конкретних випадках, зазначимо, що тут зовсім не береться до уваги основна особливість м'яких включень – а саме їхня «м'якість».

Однак, існує декілька важливих експериментальних фактів щодо поведінки тріщини біля низькомодульної ділянки. Так Guo et al [153], спостерігаючи подвоєння тріщиностійкості кераміки на основі ZrB_2-SiC після додавання 5об.% нановключень графіту, вказували, що ефект спричинений розгалуженням тріщин на послаблених міжзеренних границях. Представлені зображення полірованих поверхонь зразків дійсно доводили істотне розгалуження тріщин від індентора. Квазі-пластична поведінка гетеромодульних керамік помічена авторами [154], [21] , [159]. Hasselman et al [160] та Shabalin et al [155] стверджували, що причиною квазі-пластичності, так само, як і підвищення тріщиностійкості є затуплення тріщин в низькомодульному включенні.

Отже, виходячи з вищенаведених літературних даних можна зробити наступні висновки щодо впливу м'яких включень на характеристики кераміки:

(1) М'які включення мають неоднозначний вплив на міцність та тріщиностійкість крихкої матриці, зменшуючи її несучий переріз, але розгалужуючи та затуплюючи тріщини;

(2) На сьогоднішній день бракує ґрунтового підходу до розрахунку міцності та тріщиностійкості гетеромодульних матеріалів в залежності від геометричних та механічних характеристик окремих компонентів, але експериментальні дані вказують, що всі переваги композитів цього класу можуть бути використані у випадку субмікронних м'яких включень рівномірно розподілених всередині твердої матриці.

Теоретичний аналіз взаємодії фронту тріщини із порожниною було проведено Broek [161], який розглядав можливість уловлювання тріщини округлим отвором в металічній пластині та представив відповідне експериментальне дослідження для алюмінієвого сплаву. Було показано, що всі переваги затуплення фронту тріщини були перекриті недоліками, пов'язаними із послабленням матеріалу та збільшенням довжини тріщини при проростанні в порожнину. Однак, алюміній є пластичним матеріалом, тож ситуація в кераміці може бути зовсім іншою.

В одній з ранніх робіт [135] було досліджено тріщиностійкість поруватої кераміки та показано, що сферичні пори можуть зміцнювати крихку матрицю шляхом затуплення вершини тріщини. На жаль, автори не прийняли до уваги можливості зміни форми фронту тріщини (останнє було показано в [129]). Yoshida із співавторами [135] визначали енергію руйнування поруватого оксиду алюмінію, спираючись на розгалуження тріщини та експериментально показали позитивний вплив порожнин. Слід зазначити, що розроблена модель може бути придатною лише для високопоруватих (> 35%) матеріалів, механічні характеристики яких і не мали бути вищими, ніж у матриці.

Зрештою, незважаючи на те, що на сьогодні існує певне теоретичне та практичне розуміння впливу поруватості на тріщиностійкість керамік [148], [161] та [135], не існує загального пояснення всіх (часто протирічливих) експериментальних результатів [147], [145]. Отже, коректний опис взаємодії тріщини із порожнинами в крихкому матеріалі залишається невирішеною проблемою.

4.4. Моделювання впливу м'яких включень на енергію руйнування та тріщиностійкість керамічних матеріалів [162]

Для з'ясування механізмів зміцнення керамічного матеріалу шляхом додавання низькомодульних кластерів та прогнозування оптимальної структури гетеромодульних композитів була розроблена модель для розрахунку тріщиностійкості та енергії руйнування поруватого матеріалу. Слід зазначити, що, оскільки м'яке включення не є міцним саме по собі, то затримка тріщини, як і у випадку високомодульних стопорів, відбуватиметься на межі розділу між включенням та матрицею, отже, вплив відповідних ефектів також може бути оціненим із урахуванням можливості вигинання фронту тріщини між місцями затримки. Таким чином, запропонована модель є частковим випадком розрахунків, наданих в підрозділі 4.1. Для зручності ми повторимо тут основні положення цієї моделі.

Отже, розглянемо навантажену тріщину в крихкому матеріалі із коефіцієнтом інтенсивності напружень K_1 . Вираз для лінійного натягу може бути отриманий за допомогою інтегрування густини пружної енергії із урахуванням співвідношень Ірвіна [135] для розподілу напружень біля вістря тріщини:

$$T = \frac{1}{2E} \iint_{0, r_0}^{2\pi, D} \left(\frac{K_1}{\sqrt{2\pi r}} f(\psi) \right)^2 dV = \alpha \frac{K_1^2}{E} (D - r_0), \quad (4.26)$$

де $\alpha = 9/16$ – коефіцієнт, одержаний інтегруванням $f(\psi)$, r_0 – радіус заокруглення у вершині тріщини, розрахований як:

$$r_0 = \frac{50}{\pi} \left(\frac{K_1 c}{E} \right)^2, \quad (4.27)$$

із урахуванням того факту, що матеріал перед вістрям тріщини буде зруйновано, коли напруження в ньому досягатимуть $0.1E$ [163]. В рівняннях

(4.26) та (4.27) E та K_{1C} означають модуль Юнга та тріщиностійкість відповідно.

Критичний лінійний натяг T_{C0} можна розрахувати як

$$T_{C0} = \frac{\alpha C K_{1C}^2}{2E} = \alpha \frac{C}{2} \gamma_0. \quad (4.28)$$

$$\text{Тут } \gamma_0 = \frac{K_{1C}^2}{2E} \quad (4.29)$$

енергія руйнування матеріалу, а C – довжина тріщини.

Тепер врахуємо особливості випадку, коли тріщина рухається в матриці з включеннями. Як вже було зазначено, фронт тріщини в такій структурі вигинатиметься між стопорами доти, доки їх не буде зруйновано. Тоді робота поширення тріщини (γ) включатиме не тільки енергію руйнування матеріалу (γ_0), але й збільшення пружної енергії фронту:

$$\gamma dS = \gamma_0 dS + T_{C0} dl \Rightarrow \gamma = \gamma_0 + T_{C0} \frac{dl}{dS}, \quad (4.30)$$

Нехай тепер стопори – це сферичні порожнини із середнім радіусом R_p та вмістом η , рівномірно розміщені в керамічній матриці із енергією руйнування та модулем Юнга γ_0 та E_0 відповідно. Зменшення несучого перерізу зразка спричинює зменшення енергії руйнування:

$$\gamma_1 = \gamma_0(1-\eta). \quad (4.31)$$

Критичний лінійний натяг (4.28) змінюється подібним чином:

$$T_{C1} = \alpha C \gamma_1(1-\eta)/2. \quad (4.32)$$

З іншого боку, як показано в [140], максимальне напруження σ у вістрі тріщини із сферичною порожниною ($R_p \gg r_0$) можна записати як:

$$\sigma = 3 \frac{K_1}{\sqrt{2\pi R_p}}. \quad (4.33)$$

Отже, порожнина спричинює істотне зменшення концентрації напружень, тож лінійний натяг зменшується до

$$T_p = T \frac{9r_0}{R_p}, \quad (4.34)$$

де r_0 – радіус вістря тріщини (4.27). Враховуючи, що матеріал поза порою буде зруйновано при $\sigma = 0.1E$, вираз для критичного коефіцієнту інтенсивності напружень такої ділянки може бути отримано на основі (4.33):

$$K_{1cr} = \frac{\sqrt{2\pi R_p E}}{30}, \quad (4.35)$$

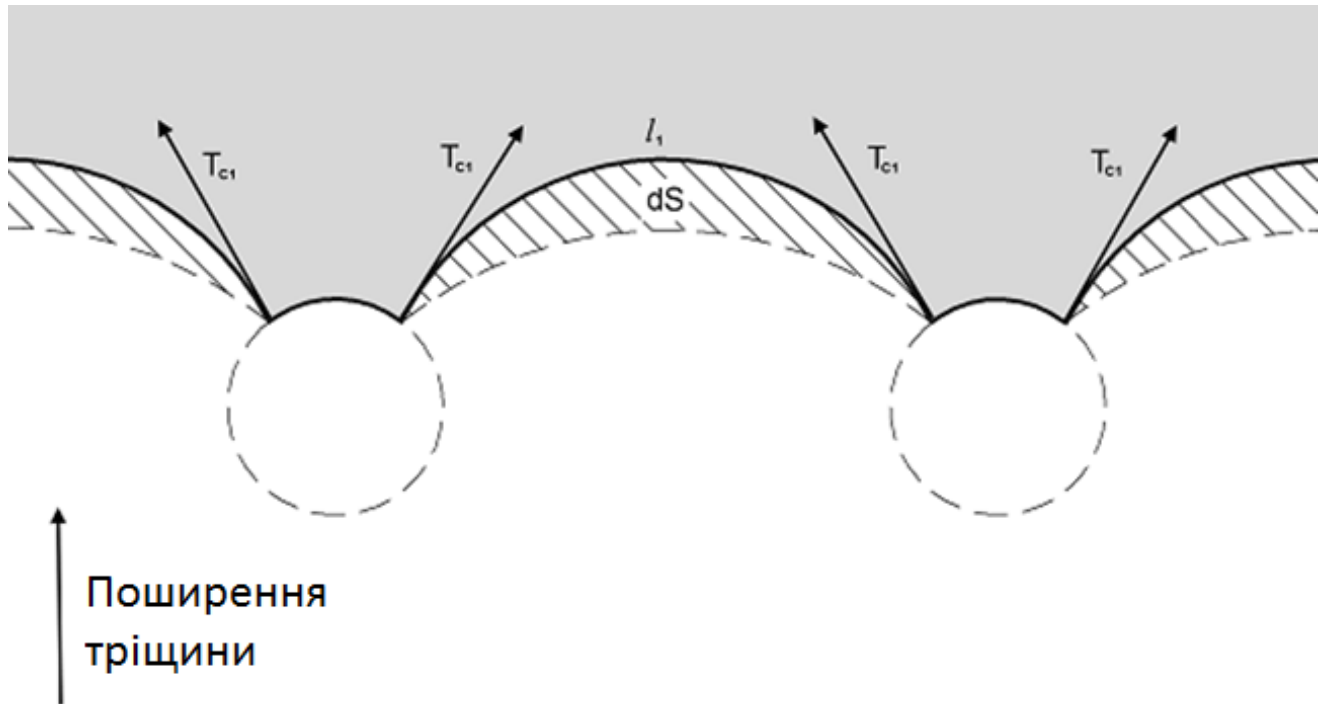


Рис. 4.21. Фронт тріщини вигинається між двома сферичними порами

та відповідна енергія руйнування (4.29) буде:

$$\gamma_p = \frac{\pi R_p E}{450}. \quad (4.36)$$

Тоді, якщо $R_p > r_0$, сферична порожнина може не тільки послаблювати матеріал, але й затримувати тріщини в ньому із ефективністю, що зростає при збільшенні радіусу порожнини. Як показано в [129], така ситуація призводить до вигинання фронту тріщини між порами (Див. Рис.4.21) та спричинює підвищення енергії руйнування матриці внаслідок його видовження

$$\frac{dl_1}{dS} = \frac{1}{R_1}. \quad (4.37)$$

Тоді енергія руйнування матриці становитиме

$$\gamma_m = \gamma_1 + \frac{1}{R_1} T_{C1} = \gamma_0 \left(1 + \frac{\alpha C (1 - \eta)}{2R_1} \right) (1 - \eta). \quad (4.38)$$

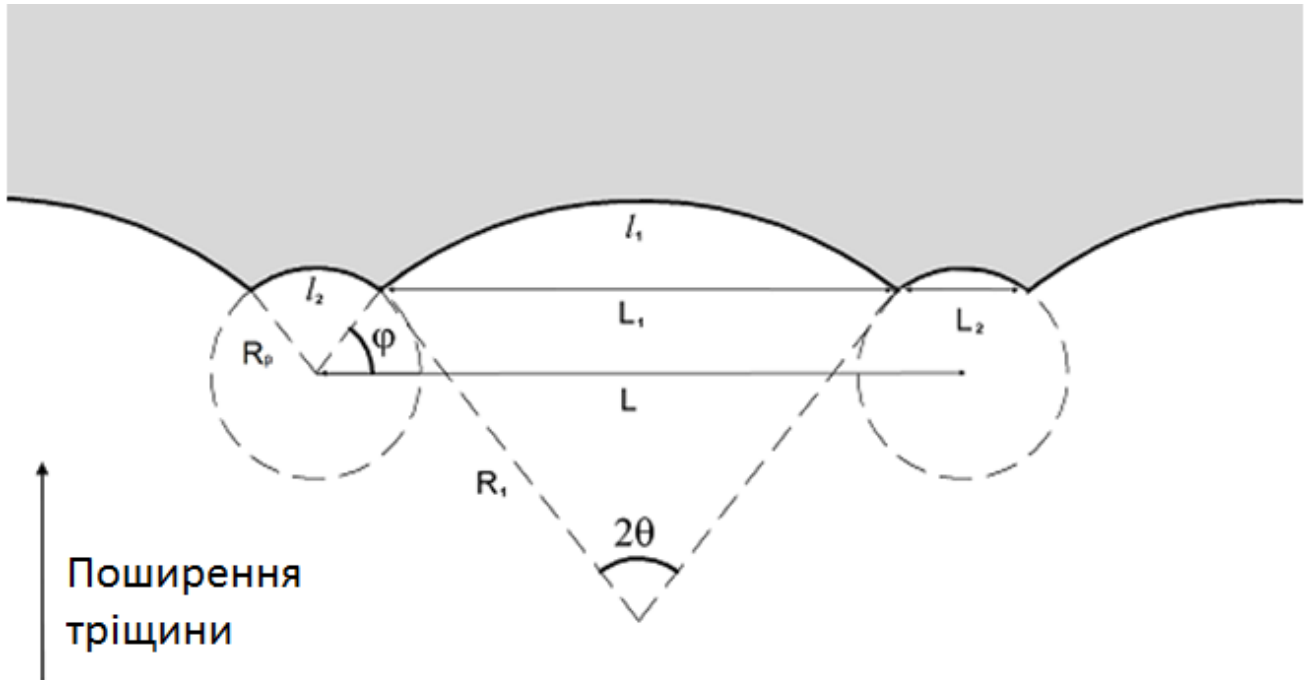


Рис. 4.22. Геометричні характеристики фронту тріщини

Тут R_1 – кривизна фронту тріщини (Див. Рис.4.22), що може бути обчислена як

$$R_1 = \frac{L_1}{2\sin(\theta)} = \frac{L - 2R_p \cos(\varphi)}{2\sin(\theta)}, \quad (4.39)$$

$$L_1 = L - L_2, \quad (4.40)$$

$$L_2 = 2R_p \cos(\varphi), \quad (4.41)$$

$$L = \sqrt[3]{\frac{4\pi R_p^3}{3\eta}}, \quad (4.42)$$

де L – середня відстань між порами. Швидкий аналіз (4.38) показує, що енергія руйнування матриці тріщиною із прямим фронтом ($\varphi = \theta = 0$; $R_1 \rightarrow \infty$) вироджується до γ_1 (4.31) та починає істотно зростати, коли радіус кривизни R_1 стає порівняним із довжиною тріщини C .

Тож зараз ми маємо вирази для обчислення ефективної енергії руйнування «пори» (4.36) та матриці (4.38), основані на характеристиках матриці та пор, а також на параметрах вигинання фронту (φ та θ). Останні будуть змінюватися, досягаючи критичних значень φ_c та θ_c , коли матеріал поза порожнинами буде в решті решт зруйновано.

Щоб знайти критичні параметри кривизни фронту, нам слід врахувати, що його вигинання призводить до перерозподілу напружень між вгнутою та опуклою ділянками (l_1 та l_2 , Рис. 4.22). Для поширення тріщини на внутрішній ділянці, там має бути накопичено критичний лінійний натяг T_{C1} (4.32). Одиницями лінійного натягу є Ньютони, тож природньо припустити, що взаємодія між вгнутою та опуклою ділянками має силовий характер. Схожий підхід до вигинання дислокацій було запропоновано в [164]. Отже, враховуючи (4.34), вираз для лінійного натягу (T_2) на ділянці l_2 (Рис. 4.22) виглядатиме:

$$T_2 = 9T_{C1}(1+2\sin\theta)r_0/R_p. \quad (4.43)$$

В принципі, тріщина може рости шляхом, вказаним на Рис.4.21 до тих пір, поки T_2 не досягне величини T_{C1} , достатньої для руйнування матеріалу поза порожниною. Але, подібне вигинання фронту призводить до зменшення R_1 (4.39), отже спричинює підвищення ефективної енергії руйнування матриці (4.38) та за певних значень R_1 ситуація, представлена на Рис. 4.21 перестане являти найбільш енергоефективний шлях поширення тріщини. В цьому випадку, вгнута (l_1) ділянка фронту починає рухатися, як показано на Рис.4.23, коли одночасно із видовженням l_1 відбувається скорочення l_2 та відповідне збільшення φ . Цей шлях являє собою «зрізання» матеріалу поза порою, замість його «прямого руйнування». Тоді формула (4.30) для ефективної роботи поширення тріщини перетворюється на:

$$\gamma = \gamma_1 + T_{C1} \frac{dl_1}{dS} + T_2 \frac{dl_2}{dS} = \gamma_1 + T_{C1} \frac{dl_1 + hdl_2}{dS}, \quad (4.44)$$

де, враховуючи (4.43)

$$h = T_2/T_{C1} = 9(1+2\sin\theta)r_0/(R_p(1+2r_0/R_p)^2). \quad (4.45)$$

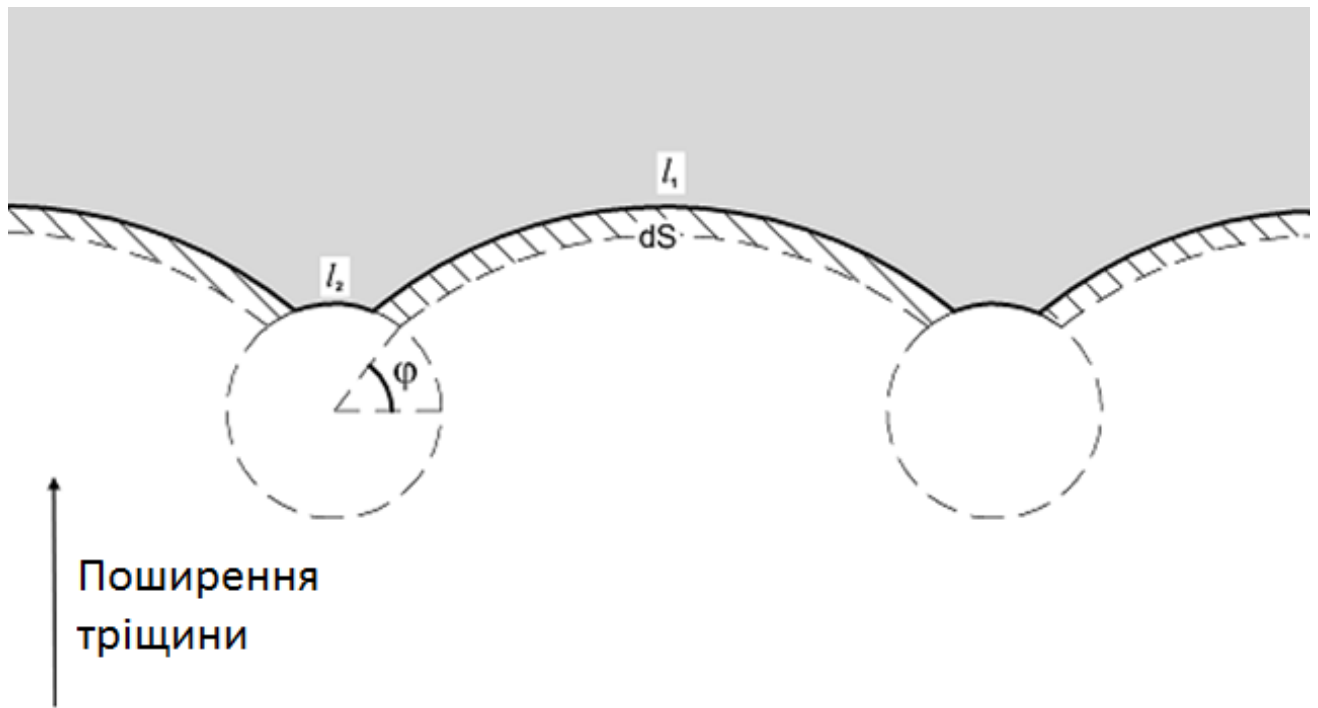


Рис. 4.23. Фронт тріщини «зрізає» матеріал поза порожнинами

Нова величина видовження фронту може бути записана як:

$$\frac{dl_1 + h dl_2}{dS} = \frac{2 \left(1 - h \frac{\cos \theta}{\sin \varphi} \right)}{2R_1 \sin^2 \theta + \frac{\cos \theta}{\sin \varphi} (L \cos \varphi - 2r \cos^2 \varphi)}. \quad (4.46)$$

Тріщина поширюється другим (Рис.4.23) способом, коли енергія, обрахована за (4.30) перевищує відповідне значення, одержане за (4.44), або, виходячи з (4.37) та (4.46), відповідну умову можна представити як

$$\frac{1}{R_1} > \frac{2 \left(1 - h \frac{\cos \theta}{\sin \varphi} \right)}{2R_1 \sin^2 \theta + \frac{\cos \theta}{\sin \varphi} (L \cos \varphi - 2r \cos^2 \varphi)}. \quad (4.47)$$

Такий рух може бути описаний як збільшення φ при постійному θ та фактично є релаксацією кривизни фронту, що логічно призводить до зростання R_1 . Тож, за певних значень φ умова (4.47) перестане виконуватись. Тоді фронт тріщини знову починає поширюватись шляхом, представленим на Рис.4.21, що в свою чергу, є збільшення θ при сталому φ . Аналіз показує, що протягом росту тріщини обидва шляхи можуть мати місце, заміщуючи один одного. Однак, цей процес зменшує ділянку l_2 – основну причину затримки

тріщини, та одночасно підвищує T_2 (4.43), тож з рештою досягнення критичних значень φ_c та θ_c призводить до подолання залишків матеріалу поза порожниною або шляхом прямого руйнування

$$T_2 \geq T_{1C} \quad (4.48)$$

або зрізання

$$\varphi \rightarrow 90^\circ. \quad (4.49)$$

Щоб оцінити ці критичні параметри, було створено програму, що починає розрахунок із прямого фронту тріщини ($\theta=0$ and $\varphi=0$). Крок 1 починається з зростання θ із одночасною перевіркою умови (4.47). Коли остання виконується, починається крок 2, що являє собою зростання φ . Якщо, за певних значень φ умова (4.47) перестає виконуватись, шлях просування фронту знову змінюється на крок 1. Продовжуючи таким чином розрахунки, досягаються критичні значення характеристик кривизни фронту φ_c та θ_c і енергія руйнування та тріщиностійкість матеріалу оцінюють за співвідношеннями:

$$\gamma_{ef} = \frac{(L_1\gamma_m + L_2\gamma_p)}{L_1 + L_2}, \quad (4.50)$$

або, враховуючи (4.36, 4.38 – 4.42)

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

та

$$K_{1Cef} = \sqrt{E\gamma_{ef}}, \quad (4.51)$$

де $E = E_0(1 - \eta)^2$ – Модуль Юнга поруватого матеріалу [165].

Щоб дослідити залежності властивостей кераміки від вмісту порожнин ми використали характеристики модельного матеріалу, яким було обрано TiC із наступними механічними властивостями: $E = 500$ ГПа, $K_{1C} = 5$ МПа· м^{1/2}.

Залежності тріщиностійкості від поруватості для різних радіусів порожнин представлені на Рис.4.24 та чітко вказують, що сферичні пори (так само як і низькомодульні включення) можуть істотно підвищувати механічні характеристики керамічних матеріалів.

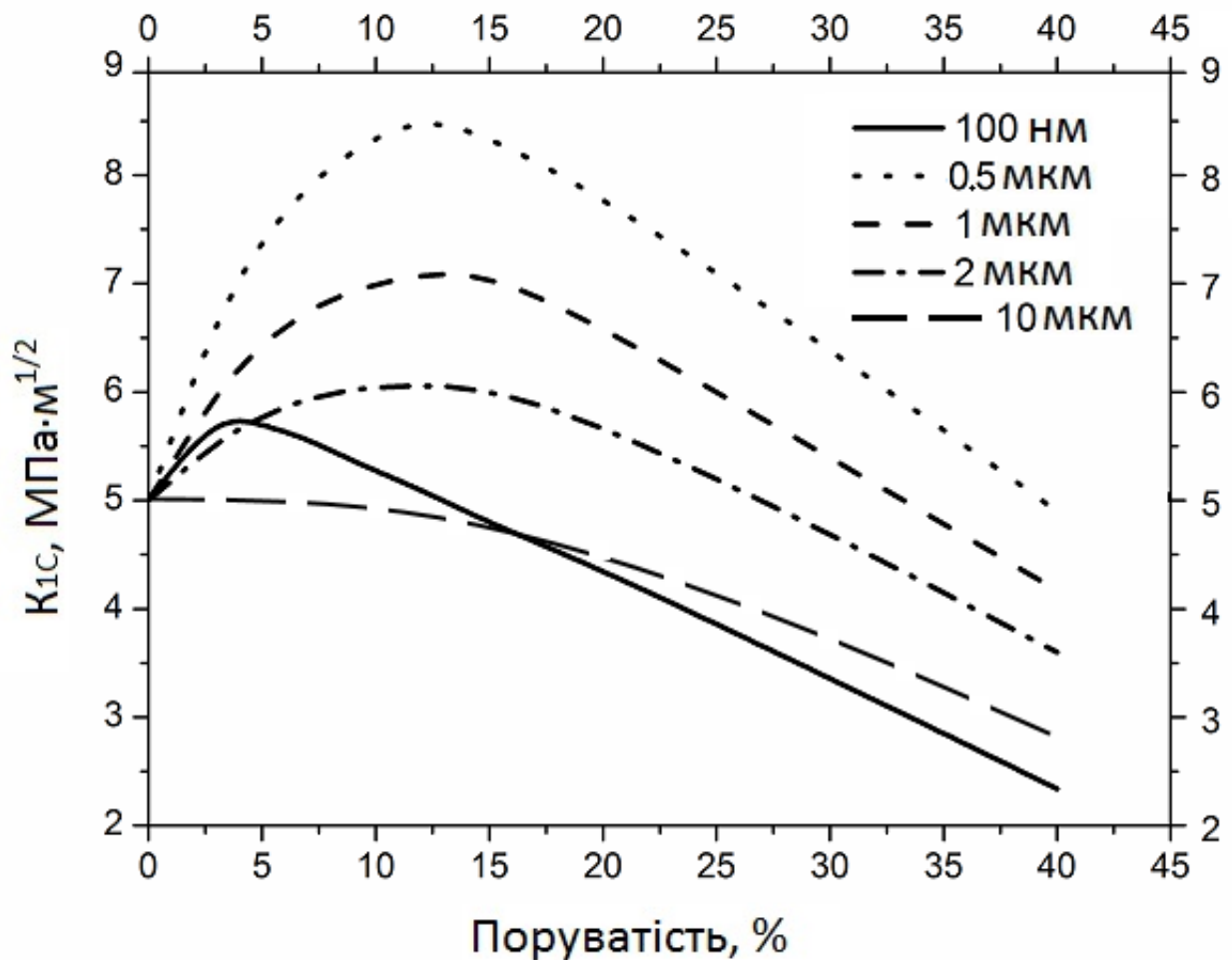


Рис. 4.24. Теоретичні залежності тріщиностійкості кераміки на основі карбіду титану від вмісту пор різного розміру. Тріщиностійкість матриці $5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$

Представлені залежності корелюють в межах похибки із експериментальними даними, представленими в роботі [155] (Див. Рис. 4.25), щодо підвищення тріщиностійкості гарячепресованого карбіду титану за

рахунок додавання до нього дисперсії графіту із середнім розміром зерен близько 2мкм.

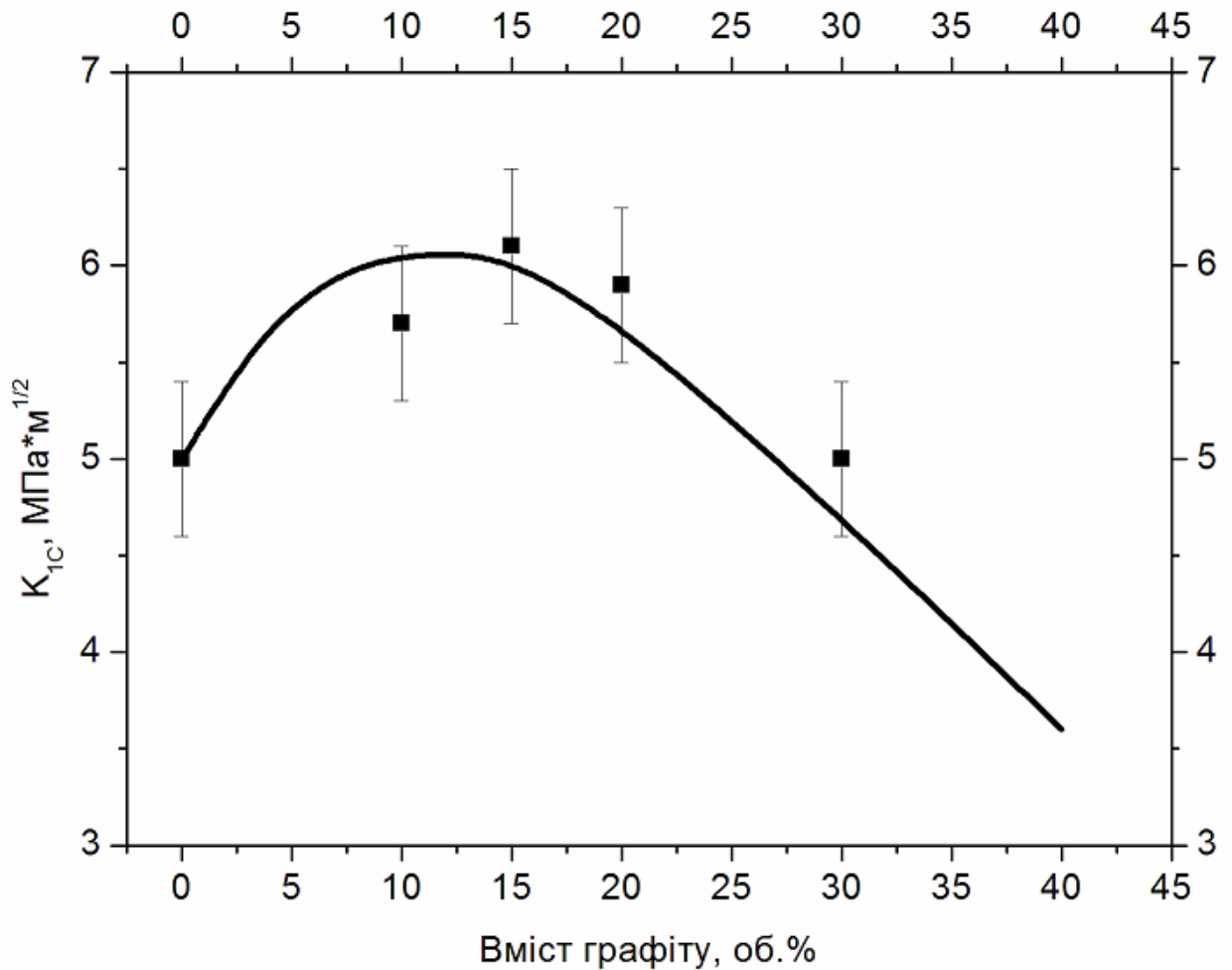


Рис. 4.25. Залежність тріщиностійкості гарячепресованого карбіду титану від вмісту графіту із середнім розміром зерна 2мкм. Порівняння експериментальних даних, наведених в [155] із результатами модельних розрахунків

Jiang із співавторами [151] досліджували вплив включень гексагонального нітриду бору двох різних розмірів (~ 6μм та ~ 200nm) на тріщиностійкість B_4C . Порівняння розрахункових кривих із експериментальними результатами [151] наведено на Рис. 4.26. При проведенні обчислень вважалося, що механічні характеристики карбидоборної матриці на залежать від вмісту включень та становлять: $K_{1C} =$

$5.2\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ [151] та $E = 460\text{ГПа}$ [35]. Для спрощення обчислень тріщиностійкість та модуль Юнга гексагонального нітриду бору вважалися рівними нулеві, що не може спричинити істотного відхилення розрахункових величин, зважаючи що фактичні значення відповідних характеристик цієї м'якої фази є на порядок меншими, ніж у матриці ($K_{1C} \sim 0.5\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, $E \sim 50\text{ГПа}$ [166]).

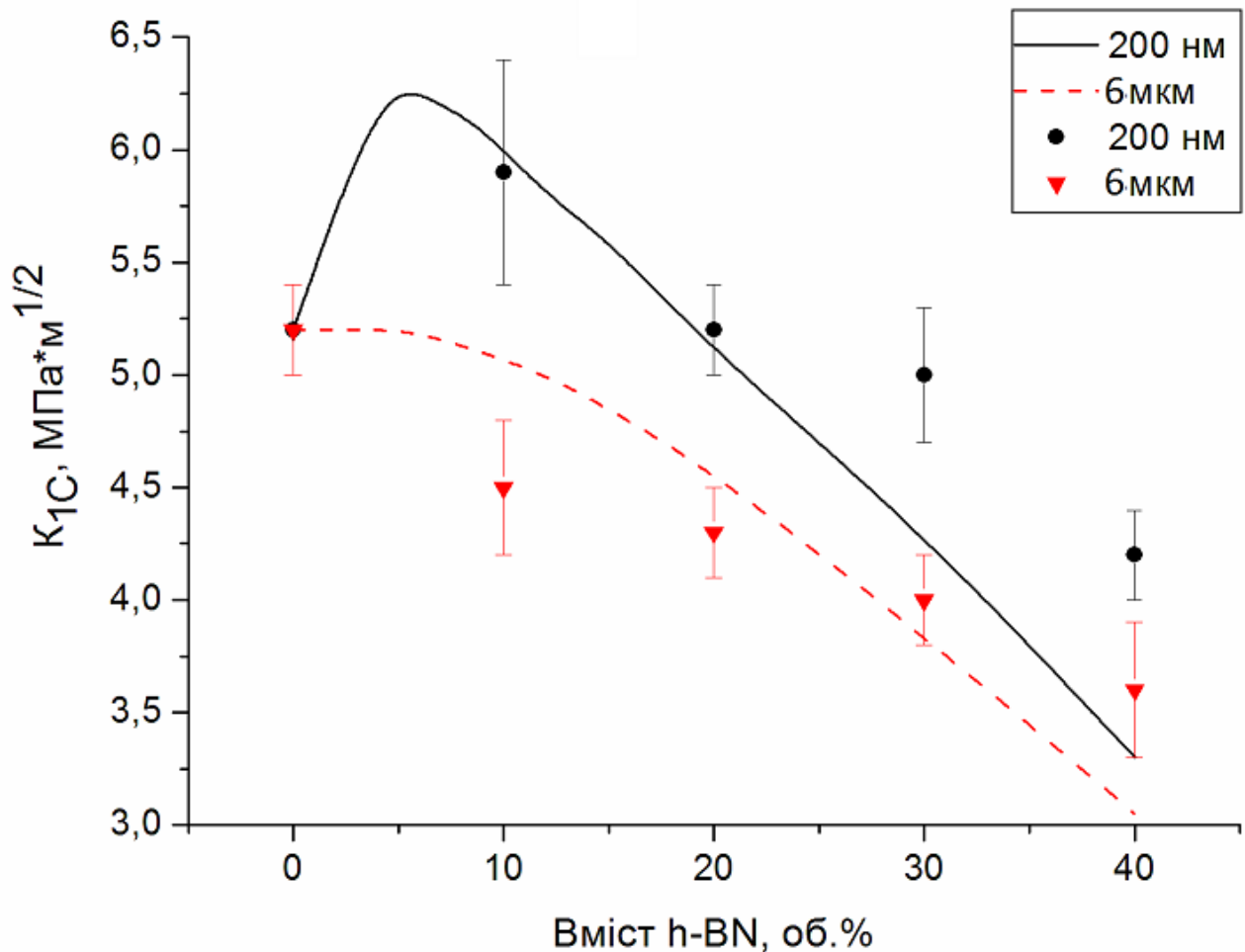


Рис. 4.26. Залежність тріщиностійкості гарячепресованого карбїду бору від вмісту h-BN із середнім розміром 200нм та 6мкм. Порівняння експериментальних даних Jiang et al. [151] із результатами модельних розрахунків

Як показано на Рис.4.27, існує оптимальний щодо підвищення механічних характеристик розмір порожнин, який для матриці на основі

карбіду титану знаходиться в межах 0.3 – 1μм. Більші пори можуть бути легше зрізані фронтом тріщини, в той час, як менші є неефективними з точки зору затуплення її вістря.

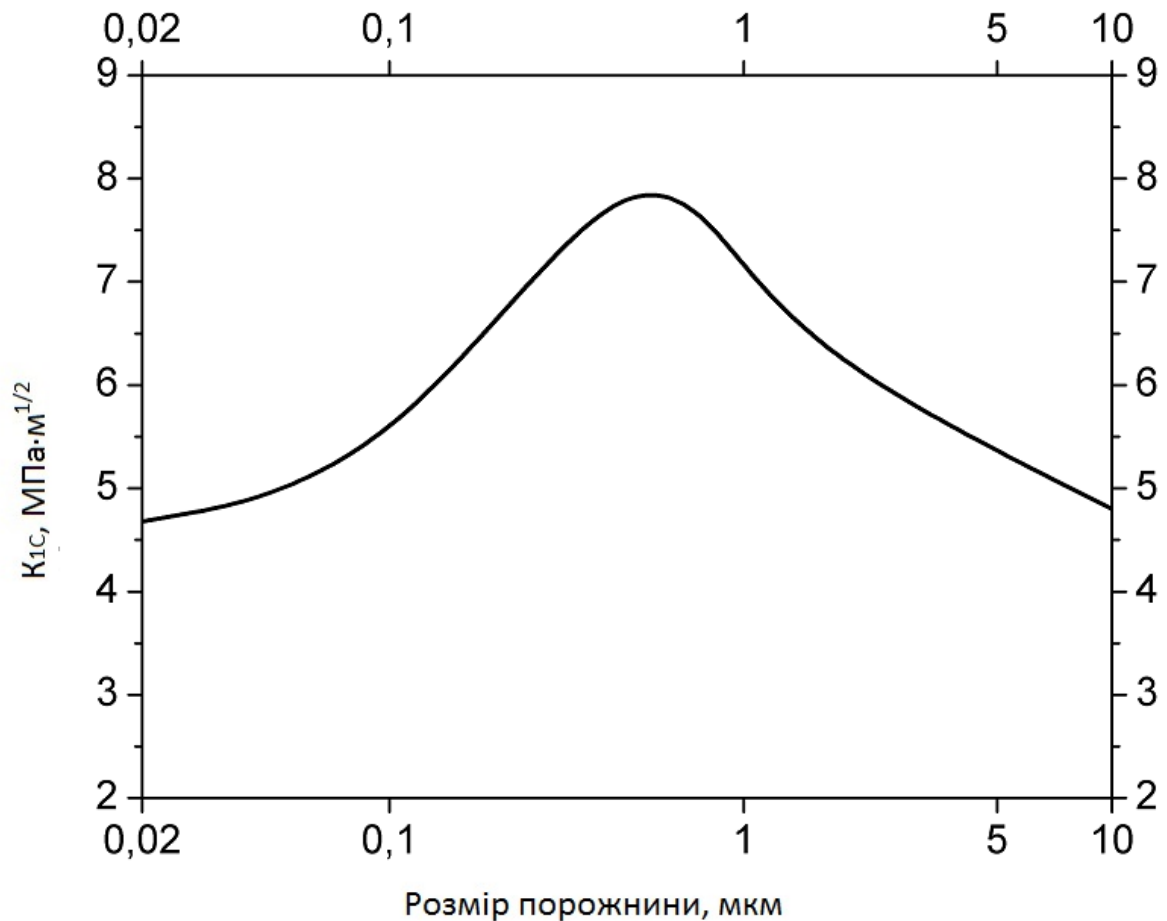


Рис. 4.27. Теоретична залежність тріщиностійкості карбіду титану від середнього розміру порожнин, вміст яких становить 12%. Тріщиностійкість матриці 5МПа· м^{1/2}

Вказана особливість впливу порожнин на тріщиностійкість матеріалів, на наш погляд, може бути причиною вкрай невеликої кількості експериментальних даних, що ілюструють екстремальний характер залежності механічних характеристик матеріалів від поруватості або вмісту низькомодульної фази. Агломераційні процеси під час спікання або гарячого пресування керамічних матеріалів зумовлюють надто великі розміри залишкових пор. В той же час метали, які мають розмір пластичної зони

перед вістрям тріщини порядку десятків мікрометрів, взагалі не можуть бути зміцнені за допомогою субмікронних м'яких включень.

Висновки до Розділу 4.

1. Розроблено модель для розрахунку тріщиностійкості та енергії руйнування крихкого композиційного матеріалу типу матриця – включення із урахуванням вигинання фронту тріщини між перешкодами перед остаточним руйнуванням матеріалу. Модель дозволяє оцінити внесок затримки тріщини на межі розділу перед високомодульною фазою на механічні характеристики композиту. Вплив вказаного ефекту підвищується із збільшенням відношення модулів пружності включень та матриці.

2. Показано, що зерна із вищим ніж у матриці модулем Юнга можуть затримувати тріщину навіть якщо енергія руйнування відповідної фази нижча. Найбільш вагоме підвищення тріщиностійкості композиції такого типу може бути досягнуте шляхом формування дрібнодисперсної матриці із якомога більшим вмістом крупних (більше 30мкм) високомодульних включень.

3. Аналіз гетеромодульних керамік за допомогою розробленої моделі показав, що низькомодульні включення графіту або графітоподібного нітриду бору, а також округлі пори можуть підвищувати енергію руйнування крихкої матриці за рахунок затуплення вістря тріщини. Вміст м'яких включень оптимального розміру (0.3 – 1мкм) на рівні 10 – 15об.% може майже вдвічі підвищити тріщиностійкість керамічного матеріалу. Наявність частинок низькомодульної фази із характерними розмірами, більшими за 5мкм лише послаблюватиме матрицю.

Таким чином, результати розрахунків показують, що для виготовлення керамічного матеріалу із підвищеною тріщиностійкістю та енергією

руйнування необхідно створити одну з двох композиційних структур, основаних на зміцненні дрібнодисперсної керамічної матриці за допомогою:

(1) якомога більшої кількості крупних ($>30\mu\text{m}$) високомодульних включень або

(2) 10 – 15об.% субмікронних пор чи м'яких включень графіту або графітоподібного нітриду бору.

Розділ 5. Конструювання структури гетеромодульної кераміки системи TiB_2 - TiC - B_4C - C шляхом реакційного гарячого пресування карбідів титану та бору

Ми пересвідчилися, що експериментальні дані щодо впливу низькомодульної фази на міцність та тріщиностійкість керамічних виявилися не тільки непередбачуваними, але й портирiчливими: однакові системи можуть мати як монотонно спадні, так і екстремальні залежності. Результати моделювання, проведеного в попередньому розділі показують, що оптимальною структурою гетеромодульних керамічних матеріалів буде така, що складається з жорсткої матриці, що містить 10 – 15об% розподілених в ній дрібнодисперсних включень низькомодульної фази графіту або графітоподібного нітриду бору.

Як було показано раніше [142], спікання порошкової суміші $2TiC$ - B_4C при температурі $2100^\circ C$ призводить до формування фази TiB_2 , із вуглецем, що виділяється у вигляді графітових включень у матриці дибориду. Ці включення з'являються в результаті протікання реакції, що зумовлює можливість формування потрібної дрібнодисперсної структури. Таким чином, описані частки *in situ* синтезованого графіту можуть бути ідеальними об'єктами щодо покращення механічних характеристик керамічного матеріалу.

5.1. Вплив *in-situ* включень вуглецю на механічні характеристики керамік, виготовлених шляхом реакційного гарячого пресування порошків системи TiC - B_4C [167], [162]

Виготовлення дослідних зразків

В якості вихідних матеріалів використовували порошки TiC (30 – 50 μm) та B_4C (60 μm). Порошкові суміші із різним співвідношенням компонентів (Табл.5.1) були розмелені в планетарному млині протягом 15 хвилин та

спечені при температурах 1800 – 1950°C під тиском 30МПа протягом 16 хвилин в установці, опис якої наведено в підрозділі 3.1. Температура синтезу матеріалів, представлених в даному розділі, була обрана після проведення серії попередніх експериментів, як мінімальна температура повного ущільнення зразків відповідного складу під тиском 30МПа протягом 16 хвилин.

Густина отриманих матеріалів була виміряна методом гідростатичного зважування (Див. Підрозділ 3.5), фазовий склад – методом рентгенівського фазового аналізу (Підрозділ 3.4), структура та елементний склад – методами скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійного аналізу (Carl Zeiss, Germany and EDAX, USA) (Підрозділ 3.8). Мікротвердість та тріщиностійкість зразків були визначені методом індентування пірамідою Вікерса із навантаженням на індентор 500г та 15кг [118] (Див. Підрозділи 3.2 та 3.3). Тепловий ефект реакції та адіабатична температура були визначені, виходячи з термохімічних даних NIST Chemistry WebBook [119] (Підрозділ 3.9).

Таблиця 5.1. Склад вихідних порошків та температура гарячого пресування

№ зразка	TiC, ат. %	B ₄ C, ат. %	T _s , °C
5.1	4.3	95.7	1900
5.2	7.4	92.6	1850
5.3	13.8	86.2	1800
5.4	21	79	1800
5.5	28.5	71.5	1800
5.6	44.4	55.6	1800
5.7	61.5	48.5	1850
5.8	76.2	23.8	1900
5.9	86.5	13.5	1900
5.10	93.2	6.8	1950

Результати експерименту

Рентгенограми гарячепресованих матеріалів представлені на Рис.5.16. Очевидно, що під час спікання матеріалів відбулася реакція між карбідами титану та бору із формуванням дибориду титану та виділенням графіту.

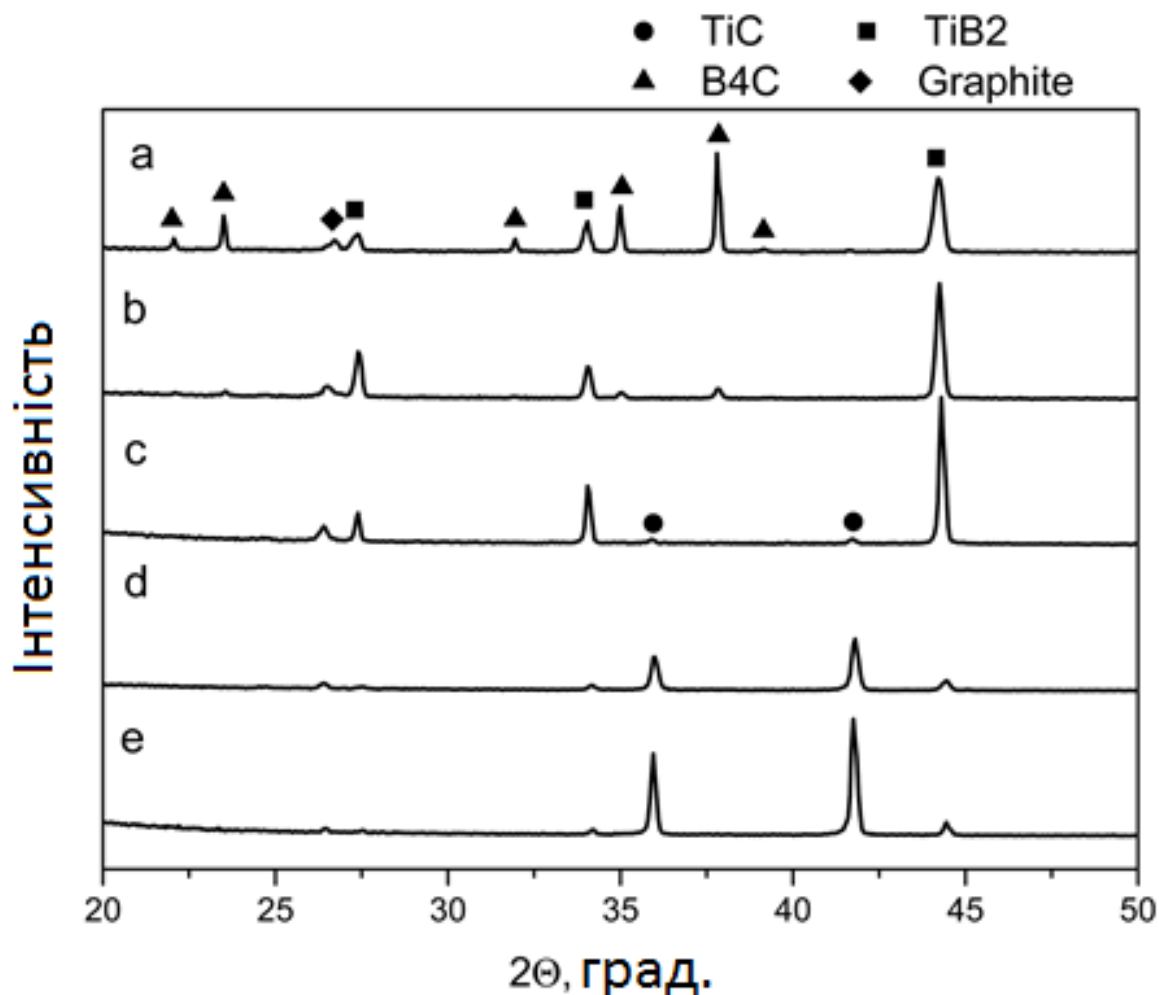
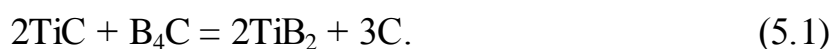


Рис. 5.1. Рентгенограми синтезованих зразків № 5.2 (а), 5.4 (b), 5.6 (с), 5.8 (d), 5.9 (e)

Процес може бути описаним, згідно із [142], наступним рівнянням хімічної реакції:



Виходячи з повної відсутності піків карбіду титану після гарячого пресування вихідних сумішей із надлишком карбіду бору (Див. Рис. 5.1 а, b),

а також відсутності піків карбиду бору у зразках із надлишком карбиду титану (Див. Рис. 5.1 с, d) можна вважати, що взаємодію (5.1) було завершено повністю протягом відпалу вихідних шихт. Як вже було зазначено (Див. Підрозділ 3.4), результати кількісного рентгенівського фазового аналізу композицій, що містять фази із істотними відмінностями коефіцієнтів лінійного поглинання γ -променів (як для карбідів бору та титану) можуть мати досить низьку точність. З іншого боку, втрата маси шихти протягом гарячого пресування не перевищувала 3%, тож ми вирішили за доцільне розрахувати склад синтезованих матеріалів на основі збереження маси та повного протікання взаємодії (5.1). Виходячи з цього, синтезовані матеріали мали склад, зазначений в Табл.5.2.

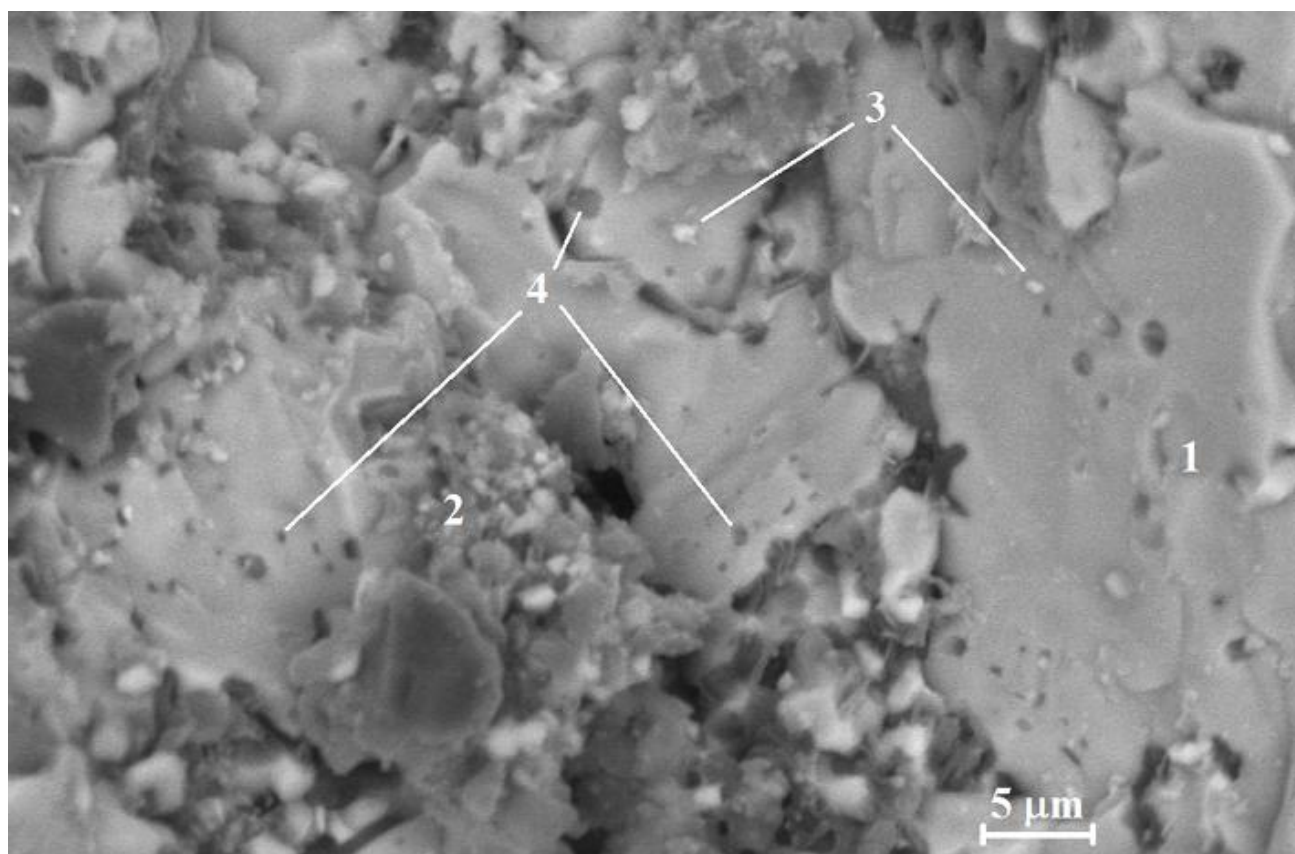


Рис. 5.2. Електронномікроскопічне зображення поверхні руйнування зразка 5.6 (відбиті електрони): 1 – зерна TiB_2 , 2 – суміш C-TiB_2 , 3 – залишки TiC , 4 – включення графіту

Типова поверхня руйнування стехіометричного композиту (зразок №5.6, Табл.5.1, 5.2) представлена на Рис.5.2. Виходячи з того, що дане зображення було зроблене за допомогою детектора відбитих електронів, можна стверджувати, що ділянкам поверхні із легшими атомами відповідатимуть темніші ділянки зображення. Таким чином, враховуючи дані рентгенівського аналізу, структура матеріалу може бути описана як така, що складається з великих зерен дибориду титану (1) та неоднорідної суміші дибориду титану із вуглецем (2). Яскравіші частинки (3) очевидно є залишками TiC, в той час як темні субмікронні плями – включеннями графіту.

Таблиця 5.2. Склад* та густина зразків після гарячого пресування

№ зразка	Фазовий склад, об.%				ρ , г/см ³
	TiC	B ₄ C	TiB ₂	C	
5.1	0	89.7	6.8	3.5	2.64
5.2	0	82.2	11.8	6	2.79
5.3	0	67.3	21.6	11.1	3.12
5.4	0	50.7	32.6	16.7	3.4
5.5	0	33.9	43.7	22.4	3.64
5.6	1	0	65	34	4.15
5.7	34.5	0	43.3	22.2	4.41
5.8	61.2	0	25.6	13.2	4.72
5.9	78.7	0	14.1	7.2	4.83
5.10	89.4	0	7	3.6	4.79

* Вміст різних фаз обчислено виходячи з складу вихідної шихти та з міркувань завершення реакції (5.1) протягом синтезу матеріалів

Розподіл атомів C та Ti на полірованій поверхні зразка 5.8 (Рис.5.3) підтверджує, що світло-сірі та сірі ділянки відповідають TiC та TiB₂, в той час як темно-сірі – графітовим включенням. Типову евтектичну структуру

матриці TiC - TiB_2 також можна бачити на Рис.5.3. Подальше підвищення вмісту карбиду титану у вихідній шихті спричинює відповідні зміни в структурі композитів, як показано на Рис.5.4b, де керамічна матриця складається здебільшого з TiC . Відповідно, зразки 5.1 – 5.5 із надлишком карбиду бору мають структуру із матрицею на основі B_4C-TiB_2 із вуглецевими включеннями (Рис.5.4a).

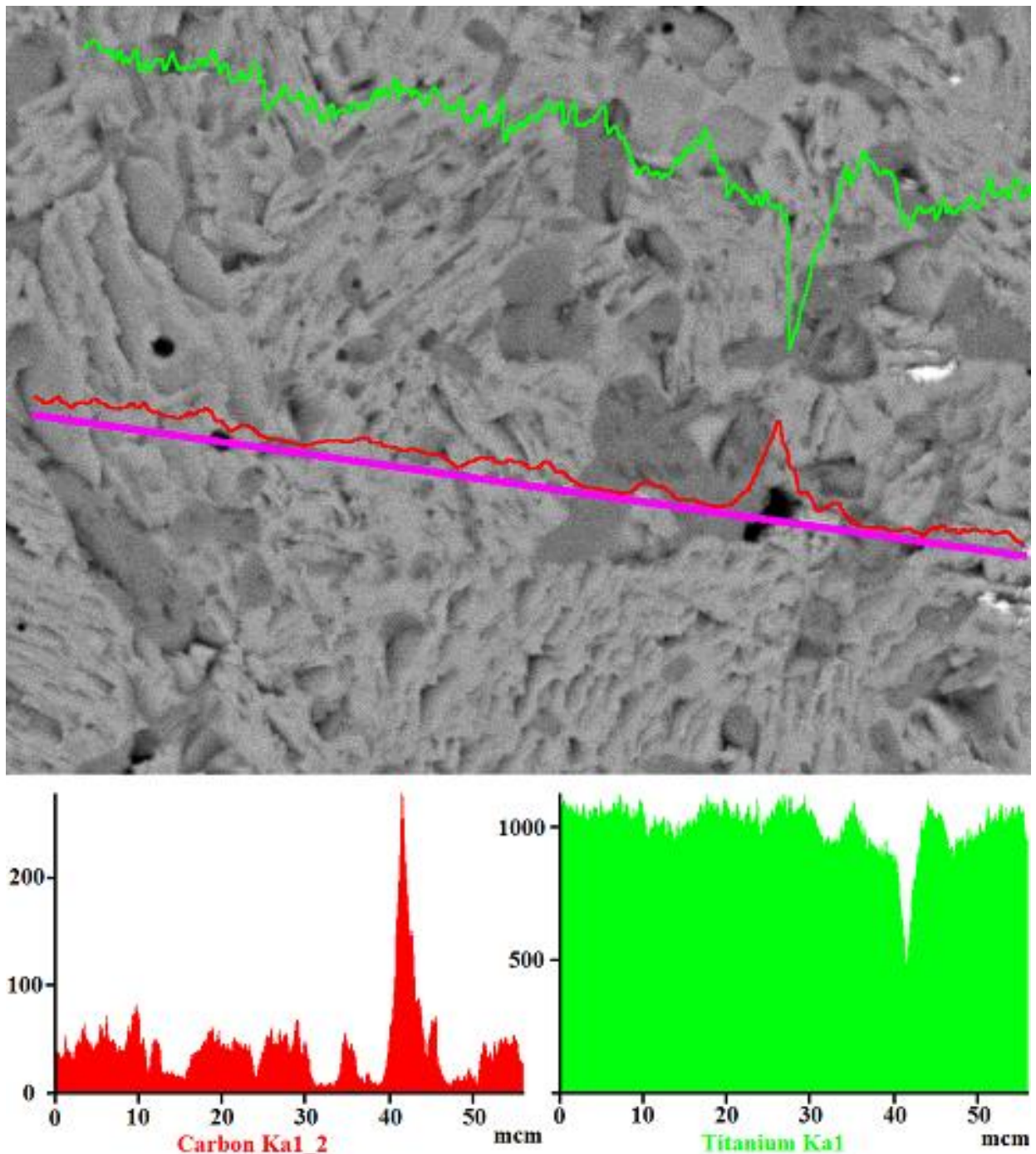


Рис. 5.3. Електронномікроскопічне зображення та лінійний профіль енергодисперсійного аналізу полірованої поверхні зразка 5.8

Слід зазначити, що більшість композитів були повністю ущільнені за температур не більших, ніж 1850°C протягом 16 хвилин, в той час як традиційне пресування дибориду титану дозволяє досягти безпорового матеріалу за даних умов лише за 60 хвилин [168], а композити TiC-C були створені Shabalın et al [21] за температур, вищих за 2200°C . Очевидно, що в даному випадку має місце інтенсифікація ущільнення за рахунок формування нових фаз протягом гарячого пресування. Тепловий ефект реакції (5.1) становить $\Delta H \approx -130 \text{ кДж/моль}$, що зумовлює адіабатичну температуру реакції близько 2500°C при температурі синтезу 1800°C [119]. Останнє перевищує температуру розпаду карбіду бору (2450°C).

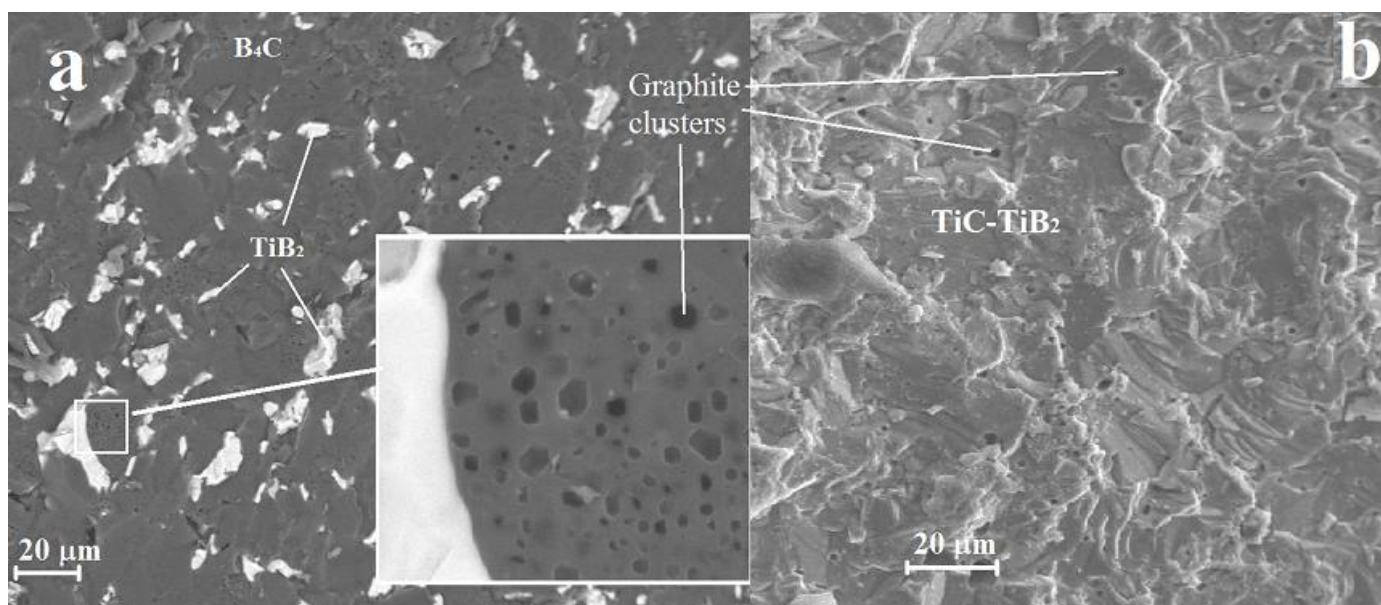


Рис. 5.4. Електронномікроскопічні зображення (відбиті електрони)

поверхонь руйнування: а – зразок 5.1, б – зразок 5.9

Таким чином, B_4C може бути схильним до розпаду в контактi із зернами TiC. Атоми бору дифундують всередину карбіду титану, замiщуючи вуглець та формуючи кластери TiB_2 . Атоми вуглецю, що залишилися після розпаду карбіду бору, так само, як і ті, що були замiщені в карбiді титану формують прошарок між B_4C , TiC та диборидом титану.

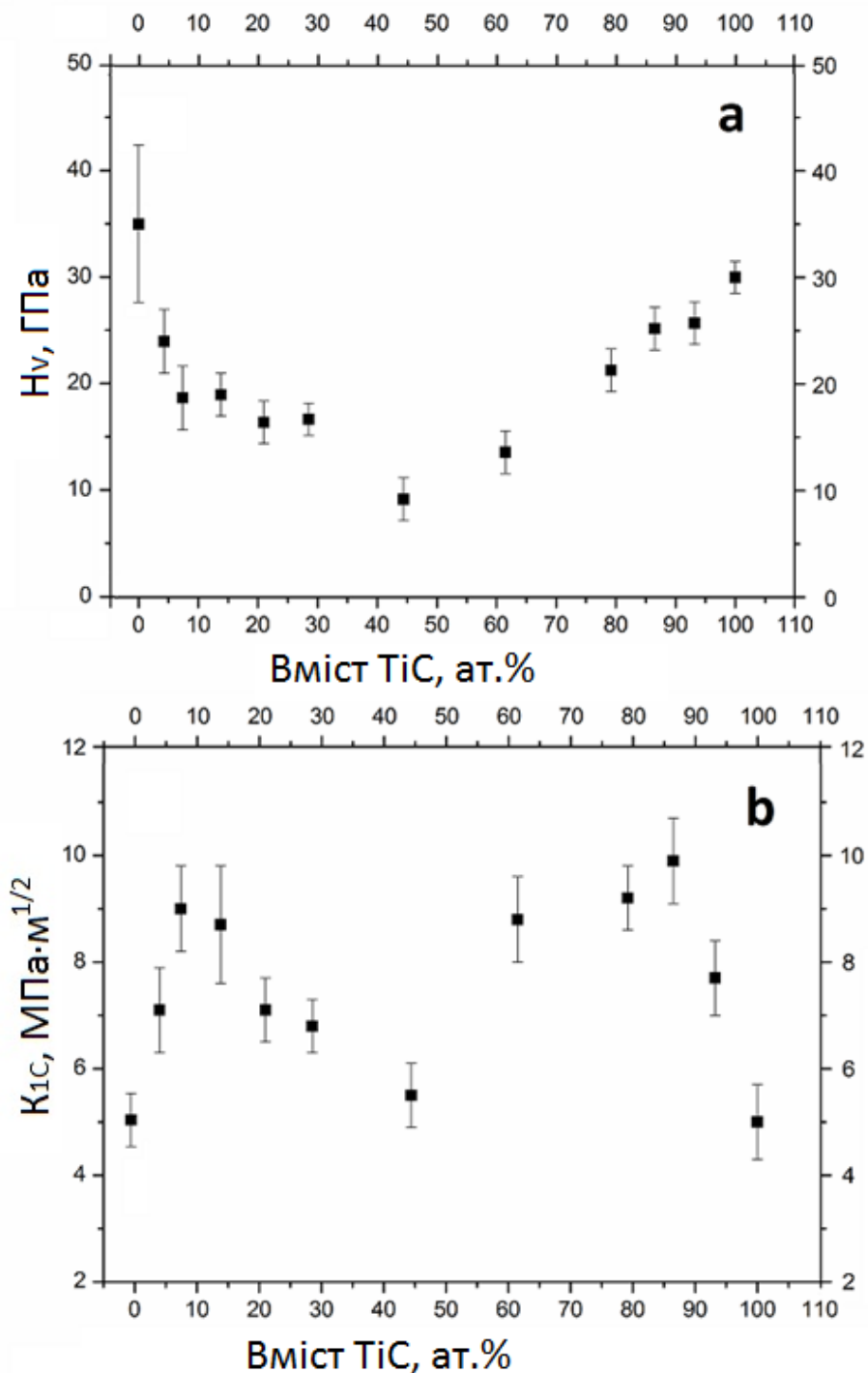


Рис. 5.5. Твердість (а) та тріщиностійкість (б) синтезованих матеріалів. Механічні характеристики карбідів бору та титану (точки, що відповідають концентрації TiC 0 та 100 ат. %) відповідають даним [151], [155], [169], [17]

Ці м'які графітові прошарки, які з'являються під дією зовнішнього тиску, полегшують міжзеренне проковзування та призводять до консолідації шихти. Слід також зазначити, що температура 16-хвилинного ущільнення

(мінімальна температура гарячого пресування, що дозволяє досягти безпоруватого матеріалу протягом 16 хвилин) нижча (1800°C) біля стехіометричного складу зразків, що підтверджує, що процес ущільнення синтезованих матеріалів істотно залежить від протікання реакції (5.1).

Залежність мікротвердості від складу даних матеріалів (Рис.5.5a) має мінімум для стехіометричного зразку 5.6. В цілому, значення твердості є нижчим, ніж спостерігалася у подібних матеріалів в роботі [170]. Такий самий мінімум може бути відмічений на кривій для тріщиностійкості разом із двома чіткими максимумами (Рис. 5.5b). Слід зазначити (Табл.5.2), що склад зразків із максимальною тріщиностійкістю містить практично однакову кількість графіту. Очевидно, що механічні характеристики синтезованих композитів залежать здебільшого не від типу матриці, а від вмісту вуглецевих включень. Тож підвищення тріщиностійкості матеріалів слід віднести до ефектів, пов'язаних із блокуванням тріщин в м'яких включеннях, модель для розрахунку впливу яких на вказану механічну характеристику надано в Розділі 3 даної роботи.

Розрахунки за допомогою представленої моделі (Див. Підрозділ 3.3) були проведені з урахуванням складної матриці розроблених гетеромодульних матеріалів. Значення тріщиностійкості матриці TiC-TiB_2 ($6.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$; зразки 5.6-5.10) було обране на основі даних [171], а відповідна величина для матриці $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ ($5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$; зразки 5.1-5.6) взята з [172]. Теоретичні криві добре корелюють із експериментальними характеристиками синтезованих керамік (Рис.5.6).

Таким чином, на основі проведених теоретичних та експериментальних досліджень можна зробити наступні висновки:

- Розроблено методику синтезу гетеромодульних композиційних матеріалів систем $\text{TiB}_2\text{-TiC-C}$, $\text{TiB}_2\text{-C}$ та $\text{TiB}_2\text{-B}_4\text{C-C}$ шляхом реакційного гарячого пресування суміші порошків B_4C та TiC .

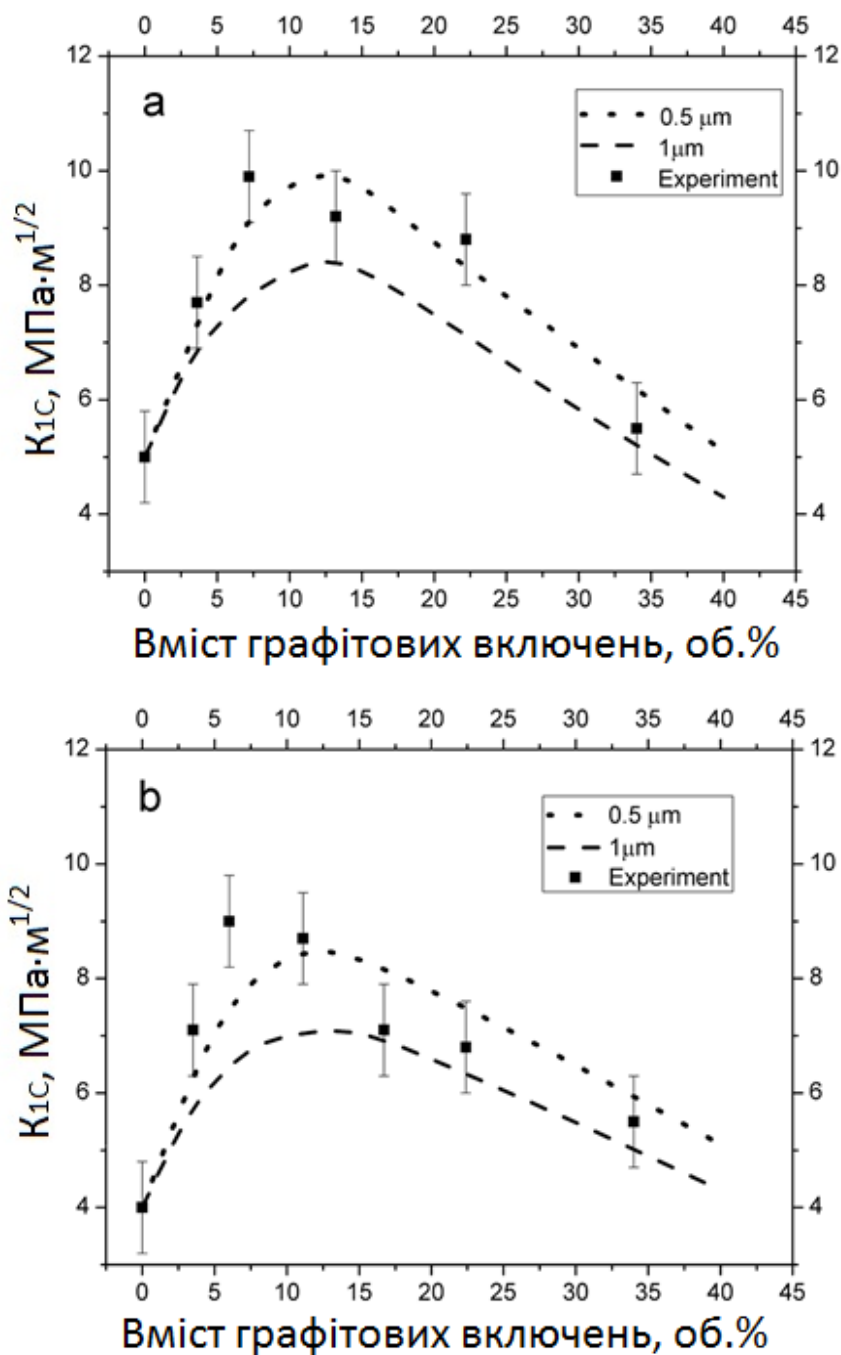


Рис. 5.6. Залежність в'язкості руйнування розроблених керамік від вмісту графітових включень: а – $\text{TiC-TiB}_2\text{-C}$ (зразки 5.6-5.10); б – $\text{V}_4\text{C-TiB}_2\text{-C}$ (зразки 5.1-5.6). Теоретичні криві для м'яких включень різного розміру розраховані за допомогою теоретичної моделі [162] (Див. Підрозділ 3.3)

- Висока швидкість ущільнення за відносно низьких температур може бути результатом протікання in-situ фізико-хімічних перетворень між вихідними компонентами.

- Теоретичні залежності тріщиностійкості виготовлених матеріалів від вмісту графітових включень, розраховані за допомогою моделі [162] в межах похибки співпадають із експериментальними результатами та доводять, що затуплення вістря тріщини в графітових включеннях є основною причиною високих характеристик синтезованих гетеромодульних композитів.

Продовжуючи дослідження механізмів зміцнення керамічних матеріалів слід ще раз зазначити, що тріщиностійкість синтезованих композитів системи TiC-TiB₂-B₄C-C істотно залежить від вмісту графітових включень, маючи максимум на 5 – 15% м'якої фази. Можливість такого покращення пов'язана із особливостями структури, яка утворюється в процесі вищеописаних твердофазних реакцій. Однак, як реакції, так і структура були описані лише у загальних рисах.

5.2. Вплив in-situ взаємодії між карбідами бору та титану на кінетику ущільнення та структуроутворення гетеромодульних керамічних матеріалів систем TiC-TiB₂-C та B₄C-TiB₂-C [173], [174]

Синтез та дослідження компактних зразків

Приготування шихти та параметри синтезу експериментальних зразків не відрізнялися від наданих в попередньому розділі [162]. Порошкові суміші різного складу (Табл. 5.3) були розмелені протягом 15 хвилин в планетарному млині та спечені при температурах 1800 – 1950°C (основна серія, зразки 5.1 – 5.10) та при температурах 1200 – 1800°C (додаткова серія, зразки 5.11 – 5.13). Тиск та час гарячого пресування для всіх матеріалів складали 30МПа та 16 хвилин відповідно. Кінетику ущільнення спостерігали протягом гарячого пресування із використанням відеореєстрації мікрометра із похибкою не більше, ніж 10µм, що, враховуючи висоту зразків (5мм) не перевищувало 0.2%. Одержані значення мікрометра були для

ілюстративності перераховані в поруватість, враховуючи, що густина зразків обернено пропорційна до їхньої висоти.

Щоб з'ясувати роль розпаду B_4C на механізми формування TiB_2 , було досліджено можливість безконтактної взаємодії (транспорт через газову фазу) між карбідами бору та титану при температурах 1100 – 1900°C [174]. Для цього диски ($d = 10\text{мм}$, $h = 5\text{мм}$), виготовлені з чистих TiC та B_4C при температурі 1300°C та 10МПа протягом 16 хвилин із відносною густиною 60% були поміщені по обидва боки від графітового кільця (Рис.5.7) та відпалені в графітовій матриці протягом 16 хвилин без захисної атмосфери, в вакуумі та аргоні. Зміни фазового складу відповідних поверхонь після відпалу контролювалися за допомогою рентгенівського аналізу та скануючої електронної мікроскопії.

Таблиця 5.3. Склад шихти та температура гарячого пресування

№ зразка	TiC, ат. %	B ₄ C, ат. %	T, °C
5.1	4.3	95.7	1900
5.2	7.4	92.6	1850
5.3	13.8	86.2	1800
5.4	21	79	1800
5.5	28.5	71.5	1800
5.6	44.4	55.6	1800
5.7	61.5	48.5	1850
5.8	76.2	23.8	1900
5.9	86.5	13.5	1900
5.10	93.2	6.8	1950
5.11	44.4	55.6	1200
5.12	44.4	55.6	1400
5.13	44.4	55.6	1600

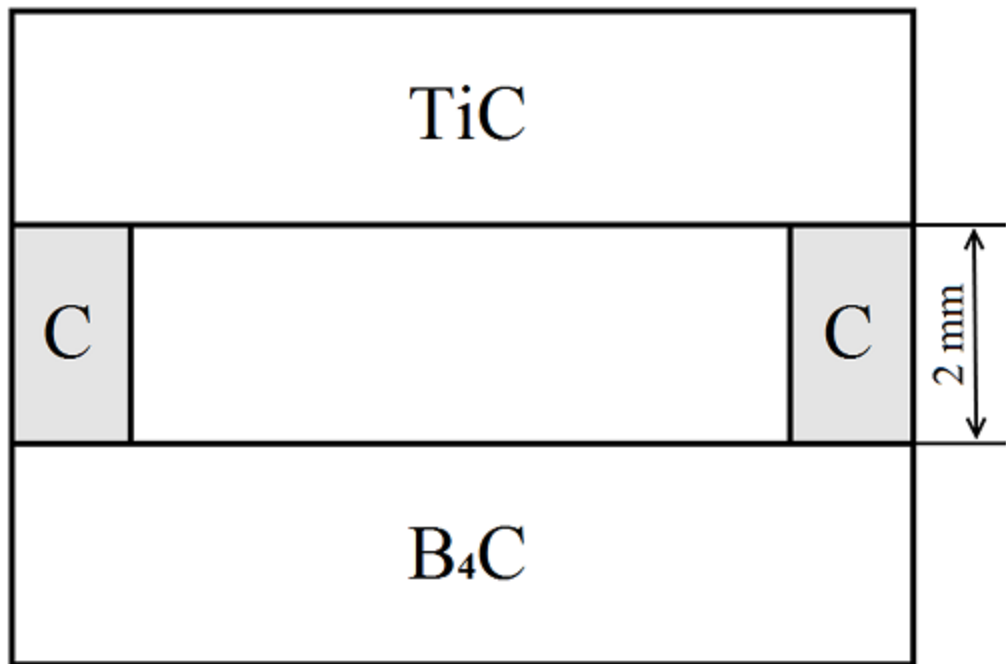


Рис. 5.7. Креслення збірки для дослідження безконтактної взаємодії

Формування нових фаз та кінетика ущільнення

Рентгенограми гарячепресованої кераміки, представлені на Рис.5.8 підтверджують протікання взаємодії між карбідами титану та бору за умовним рівнянням реакції (5.1).

Як можна бачити з Рис.5.8, взаємодія (5.1) починається при температурі 1200°C та дещо поживається при 1400°C. Подальше ж підвищення температури призводить до істотного збільшення швидкості реакційного процесу, так що реакція майже завершується при 1600°C протягом 16 хвилин.

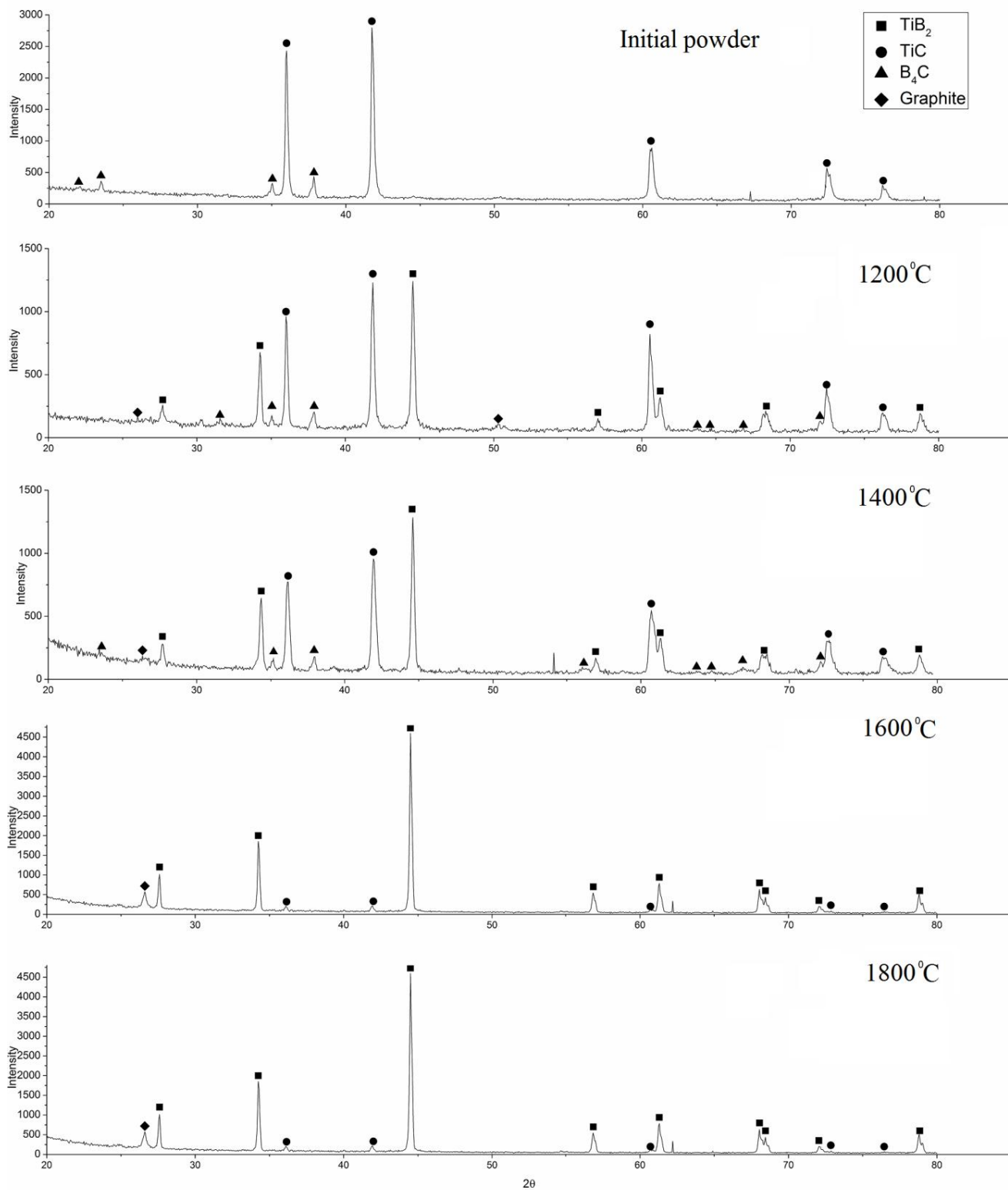


Рис. 5.8. Дифрактограми стехіометричної композиції (2TiC-B₄C) (зразки 5.6, 5.11-5.13, Табл. 5.3) гарячепресовані при різних температурах

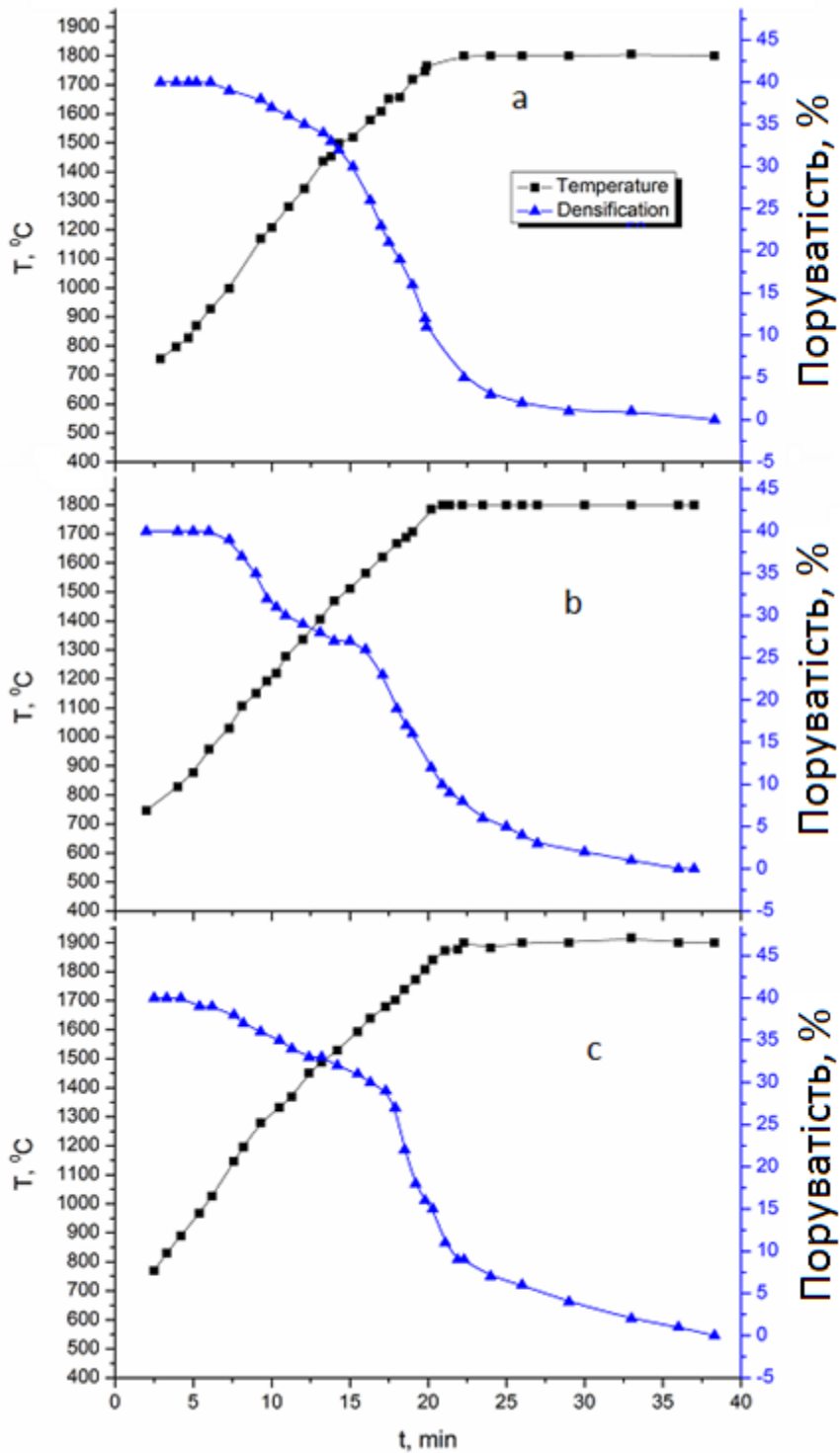


Рис. 5.9. Кінетика ущільнення зразків 5.2 (а), 5.6 (b) та 5.9 (с)

Графіки на Рис.5.9 ілюструють відмінності в кінетиці ущільнення зразків 5.2, 5.6 та 5.9 (Табл.5.4). В зразку 5.6 (Рис.5.9b) перша стадія істотного зменшення поруватості починається при 1100°C та друга – при

1550°C. Враховуючи Рис.5.8, ці стадії відповідають початку реакції (5.1) нижче 1200°C та її прискоренню між 1400 та 1600°C та можуть бути пов'язані із різними механізмами взаємодії.

Таблиця 5.4. Склад (розрахований виходячи з завершення (5.1) та густина зразків після гарячого пресування

№ зразка	TiC, об.%	B ₄ C, об.%	TiB ₂ , об.%	C, об.%	ρ, г/см ³	ρ _{theor} , г/см ³
5.3.1	0	89.7	6.8	3.5	2.64	2.65
5.3.2	0	82.2	11.8	6	2.79	2.75
5.3.3	0	67.3	21.6	11.1	3.12	2.95
5.3.4	0	50.7	32.6	16.7	3.4	3.16
5.3.5	0	33.9	43.7	22.4	3.64	3.37
5.3.6	1	0	65	34	4.15	3.77
5.3.7	34.5	0	43.3	22.2	4.41	4.16
5.3.8	61.2	0	25.6	13.2	4.72	4.46
5.3.9	78.7	0	14.1	7.2	4.83	4.66
5.3.10	89.4	0	7	3.6	4.79	4.78

Інші зразки мають подібні стадії усадки за відповідних температур (Див. Рис.5.9а та 5.9с), хоч і менш чітко виражені. Останнє підтверджує, що реакція істотно впливає на ущільнення, адже частка реакційної суміші в шихті 5.2 та 5.9 не перевищує 20%, в той час як зразок 5.6 являє собою чисту стехіометрію. Є ще одна легко помітна річ, що стосується одержаних матеріалів (Див. Табл.5.4): густина композитів вища за теоретично розраховану, причому найбільша розбіжність (~10%) знову ж таки стосується стехіометричного зразка. Це особливо привертає увагу, враховуючи той факт, що реакція (5.1) протікає без дилатометричного ефекту: густини композицій 2TiC+B₄C та 2TiB₂+3C відрізняються менше, ніж на 0.1%. Це

означає, що відхилення не може бути пояснене лише неповнотою перетворення (дійсно помітною на Рис.5.8, як дуже малі, але досить чіткі піки TiC). Враховуючи, що розбіжність підвищується разом із збільшенням вмісту вільного вуглецю, її можна пояснити видаленням останнього разом із CO та CO₂.

Структура композиційних матеріалів

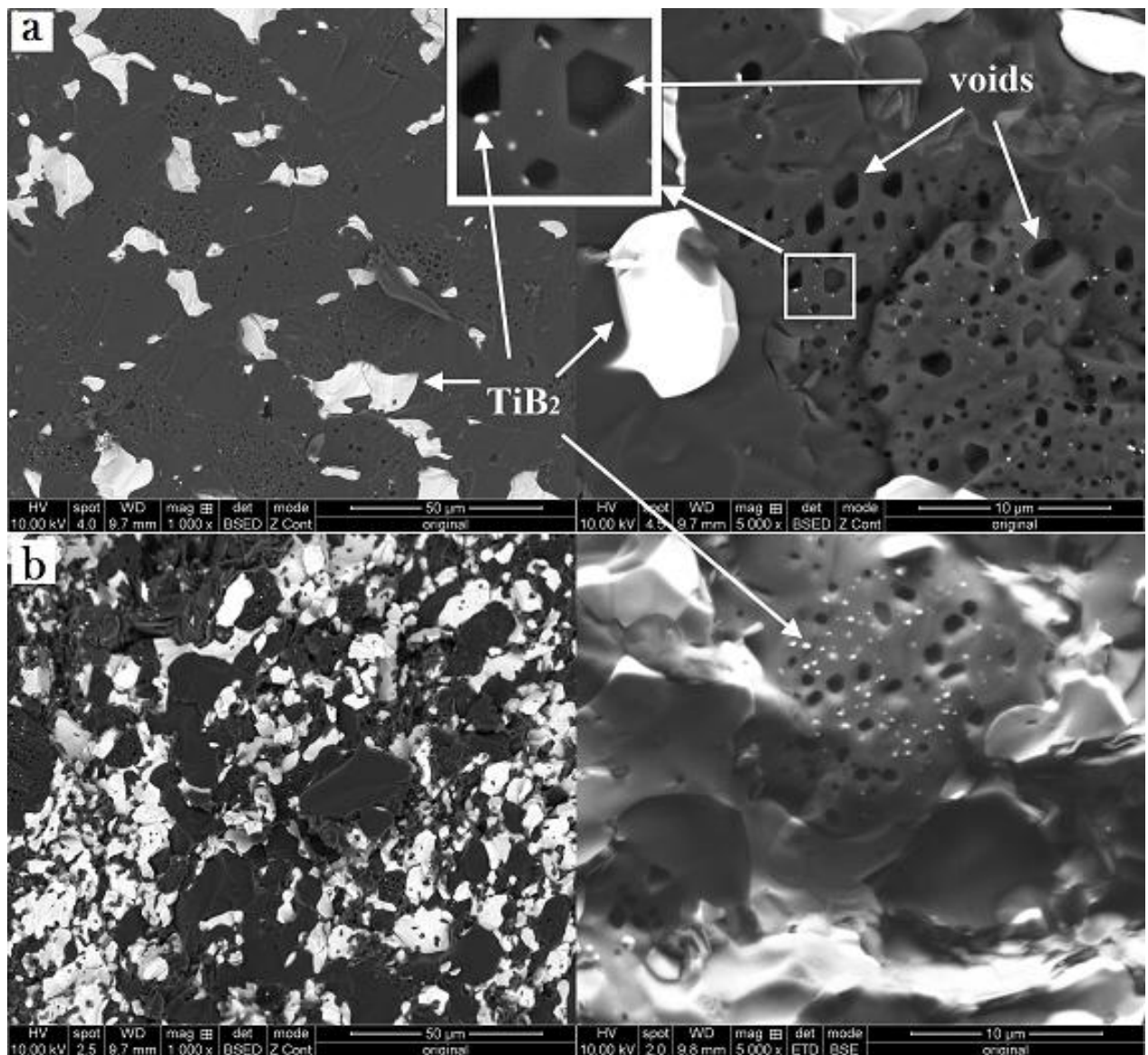


Рис. 5.10. Електронномікроскопічні зображення поверхонь руйнування зразків 5.2 (a) та 5.4 (b). Світлі ділянки відповідають дибориду титану, темні – карбиду бору

Розподіл фаз на поверхнях руйнування композитів, наданий на Рис.5.10 – 5.12 відповідає даним рентгенівського аналізу (Див. Рис.5.1) та відображає зміну фазового складу відповідно до співвідношення вихідних компонентів. Низький вміст TiC в шихті (Рис.5.10, 5.13а) зумовлює матрицю на основі карбиду бору із включеннями дибориду титану та графіту.

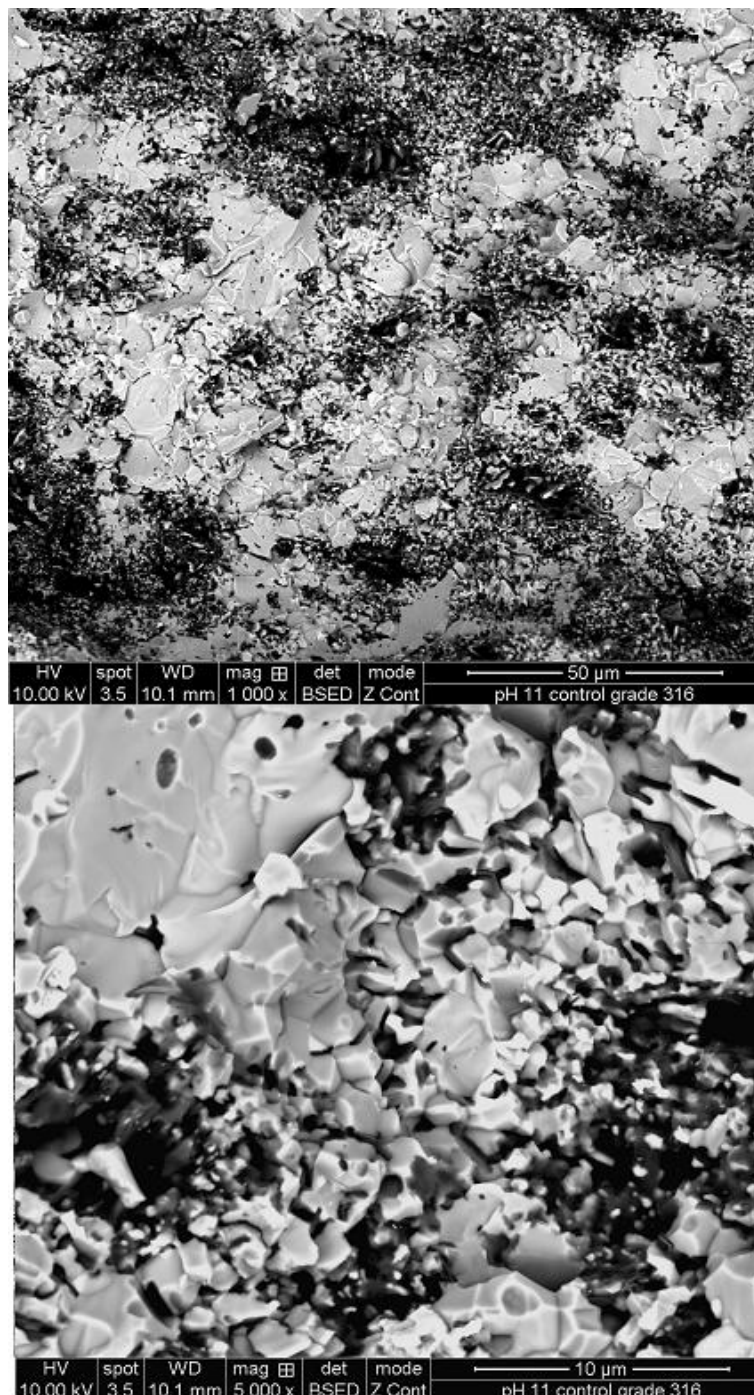


Рис. 5.11. Розподіл TiB_2 (світлі ділянки) та графіту (темні) на електронномікроскопічних зображеннях поверхні руйнування зразка 5.6

Зникнення карбідів титану та бору протягом гарячого пресування стехіометричної суміші (зразок 5.6) призводить до формування матриці дибориду титану, що містить значну (~34об.%) кількість вуглецевих включень (Рис.5.11). Подальше підвищення вмісту TiC у вихідній шихті (зразки 5.7 – 5.10, Рис.5.12) дозволяє одержати композити із матрицею TiB₂-TiC.

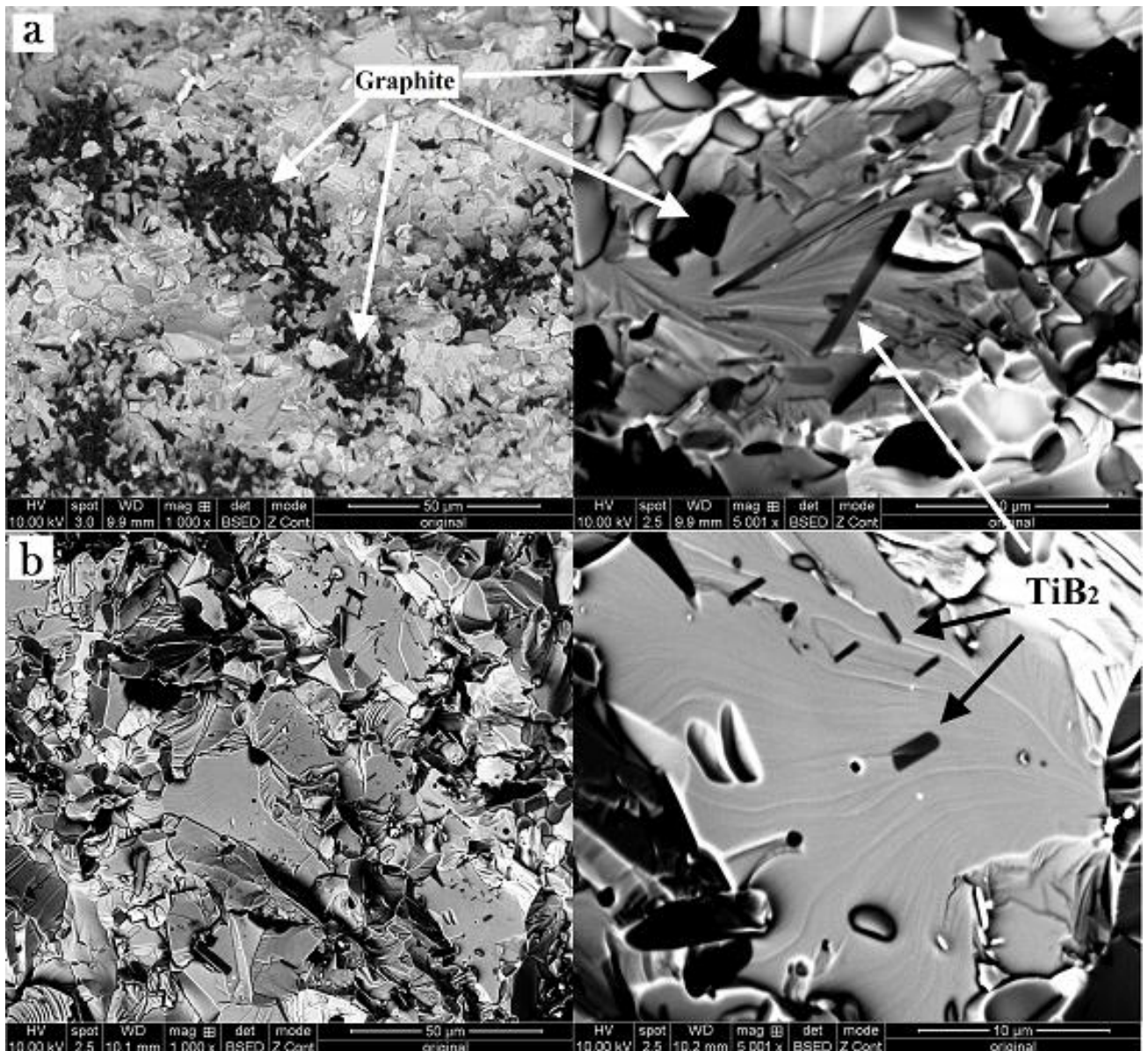


Рис. 5.12. Матриця на основі TiC із включеннями графіту та дибориду титану. Зразки 5.7 (a) та 5.9 (b)

Аналіз поверхонь руйнування зразків за допомогою електронної мікроскопії (Рис.5.10 – 5.12) дозволяє помітити деякі особливості структури

синтезованих матеріалів. Матриця карбиду бору зразків 5.1 – 5.5 (Див. Рис.5.10) містить певну кількість мікропорожнин, обмежених гладкими стінками, що нагадують грані кристалу. Враховуючи, що стінки різних порожнин всередині одного і того ж зерна паралельні між собою, можна пов'язувати їх із кристалічними площинами карбиду бору.

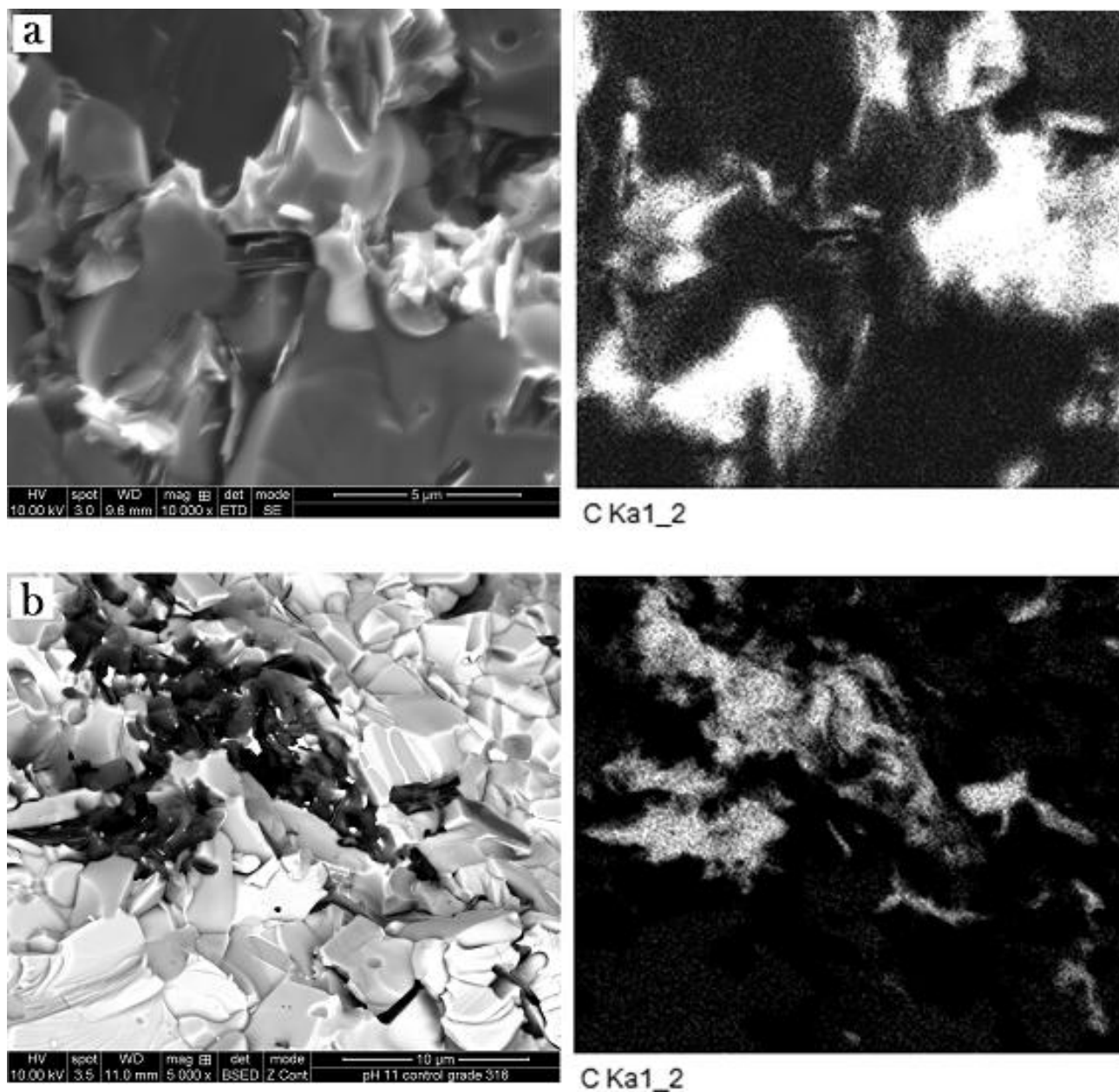


Рис. 5.13. Розподіл графіту в синтезованих композитах: зразок 5.2 (а), зразок 5.8 (b)

Інша особливість вказаних зразків полягає у наявності двох типів зерен дибориду титану: кристали розміром 2 – 10μ та субмікронні включання

всередині зерен карбиду бору. Очевидно, що відносно великі зерна наслідують структуру вихідного порошку, в той час як субмікронні частинки (Рис.5.10) мають відображати особливості процесу виготовлення. Зерна дибориду в зразках 5.7 – 5.10 (Рис.5.12) можна також розділити на два типи: безформні частинки перемезовані графітом та пластинчасті, оточені TiC.

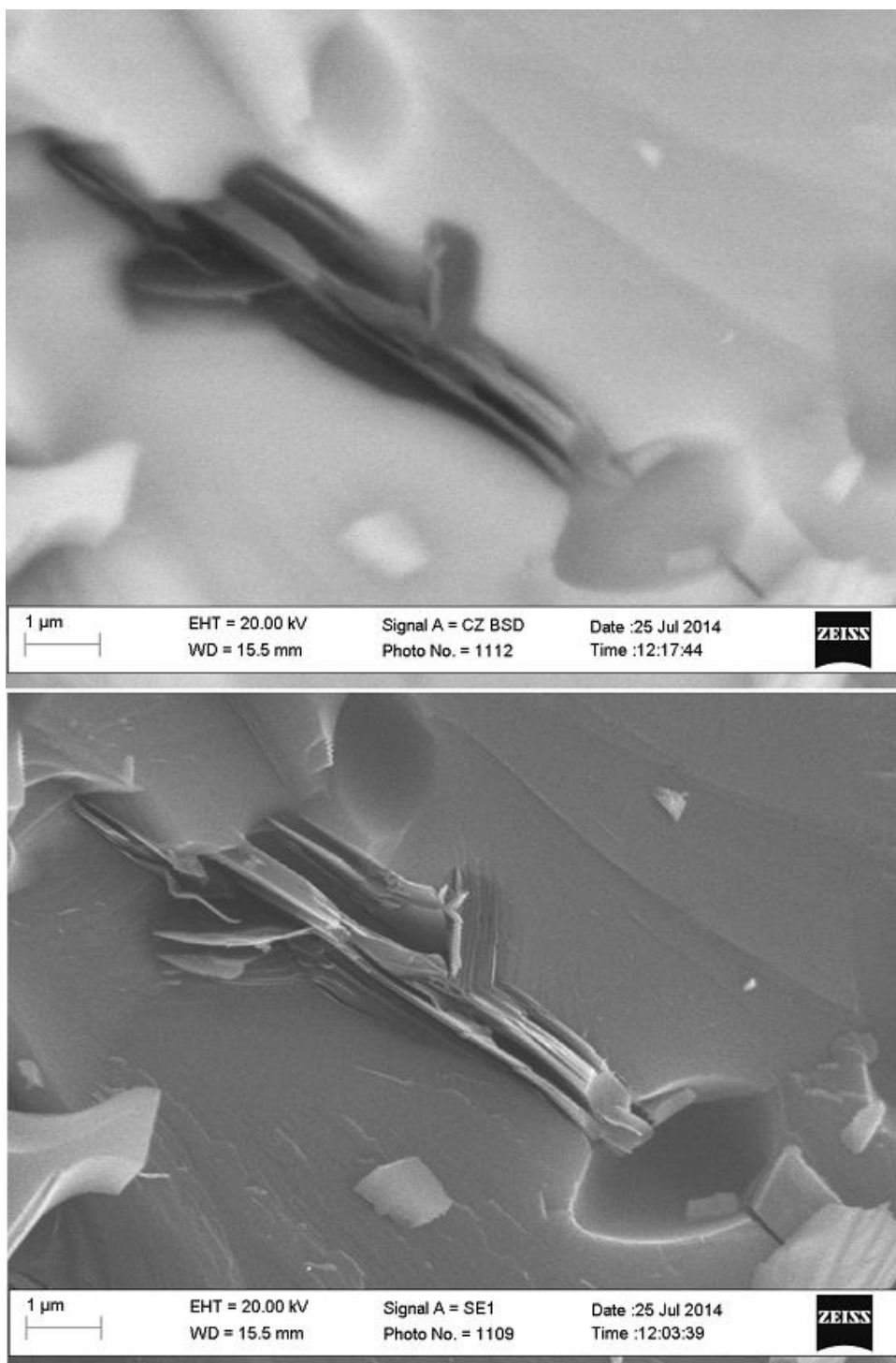


Рис. 5.14. Пластівчасте включення графіту (зразок 5.8)

Графіт, розподілений в твердій карбідо-боридній матриці неоднорідно (Рис.5.39). Істотна частина карбону зібрана в 10 – 50μм ділянках разом із включеннями TiB_2 (Рис.5.12, 5.13), в той час як решта формує включення пластівчастої форми (Рис.5.14).

Цікаво, що додаткове розмелювання вихідної порошкової суміші не вплинуло на вищезазначений розподіл графітових ділянок, тож він також має бути пов'язаним із процесом реакційного синтезу матеріалу.

Безконтактна взаємодія між TiC та B_4C

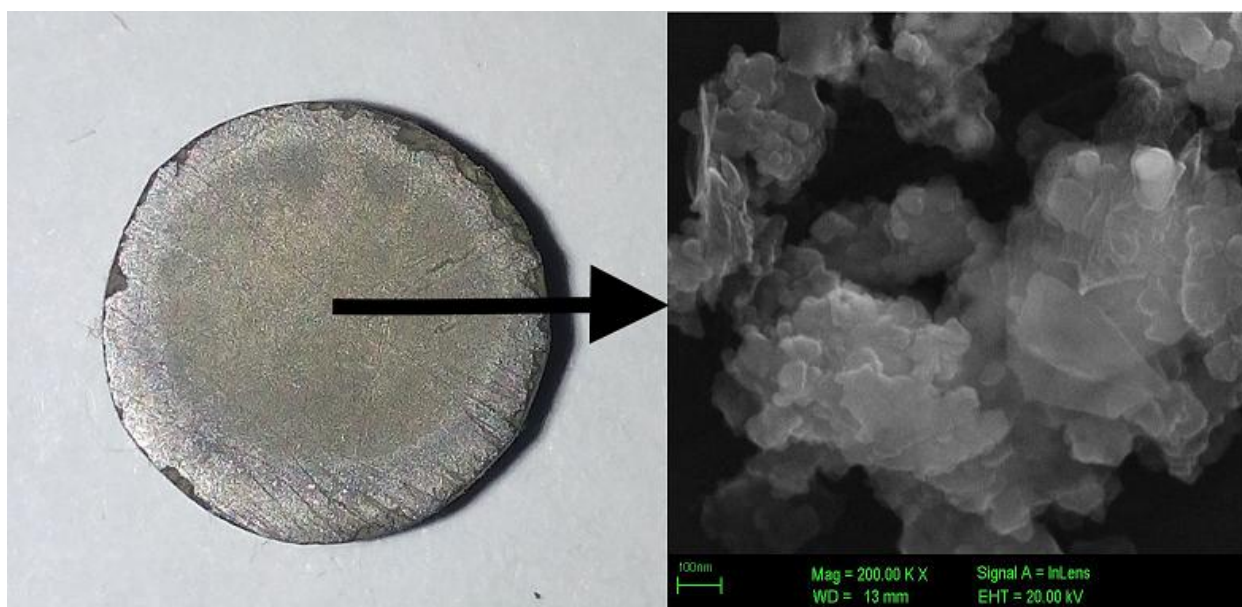


Рис. 5.15. Поверхня карбіду титану після відпалу збірки з Рис.5.7 в вакуумі при 1900°C

Відпал збірки, представленої на Рис.5.7 при температурах до 1300°C не призводить до зміни фазового складу поверхонь дисків (Див. Табл.5.5). При температурах, вищих за 1400°C спостерігається формування дибориду титану на поверхні диска TiC , в той час як карбід бору розпадається, втрачаючи атоми бору. Розпад карбіду бору інтенсифікується при вищих температурах, призводячи до того, що диборид титану стає основним компонентом поверхні дисків TiC (Рис.5.15). Вміст дибориду не залежить від атмосфери та

істотно підвищується у вакуумі. Отже, всупереч припущенню Притули [175] щодо важливості кисню для активації розпаду карбіду бору, основним механізмом переходу атомів бору до пластини карбіду титану здається термічна дисоціація та сублимація, які можуть бути причиною швидкої взаємодії між TiC та B₄C в досліджених порошкових сумішах.

Таблиця 5.5. Фазовий склад (згідно даним рентгенівського фазового аналізу) поверхонь зразків B₄C та TiC (Рис. 5.13) після відпалу

Температура та атмосфера відпалу	Фазовий склад поверхні, ат. %					
	TiC				B ₄ C	
	TiC	TiB ₂	TiCN	BN	B ₄ C	C (графіт)
1100 °С (повітря)	100	-	-	-	97	3
1300 °С (повітря)	100	-	-	-	95	5
1400 °С (повітря)	94	2	4	-	66	34
1500 °С (повітря)	57	33	10	-	62	38
1900 °С (повітря)	23	52	23	3	58	42
1900 °С (аргон)	33	67	-	-	57	43
1900 °С (вакуум)	11	89	-	-	50	50

Механізми формування структури

Кореляція між стадіями ущільнення та реакції (Рис.5.7, 5.8) разом із істотним зменшенням температури та часу гарячого пресування порівняно із режимами створення подібних матеріалів, представленими в [168], дозволяє припустити, що основну роль у формуванні структури представлених композитів відіграє взаємодія (5.1), що відбувається в процесі консолідації вихідних порошкових сумішей. Температура спікання зразків ($\leq 1900^\circ\text{C}$) є істотно нижчою за температури плавлення як початкових компонентів, так і продуктів, отже взаємодія карбідів бору та титану відбувається без наявності рідкої фази.

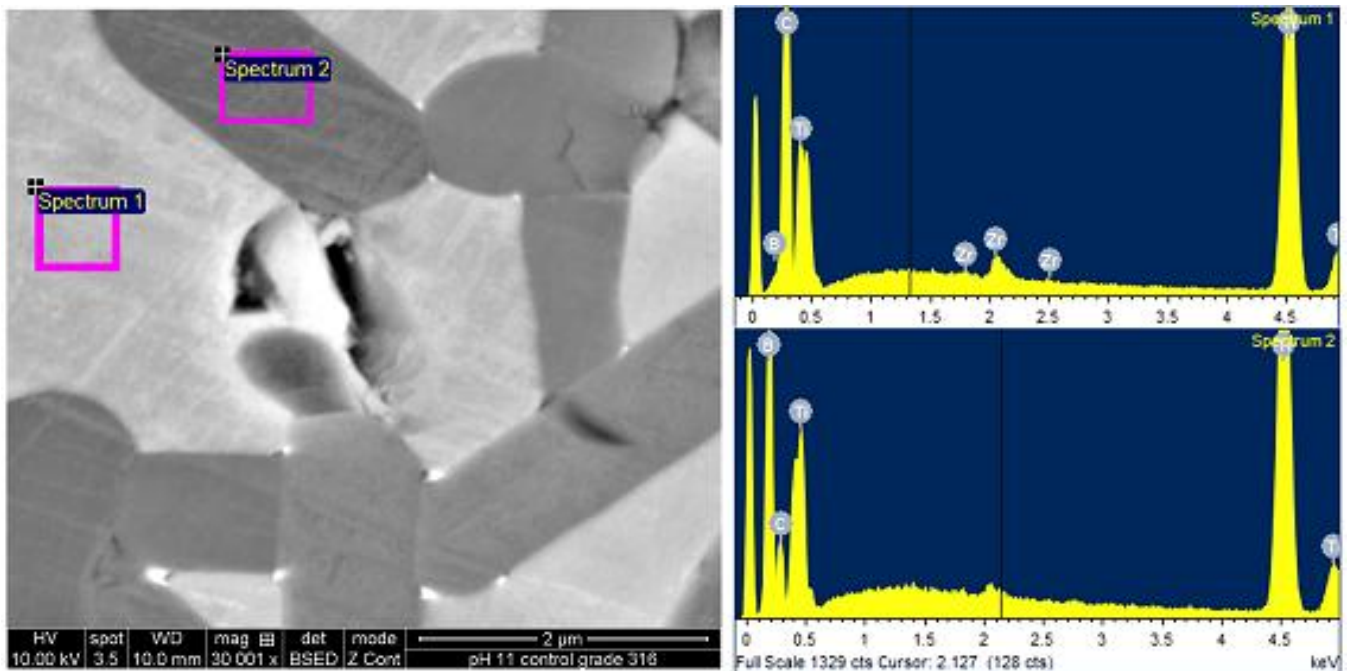


Рис. 5.16. Енергодисперсійний аналіз полірованої поверхні зразка 5.8

Аналіз поверхонь TiC та B_4C після відпалу в різних атмосферах (Табл.5.5) підтверджує припущення щодо сублімації бору та його транспорту до поверхні TiC через газову фазу. Масопереніс, який є найбільш інтенсивним в вакуумі, сповільнюється в аргоні, оскільки сублімовані атоми стикаються із атмосферними. Williams [176] та Venables [177] досліджуючи карбід титану із домішкою бору помітили виникнення В-містких пластинчастих преципітатів при вмісті бору 0.01%. Venables [177] довів, що преципітати є не чим іншим як пластинками TiB_2 товщиною порядку декількох нанометрів, що гетерогенно зароджуються на дислокаційних петлях. Такі зародки, що з'являються за умови постійного джерела бору мають швидко виростати, заміщуючи ґратку карбиду титану. Межа розчинності карбону в речовині різко спадає, спричинюючи його міграцію в напрямку границі зародка, де він розчинюється в карбідному зерні, або, за відсутності вакантних місць, збирається в окремі графітові включення (Рис.5.14). Новий кристал дибориду, що з'являється у відповідності з описаним механізмом може захопити значну кількість атомів вуглецю, що не встигли залишити TiC протягом формування TiB_2 . Результати

енергодисперсійного аналізу (Рис.5.16) показують, що зерна дибориду дійсно містять до 10ат% атомів вуглецю. Слід зазначити, що, згідно [178], розчинність вуглецю в дибориді титану не перевищує 2ат%, тож твердий розчин знаходиться у надзвичайно нерівноважному стані. Високий рівень метастабільності реакційнопресованих композитів в подібних системах був підтверджений за допомогою електронного та нейтронного опромінення відповідних зразків, що супроводжувалося підвищенням вмісту графіту та деяких тугоплавких фаз в матеріалах [179], [180].

Таким чином, враховуючи механізми та кінетику реакції, перша стадія формування структури композиту починається при $T > 1000^{\circ}\text{C}$ із дифузії бору в зерна карбиду титану крізь міжзеренні контакти. Після накопичення бору в певному об'ємі TiC починається зародження нанопластівців TiB_2 . Невідповідність ґраток разом із виділенням зародків графіту призводить до відлущування зародків від материнського зерна в результаті дії зовнішнього тиску. Таке руйнування контактних ділянок спричинює протікання першої стадії ущільнення та пояснює наявність субмікронних частинок TiB_2 (Рис.5.10). Реакція сповільнюється в результаті формування шару продуктів між зернами реагентів. Подальше підвищення температури призводить до сублімації бору із всіх поверхонь зерен B_4C . Транспорт атомів бору до поверхонь кристалів карбиду титану вже не обмежений лише міжзеренними контактами, тож починається друга стадія реакції та ущільнення.

Як вже було зазначено, тепловий ефект реакції (5.1) становить $\Delta H \approx 130 \text{ кДж/моль}$ та зумовлює адіабатичну температуру до 2500°C , що вище, ніж температура розпаду карбиду бору (2450°C). Швидке збіднення поверхні останнього спричинює дифузію атомів бору з внутрішніх частин кристалів та формування вакансій та вакансійних кластерів. Такі кластери об'єднуються в порожнини, представлені на Рис.5.10а та 5.10б. Коли кількість TiC достатня, процес збіднення B_4C може продовжуватись, залишаючи кінець кінцем досить великі графітові зерна на його місці. Атоми вуглецю, заміщені бором протягом перетворення карбиду титану на його борид, скупчуються біля

границі зерен TiB_2 , або збільшуючи залишки карбїду бору, або формуючи окремі пластівчасті зерна (Рис.5.13, 5.14). Виникнення таких преципітатів відповідає даним John та Jenkins [181], які вказували на схожі ефекти при відпалі суміші TiC та графіту. Коли кількість вуглецю є недостатньою для перенасичення сусідню гратку карбїду титану, можна спостерігати чисту межу розділу між TiC та TiB_2 (Рис.5.16).

Отже

- Взаємодія між TiC та B_4C починається з накопичення атомів бору в зернах карбїду титану. Пластівчасті зародки TiB_2 виникають та починають швидко зростати виштовхуючи вуглець. Друга стадія процесу пов'язана із сублімацією бору та осадженням його атомів на всіх поверхнях зерен TiC . Таке масоперенесення дозволяє завершити реакцію протягом декількох хвилин при температурі $1800^\circ C$.

- Ущільнення порошкових сумішей також відбувається в дві основні стадії, що корелюють із стадіями реакційного процесу, дозволяючи одержати безпоруваті тугоплавкі матеріали при температурах $1800 - 1950^\circ C$ протягом 16 хвилин.

5.3. Механізми та кінетика утворення нових фаз протягом високотемпературної взаємодії карбїдів титану та бору

З метою подальшого з'ясування механізмів фізико-хімічної взаємодії між карбїдами титану та бору, були зроблені три серії зразків на основі наступних вихідних порошоків: TiC ($\sim 70\mu m$), TiC ($\sim 3\mu m$), B_4C ($\sim 60\mu m$) та B_4C ($\sim 2\mu m$). Порошкові суміші трьох різних складів (Табл.5.6) були змішані протягом 5 хвилин та спечені в графітових матрицях при температурі $1800^\circ C$ та тискові $30MPa$. Час ізотермічної витримки змінювався від 2 до 16 хвилин. Склад зразків було обрано таким чином, щоб забезпечити надлишок дрібнодисперсної компоненти для спостереження за еволюцією карбїду бору

(зразки 5.14 – 5.17 та 5.22 – 5.25) та карбїду титану (5.18 – 5.21) протягом процесу.

Таблиця 5.6. Склад шихти та час витримки при температурі 1800°C та тисковї 30МПа

№	TiC (3µm), at.%	TiC (70µm), at.%	B ₄ C (2µm), at.%	B ₄ C (60µm), at.%	t, min
5.14	60	-	-	40	2
5.15	60	-	-	40	4
5.16	60	-	-	40	8
5.17	60	-	-	40	16
5.18	-	30	70	-	2
5.19	-	30	70	-	4
5.20	-	30	70	-	8
5.21	-	30	70	-	16
5.22	30	-	70	-	2
5.23	30	-	70	-	4
5.24	30	-	70	-	8
5.25	30	-	70	-	16

Склад синтезованих зразків визначали за допомогою рентгенівського фазового аналізу, мікроструктуру – за допомогою скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійного аналізу.

Результати

Фазовий склад зразків 5.14 – 5.17 із крупними зернами B₄C та надлишком дрібнодисперсного TiC у вихідних порошках очікувано змінювався із часом ізотермічної витримки, втрачаючи карбїди бору та титану та накопичуючи TiB₂ та графіт (Див. Рис.5.17). Можна бачити, що в

той час, як реакція (5.1) майже завершується через 8 хвилин, чіткий пік графіту наявний лише на рентгенограмі зразку 5.17 (час витримки 16 хвилин), відображаючи графітизацію вільного вуглецю між 8-ю та 16-ю хвилинами.

Поверхня руйнування зразку 5.15, представлена на Рис.5.18, містить великі (~40μm) темні зерна оточені дрібними (<5μm). Елементний склад центрального темного зерна (Див. Рис.5.18) відповідає карбиду бору. Однак, лінійний елементний аналіз показує наявність бору навколо центрального зерна, так само, як і різке підвищення вмісту вуглецю на його поверхні.

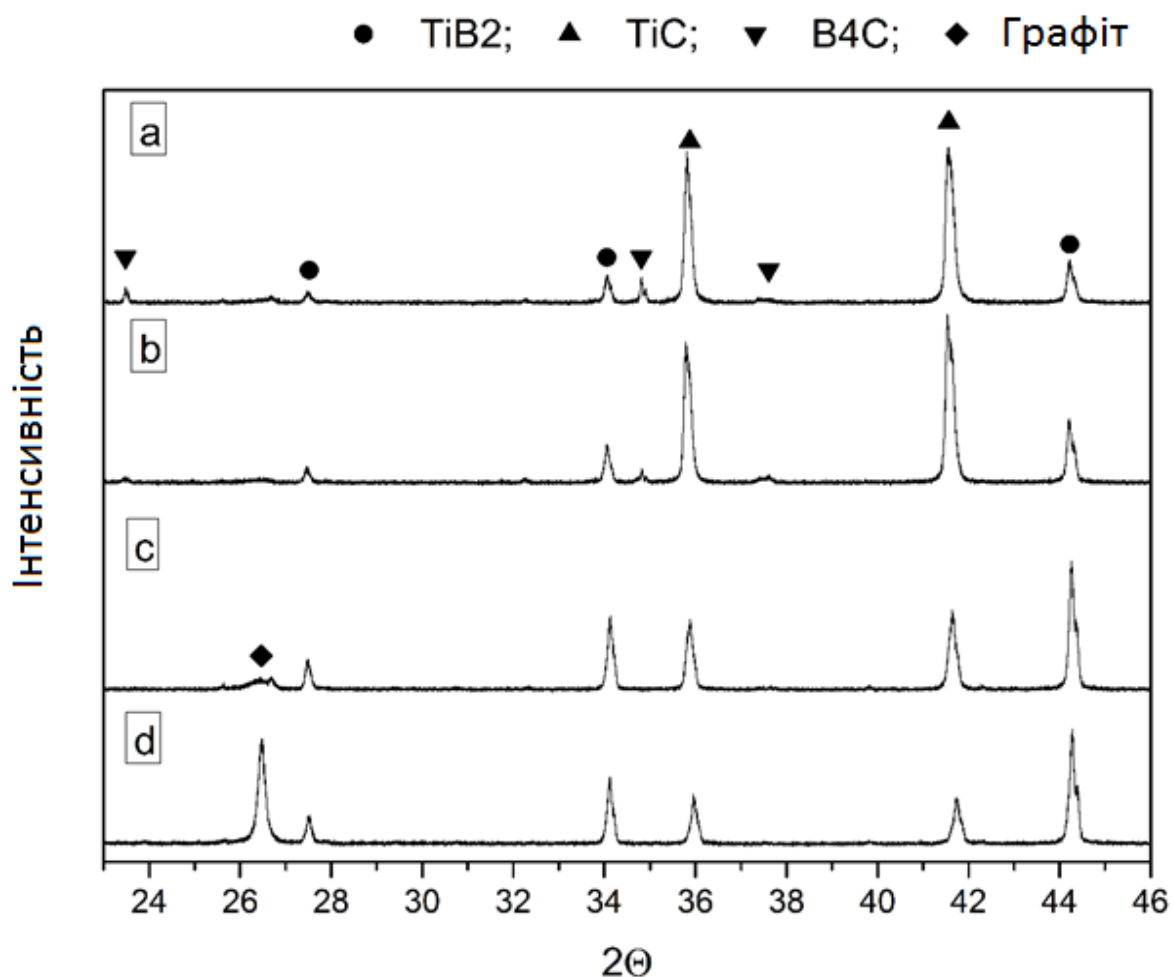


Рис. 5.17. Рентгенограми шихт із крупними зернами B₄C та надлишком TiC, синтезованих при температурі 1800°C протягом 2 хвилин (a), 4 хвилин (b), 8 хвилин (c), 16 хвилин (d) (зразки 5.14 – 5.17)

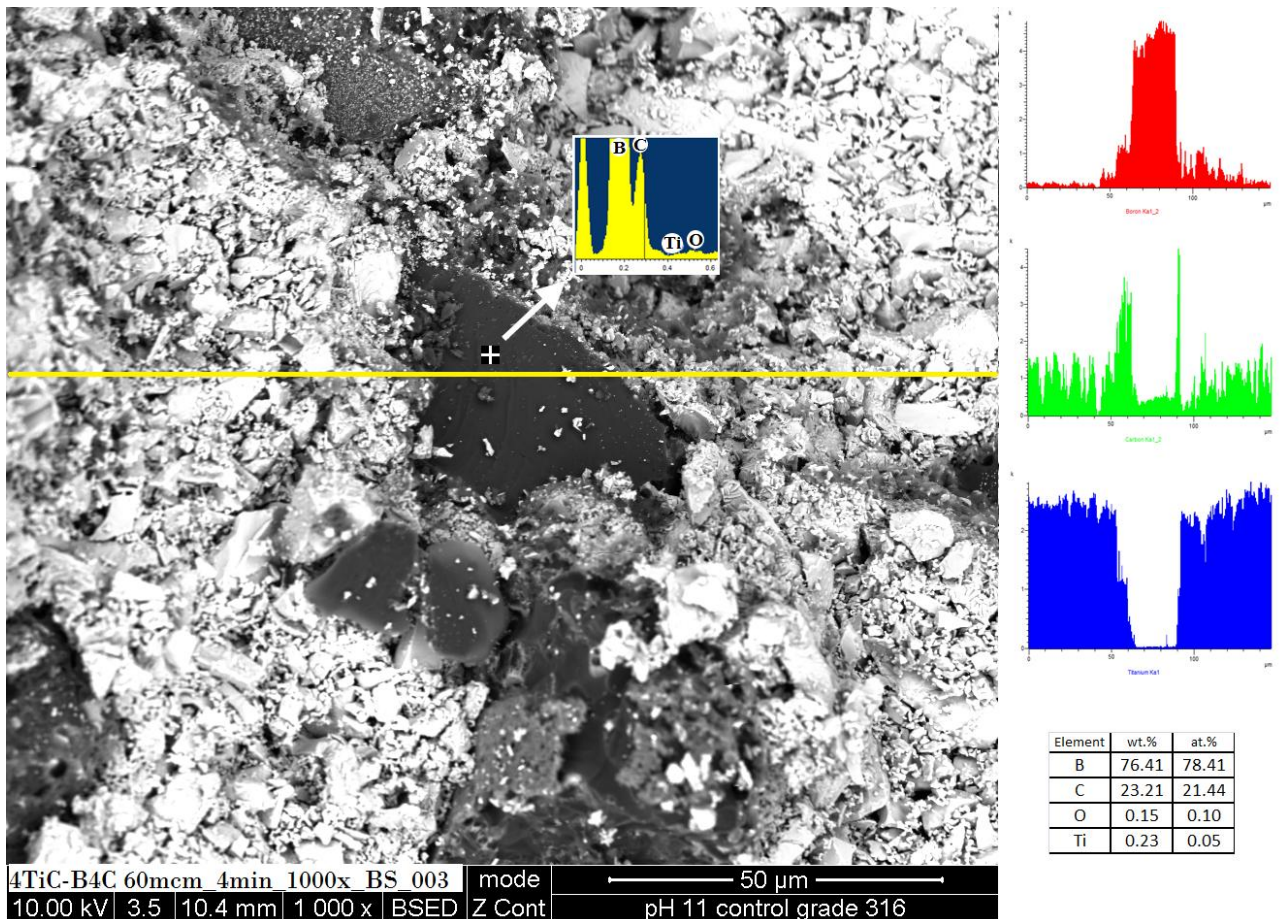


Рис. 5.18. Поверхня руйнування зразка 5.15 (час витримки 4 хвилини) із лінійним та точковим енергодисперсійним аналізом

Енергодисперсійне картування частинки карбиду бору, представлене на Рис.5.19, дозволяє спостерігати три типи об'єктів: (1) збагачена бором внутрішня частина зерна B_4C ; (2) збагачені титаном субмікронні об'єкти, занурені в B_4C , які, враховуючи дані рентгенівського аналізу, є зародками TiB_2 ; (3) збагачена вуглецем піно-подібна речовина, що покриває карбід бору. Отже, можна бачити, що представлена в [173] початкова стадія взаємодії між TiC та B_4C , яка полягає у швидкому збідненні поверхні карбиду бору, спричинену проникненням бору в оточуючі зерна TiC , призводить до утворення вуглецевої піни. Формування такої піни через проміжні B-C метастабільні сполуки можна розглядати як процес швидкого підвищення концентрації вакансій, а отже і коефіцієнтів дифузії. Деякі атоми титану, рухливість яких зростає в результаті протікання реакції на поверхні TiC ,

проходять через В-С прошарок та накопичуються у внутрішніх частинах карбидоборного зерна, спричинюючи виникнення кластерів дибориду.

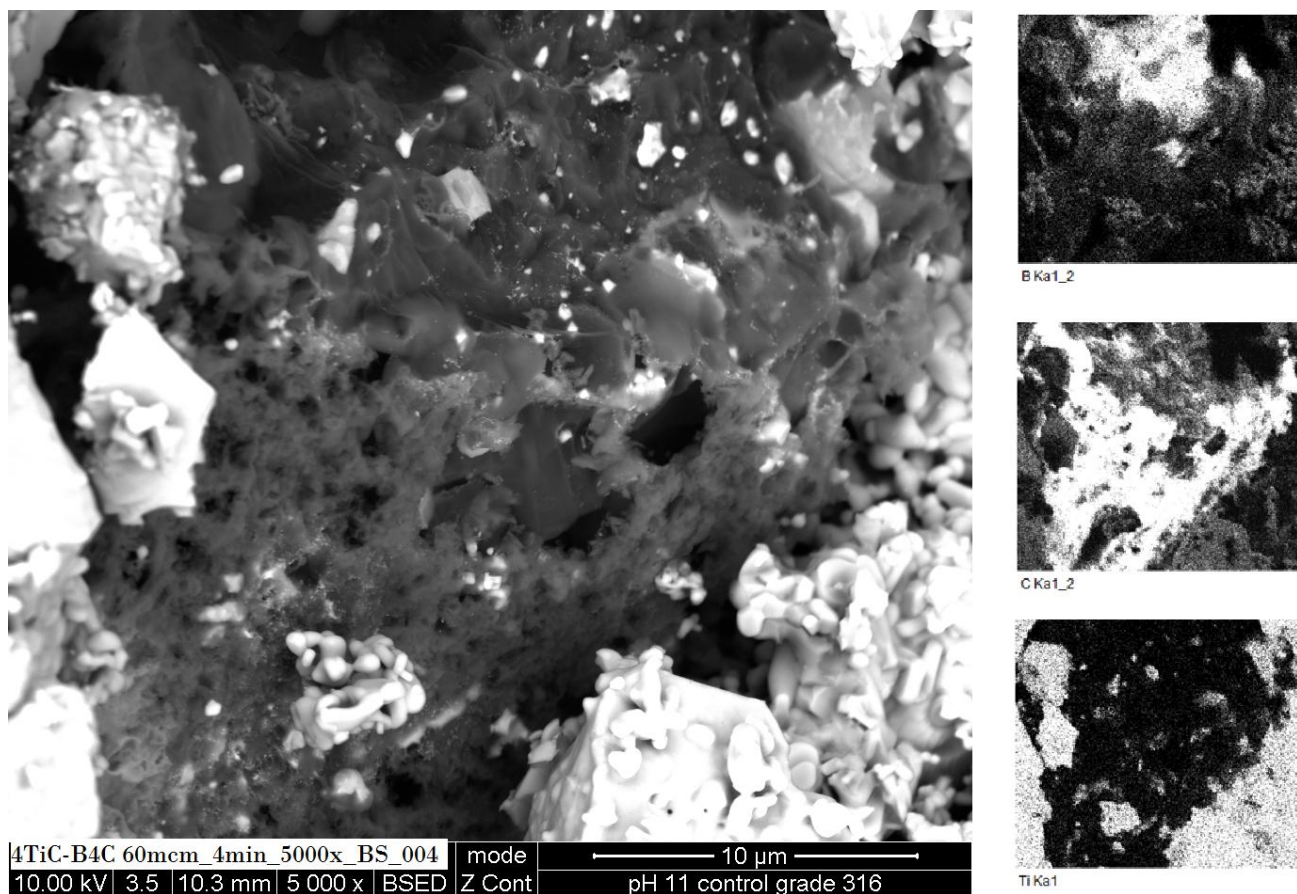


Рис. 5.19. Вуглецева піна та субмікронні частинки TiB_2 на поверхні зерен карбиду бору. Зразок 5.19 (1800°C, 4 хвилини)

Як вже було зазначено, початкова кількість карбиду титану в зразках 5.14 – 5.17 була надлишковою щодо карбиду бору. Отже, беручи до уваги, що вуглецева піна не може перешкоджати виділенню атомів бору через газову фазу, великі розміри зерен V_4C не можуть перешкоджати його розпаду. Рис.5.20, що ілюструє електронномікроскопічний та енергодисперсійний аналіз тієї ж порошкової суміші після спікання протягом 8 хвилин (зразок 5.16) підтверджує дане твердження та дозволяє визначити три різні фази як (1) вуглець (темно-сірі високопоруваті області), (2) диборид титану, що містить істотну кількість вуглецю (сірі ділянки, що оточують великі вуглецеві зерна) та (3) карбід титану, що містить домішку бору (світло-сірі області).

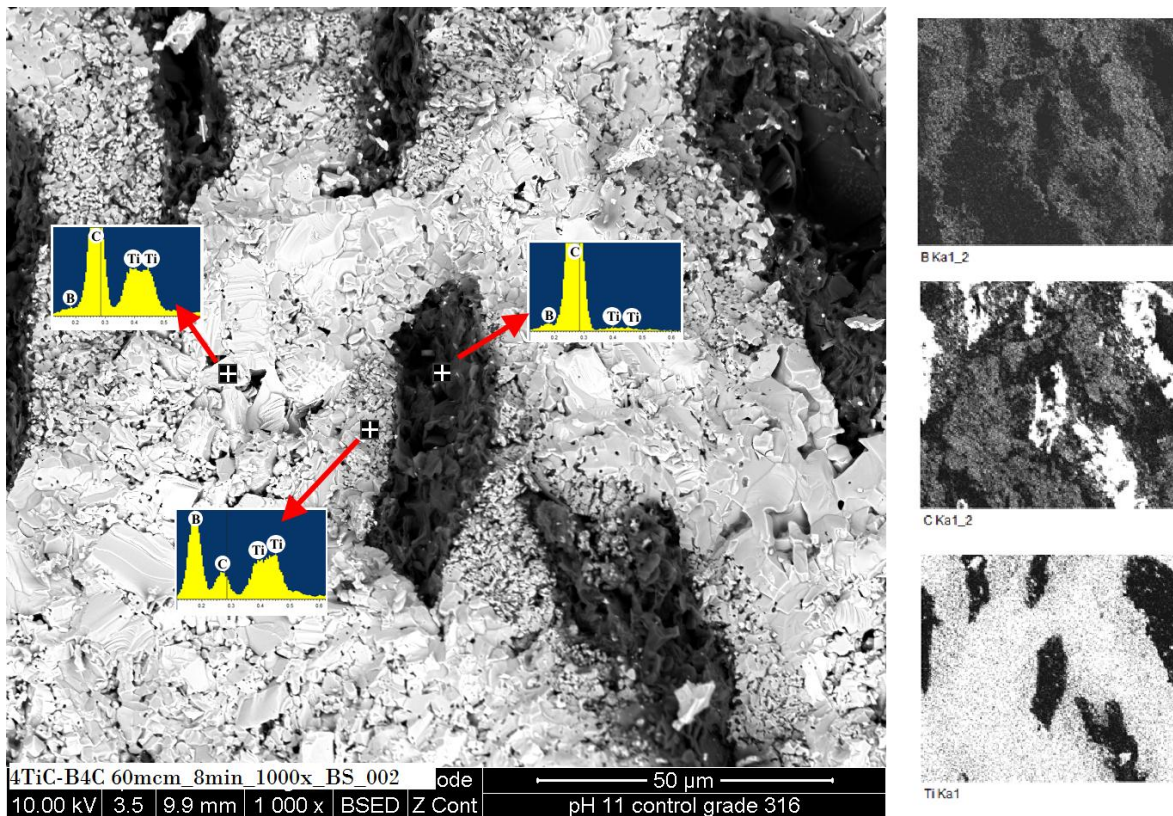


Рис. 5.20. Поверхня руйнування зразка 5.16 (час відпалу 8 хвилин)

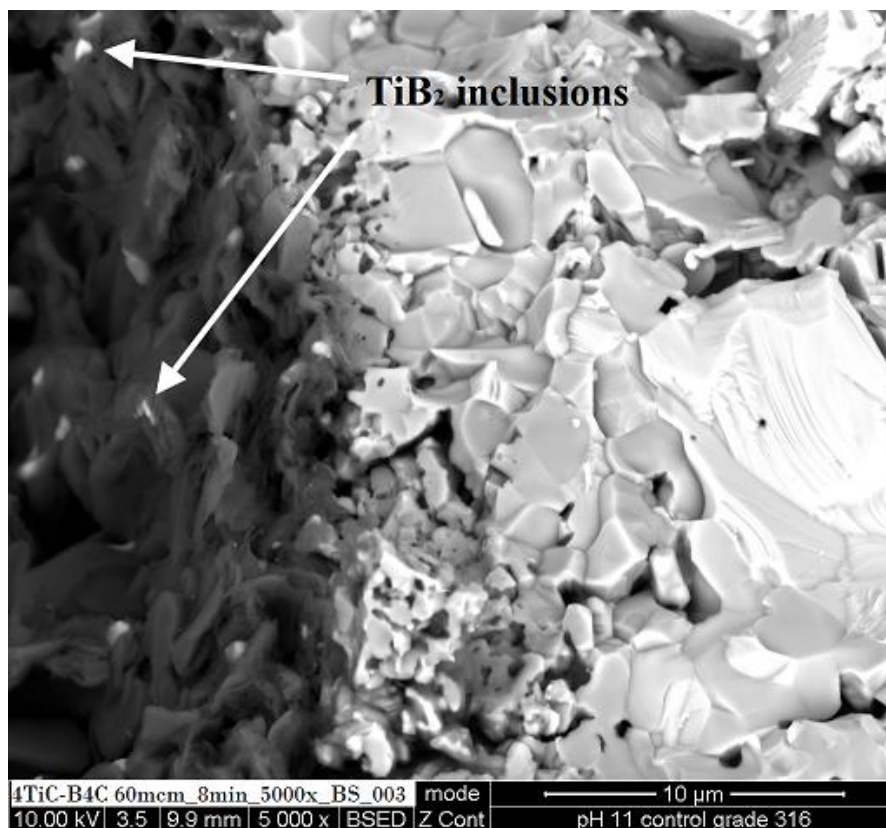


Рис. 5.21. Поверхня руйнування зразка 5.16 (час відпалу 8 хвилин)

Як можна бачити з Рис.5.20 та 5.21, дрібні частинки дибориду титану можна спостерігати всередині великих графітових областей, які можуть бути

лише залишками крупних зерен карбїду бору. Подальше підвищення часу гарячого пресування призводить до ущільнення цих великих включень разом із виділенням окремих графітових зерен (Див. Рис.5.22).

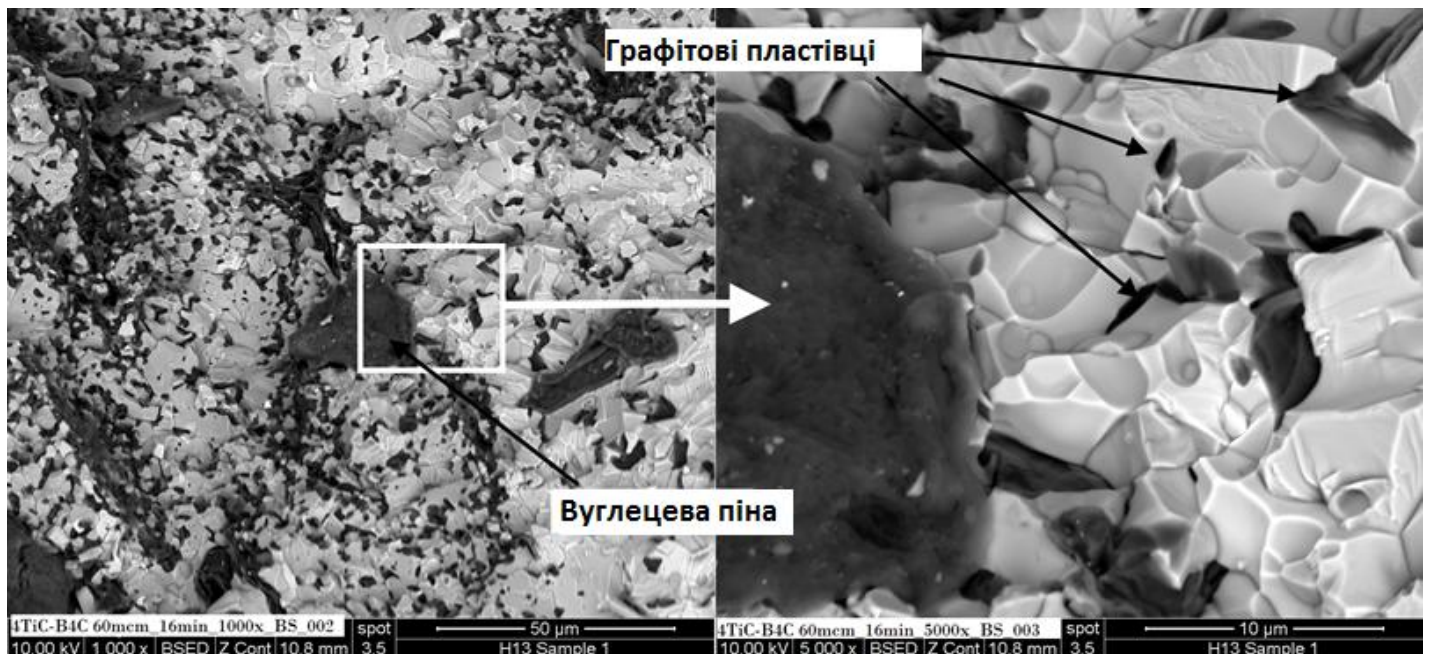


Рис. 5.22. Різні форми виділення вуглецю: піно-подібне покриття на поверхні великих графітових включеннях (залишки B_4C) та окремі вуглецеві пластинки. Зразок 5.17 (час витримки 16 хвилин)

Отже, ми визначили шляхи виходу атомів бору з зерен його карбїду, так само, як і виникнення включень TiB_2 всередині залишків B_4C . Друга частина роботи полягає в тому, щоб перевірити механізми формування дибориду титану з його карбїду. І зараз ми будемо досліджувати зразки 5.18 – 5.21, що були виготовлені шляхом гарячого пресування порошкової суміші великих ($\sim 70\mu m$) кристалів TiC із надлишком маленьких ($\sim 2\mu m$) зерен карбїду бору.

Еволюція фазового складу зразків (Див. Рис.5.23) не має ніяких несподіваних особливостей та являє собою наслідок протікання реакції (5.1). Поверхня руйнування зразка 5.20, виготовленого протягом 8 хвилин (Рис.5.24) є оберненою до структури зразка 5.16 із тим самим часом витримки. Очевидно, що карбїд титану (світла фаза) не розпадається

протягом процесу, але взаємодіє із бором, формуючи неперервний ~6μм шар TiB_2 на своїй поверхні (Див. Табл.5.7).

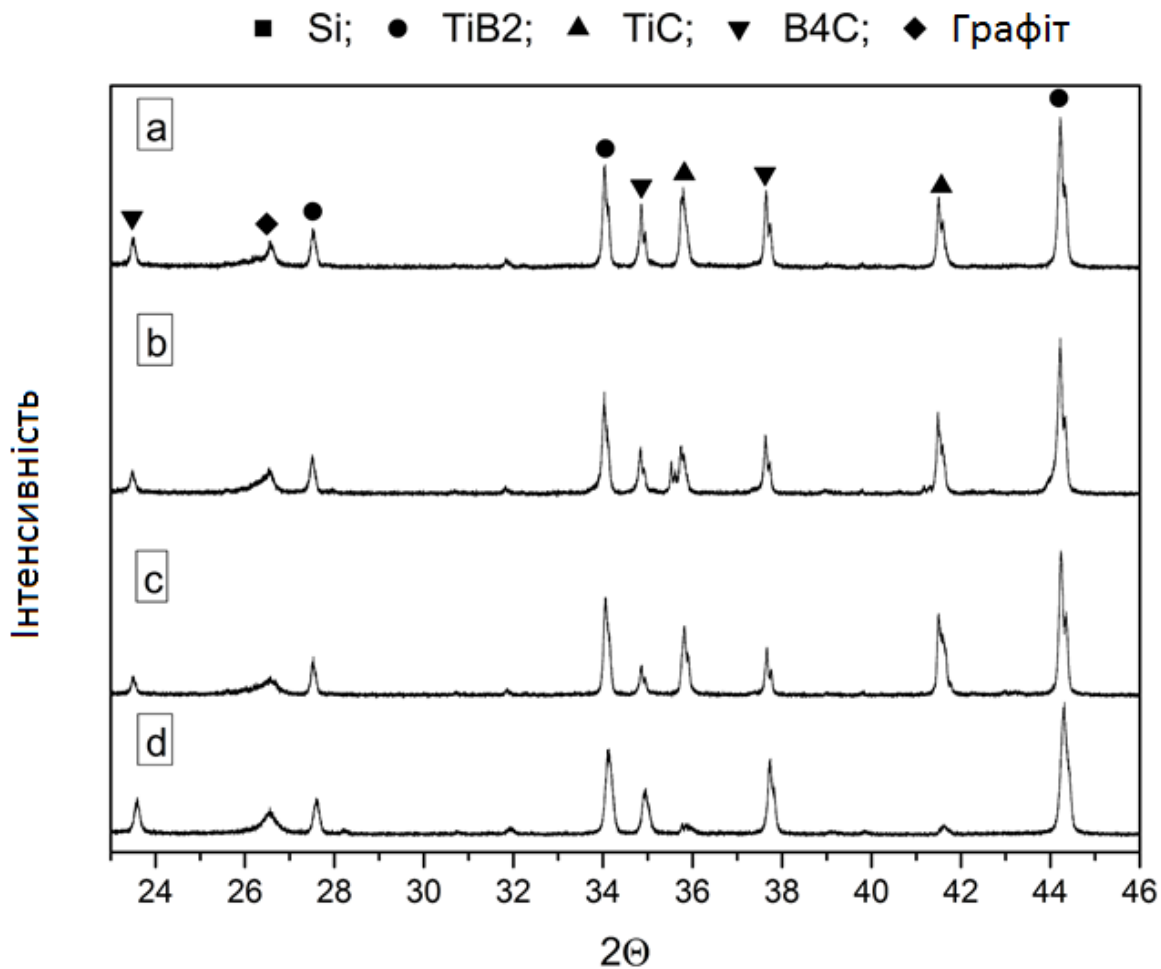


Рис. 5.23. Дифрактограми шихт на основі крупних зерен TiC та надлишку дрібнодисперсного B_4C , спечених при $1800^\circ C$ протягом 2 хв. (а), 4 хв. (b), 8 хв. (c), 16 хв. (d) (зразки 2.1 – 2.4)

Таб 5.7. Елементний аналіз зразка 5.16 (Див. Рис.5.24)

№ спектру	B, ат.%	C, ат.%	Ti, ат.%
1	78	22	-
2	66	2	34
3	6	45	49

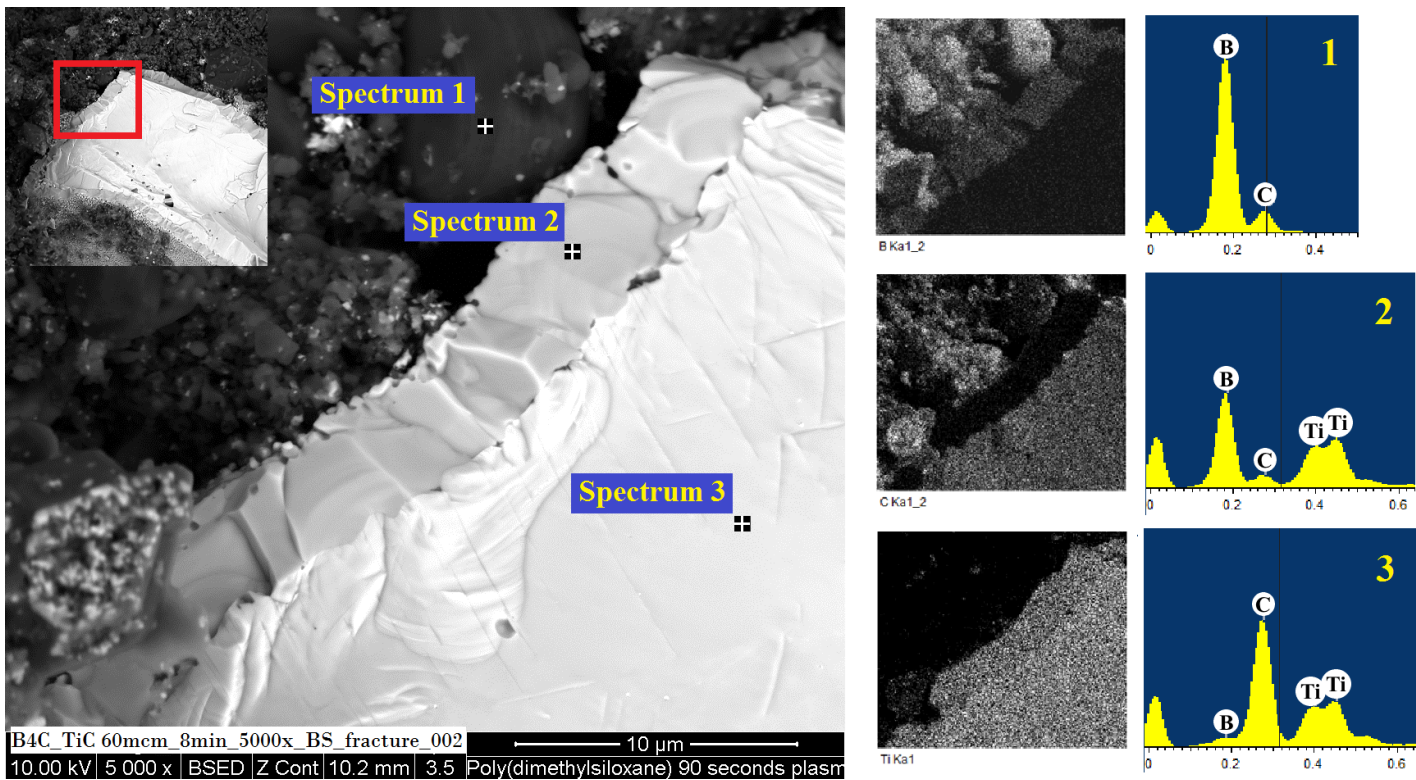


Рис. 5.24. Поверхня руйнування зразка 5.16 (час витримки 8 хвилин)

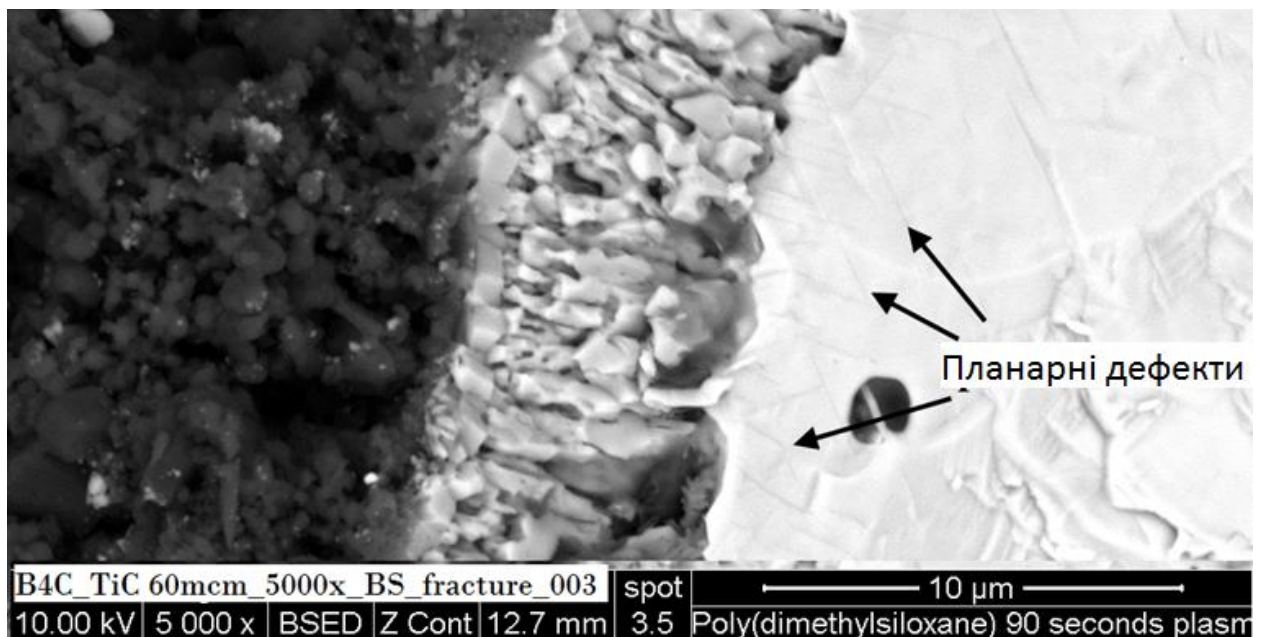


Рис. 5.25. Поверхня руйнування зразка 5.18(час витримки 2 хвилини)

Як показано Schmidt та Borchardt [182], коефіцієнт дифузії бору в TiB_2 підкоряється рівнянню Ареніуса із енергією активації 2.2eV та передекспоненційним множником $4 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$. Враховуючи параметри синтезу

зразку ($t = 8$ хвилин та $T = 1800^{\circ}\text{C}$), довжина дифузії ($L=2(Dt)^{1/2}$) становить $\sim 10\text{nm}$, що на 2 порядки менше, ніж товщина шару TiB_2 . Отже, процес не може відбуватися шляхом неперервного росту дибориду титану на поверхні зерен карбиду.

Структура поверхні руйнування зразка 5.18 (Див. Табл.5.6) показує, що границя розділу між карбідами бору та титану через 2 хвилини (Рис.5.25) суттєво відрізняється від зображеної на Рис.5.24 (ізотермічна витримка 8 хвилин).

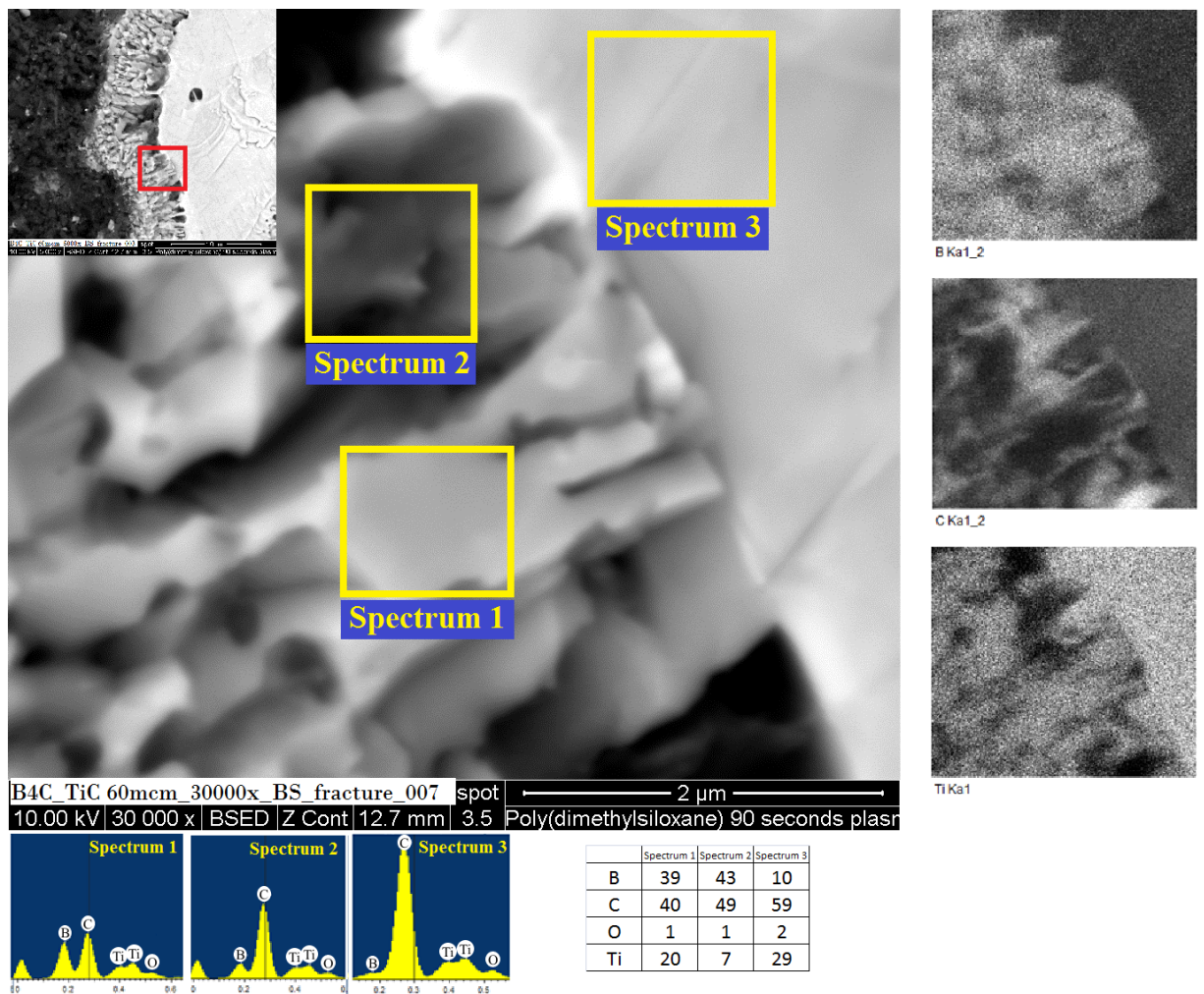


Рис. 5.26. Реакційний шар між зерном TiC та матрицею B_4C . Зразок 5.18 (час витримки 2 хвилини)

В даному випадку ми не бачимо суцільного шару TiB_2 , але досить порувату неоднорідну суміш субмікронних зерен. Можна розрізнити 3 різних частини реакційного шару: «зовнішню» (найбільш віддалену від TiC), що

містить приблизно рівносні сірі зерна, «проміжну», що складається з видовжених частинок та найбільш порувату «внутрішню» із схожою на аморфну темну фазу.

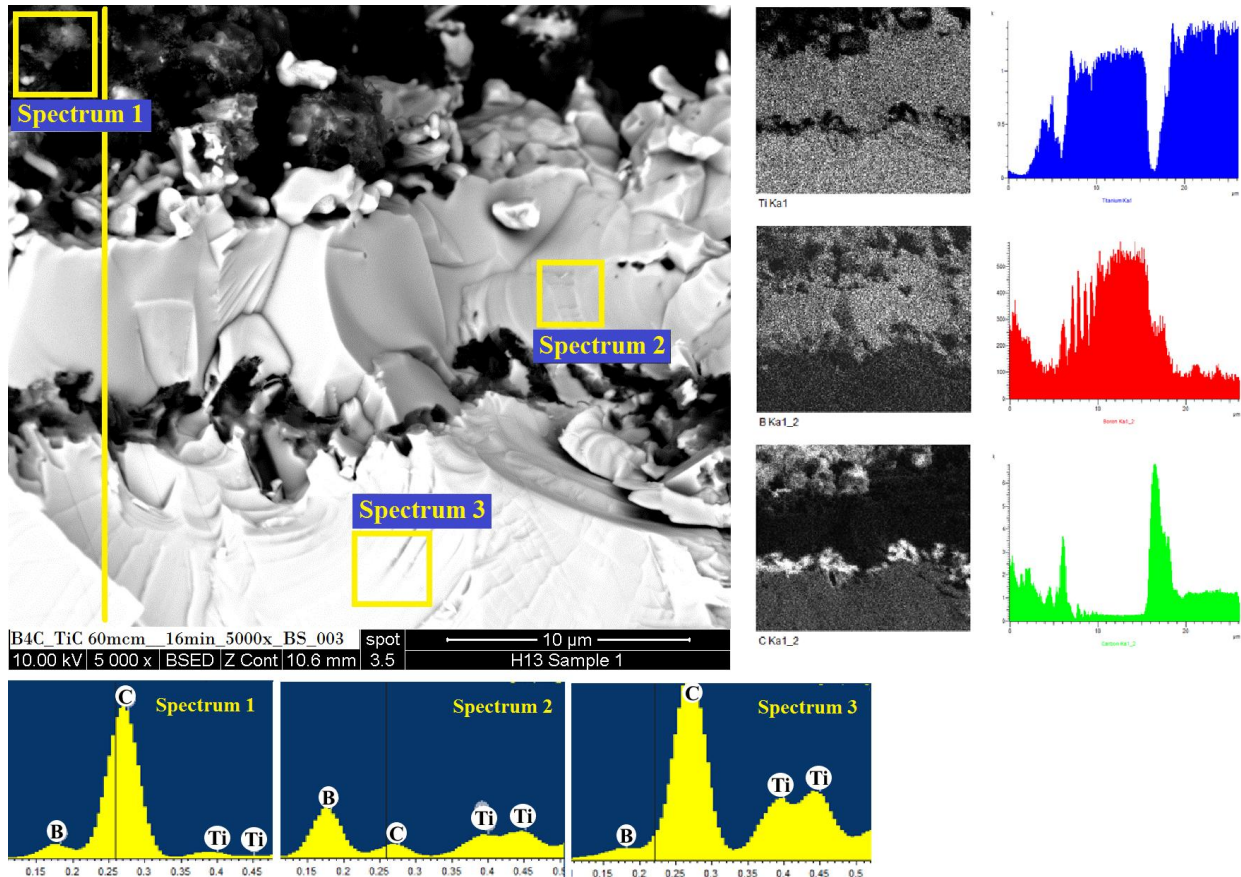


Рис. 5.27. Реакційний шар зразка 5.21. (час витримки 16 хвилин)

Спикання суміші $V_4C-60\mu mTiC$ протягом 16 хвилин істотно змінює реакційну область (Див. Рис.5.27). Аналогічно до 8-хвилинного зразка 5.20, шар дибориду титану суцільний та має ту саму товщину ($\sim 6\mu m$), що вказує на те, що процес наростання TiB_2 в цілому завершується після 8 хвилин. Однак, на відміну від 5.20, витримка протягом 16 хвилин призводить до виникнення вуглецевих включень на межі розділу TiB_2-TiC . Включення мають пластинчасту форму та могли виникнути лише внаслідок агломерації карбону, що був заміщений в TiC атомами бору в процесі реакції.

Обговорення

Порівняння зразків 5.17 та 5.21 (Рис.5.27 та 5.20) показує, що загальний опис реакції при 1800°C має бути наступним: карбід бору розпадається, втрачаючи бор, який переходить всередину зерен TiC , заміщуючи вуглець та формуючи TiB_2 . Енергія Гіббса карбіду бору залишається від'ємною аж до 2450°C, відображаючи стабільність цієї фази при підвищених температурах. Отже, він не може самодовільно розпастися на тверді бор та графіт при 1800°C. Це означає, що сублімація B з B_4C є єдиним термодинамічно можливим способом розпаду останнього, та доведена нами експериментально [173]. Останнє означає, що розпад карбіду бору може відбуватись тільки на границі зерна та для продовження потребує транспорту бору з середини його кристалітів. Цей потік атомів B створює велику кількість вакансій, вакансійних кластерів та вільних поверхонь всередині зерен, спрощуючи дифузію титану в карбід бору, що пояснює виникнення субмікронних кластерів TiB_2 , оточених зерном B_4C . Той самий потік борних атомів має бути причиною і виникнення огранених порожнин, представлених у попередніх частинах цього розділу.

Можна також бачити, що поверхні руйнування зразків, які містять великі зерна карбіду бору не мають огранених порожнин (Див. Рис.5. 18, 5.20, 5.22). Можливим поясненням цього факту може бути наступне: карбід бору в зразках 5.14 – 5.17 був в дефіциті. Отже, кристали B_4C розпадалися скоріше, ніж вище згадані порожнини мали час сформуватися. Щоб довести це твердження ми виготовили додаткові зразки 5.22 – 5.25 (Див. Табл.5.6) із надлишком крупних частинок B_4C . Рентгенограма зразка 5.25 (час витримки 16 хвилин, Рис.5.28) містить чіткі піки карбіду бору, зерна якого, представлені на Рис.5.29, містять достатню кількість огранених порожнин.

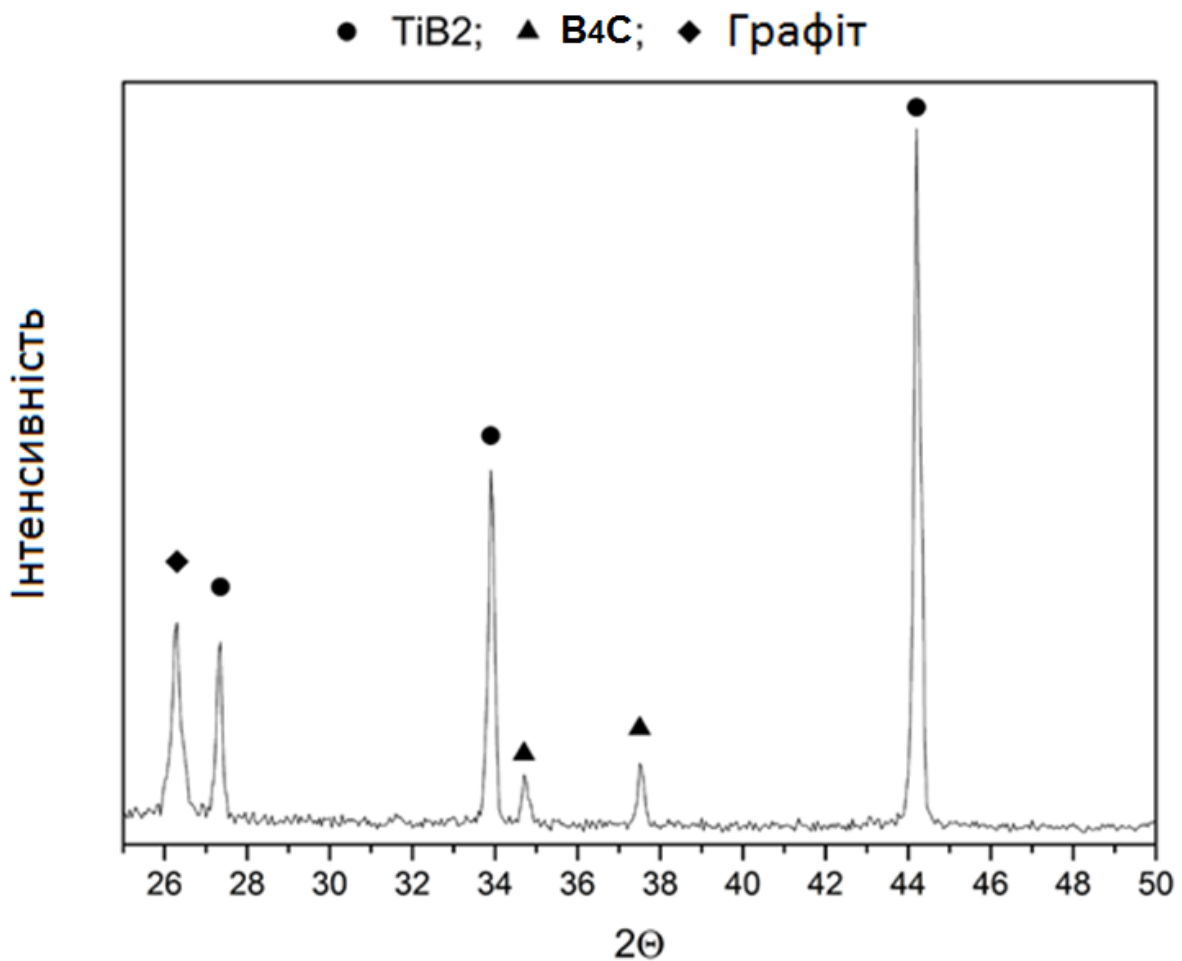


Рис. 5.28. Рентгенограма зразка 5.25. Надлишок карбїду бору, 1800°C, 16 хвилин

Як вже було вказано, повільна дифузія бору не дозволить йому пройти в достатній кількості через суцільний шар TiB₂. Veckales [177] показав, що дуже невелика домішка бору в карбїді титану викликає виникнення в ньому нанопластинок дибориду паралельних до площини (111). Вказані преципітати формуються на дислокаційних вузлах, концентрація яких може бути суттєво підвищена шляхом «деформування матеріалу при високих температурах» [177]. Очевидно, що проведений процес гарячого пресування є не чим іншим, як деформуванням при високих температурах та підвищуватиме концентрацію вказаних вузлів. Пластинки [177] мали товщину ~1нм та довжину порядку 0.5μм. Не зважаючи на те, що товщина

пластинок є надто малою, щоб бути дослідженою за допомогою скануючої електронної мікроскопії, сліди преципітатів могли бути помітними як раз у вигляді вже згаданих планарних дефектів в зернах TiC поблизу реакційної зони (Див. Рис.5.25).

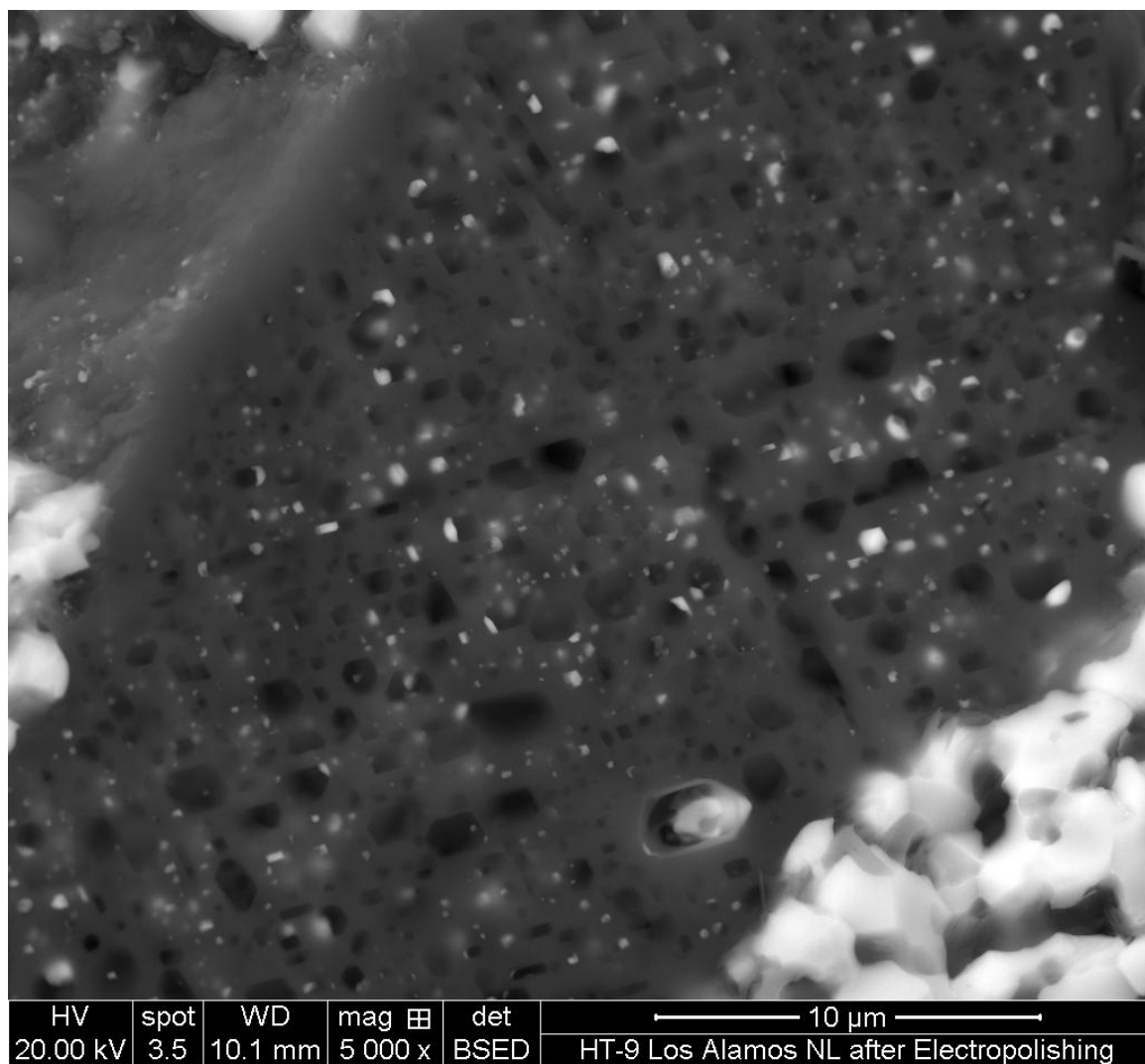


Рис. 5.29. Огранені порожнини в карбіді бору (Зразок 5.25, час витримки 16 хвилин)

Першопринципні обчислення показують, що введення атомів бору в TiC призводить до збільшення міжплощинної відстані на $\sim 8\%$. Отже, формування преципітатів TiB_2 породжуватиме істотні напруження розтягу, які будуть підвищуватися разом із зростанням пластинки. При певному рівні такі напруження можуть розколоти зерно TiC , відламуючи невелику частинку та

надаючи доступ атомам бору до осадження на новоутвореній поверхні. Послаблення зерна карбіду такими об'єктами може бути частково доведено гладкими ограненими виколами на поверхні руйнування зерен TiC (Див. Рис.5.30).



Рис. 5.30. Поверхня руйнування зерна TiC (біле) оточеного TiB₂ (сіре) із ограненими виколами

Таким чином реакція між карбідами титану та бору при 1800°C починається з сублимації бору та його транспорту до всіх вільних поверхонь зерен TiC та продовжується шляхом дифузії бору в карбід титану із утворенням пластівчастих преципітатів TiB₂. Ріст пластинок всередині зерен TiC спричинює збільшення напружень розтягу та відколювання

субмікронних часток карбїду титану з поверхні кристалів. Сублімований бор осаджується на нових поверхнях TiC і реакція продовжується, уникаючи необхідності транспорту бору шляхом твердофазної дифузії крізь неперервний шар TiB_2 . Описаний процес призводить до формування дрібнодисперсного поруватого шару $TiB_2-TiC-C-B$ товщиною 6 – 8 μm на поверхні великих зерен TiC протягом перших 2 хвилин процесу. Реакційний шар стає безпоруватим під впливом зовнішнього тиску протягом 8 хвилин, а через 16 хвилин вуглець, захоплений в результаті швидкої консолідації, виділяється у вигляді пластівчастих субмікронних включень на межі $TiC-TiB_2$. Швидке збіднення поверхні B_4C внаслідок сублімації бору спричинює дифузію його атомів з внутрішніх частин зерна, що зумовлює підвищення концентрації вакансій та ініціює два різні процеси: (1) дифузію атомів титану із формуванням субмікронних зародків TiB_2 всередині зерен карбїду бору та (2) сегрегацію борних вакансій в субмікронні огранені порожнини. Завершення реакції в умовах надлишку дрібнодисперсного TiC призводить до перетворення крупних зерен B_4C на поруваті області графіту, що містять субмікронні зерна TiB_2 та оточені вуглецевою піною.

5.4. Напрямки практичного застосування гетеромодульних та мікропоруватих матеріалів

Історично, перші спроби додавання м'якої фази були зроблені з метою покращення стійкості кераміки до термоудару [160], [181]. Hasselman et al [160] показав, що кульки з карбїду цирконію, піддані термоудару шляхом різкого радіаційного нагріву повністю руйнувалися, в той час як додавання 10 об.% графіту дозволяло зберегти цілісність зразків. Подібні результати були представлені для матеріалів Al_2O_3-BN : в той час як міцність чистого оксиду алюмінію (350МПа) була в 2.5 рази більшою ніж композиту $Al_2O_3-30\%BN$ (~150МПа), після термоудару із перепадом температур 300°C ситуація змінювалась на протилежну: міцність чистого оксиду катастрофічно

падала, в той час як міцність композиту залишалася постійною до $\Delta T = 800^\circ\text{C}$.

Характеристики термостійкості можуть бути поділені на дві групи: (1) фактори, що відображають здатність матеріалу витримати термоудар без формування мікротріщин [183] та (2) ті, що відображають залишкову міцність матеріалу у випадку, коли мікротріщини вже сформувалися [160]. Важливість факторів другої групи для керамічних матеріалів зумовлена наявністю в них мікродефектів навіть за умови відсутності будь яких різких перепадів температур. Для ілюстрації впливу м'якої фази ми візьмемо з першої групи фактор R' , що залежить від теплопровідності (κ), коефіцієнту Пуассона (ν), модуля Юнга (E), коефіцієнту термічного розширення (α) та міцності матеріалу (σ) як [183]:

$$R' = \frac{\sigma\kappa(1-\nu)}{\alpha E}. \quad (5.2)$$

Опір матеріалу до поширення тріщини при термічному навантаженні (представляє другу групу факторів термостійкості) може бути оцінений згідно

Hasselmann et al [160] як

$$R_{cr} = \frac{K_{1C}}{\alpha E}, \quad (5.3)$$

де K_{1C} – тріщиностійкість.

Для оцінки вказаних характеристик представлених вище матеріалів систем $\text{TiB}_2\text{-TiC-C}$, $\text{TiB}_2\text{-B}_4\text{C-C}$ та $\text{TiB}_2\text{-SiC-C}$ потрібно розрахувати міцність (окрім реакційнопресованих зразків $\text{TiB}_2\text{-SiC-C}$, значення відповідної характеристики для яких визначені експериментально), коефіцієнт теплопровідності, коефіцієнт термічного розширення та модуль пружності.

Як показано Garboczi та Roberts [165], модуль Юнга поруватого матеріалу із точністю до декількох відсотків може бути знайдений за формулою:

$$E = E_0(1-\eta)^2, \quad (5.4)$$

де E_0 – модуль пружності матриці, який в нашому випадку, враховуючи досить незначні відмінності між відповідними характеристиками B_4C (460ГПа), TiC (500ГПа), TiB_2 (540ГПа) та SiC (440ГПа) (Див. Табл. 5.8) може бути знайдений за правилом суміші. Таким чином, модуль Юнга представлених гетеромодульних композитів із двофазною матрицею та м'якими включеннями графіту, вплив яких на пружність матеріалу в даному випадку майже не відрізняється від впливу поруватості ($E(\text{графіту}) \approx 20\text{ГПа}$ [1]), може бути знайдений за формулою:

$$E = \frac{(\eta_1 E_1 + \eta_2 E_2)}{(\eta_1 + \eta_2)} (1 - \eta)^2 \quad (5.5)$$

де η_1, E_1, η_2, E_2 – об'ємний вміст та модуль Юнга першої та другої складової матричної фази, η – об'ємний вміст графітових включень.

Коефіцієнт термічного розширення композиційного матеріалу залежить лише від КТР матриці (враховуючи надзвичайно низький рівень модуля Юнга графіту), тож, аналогічно до (5.5), може бути оцінений як

$$\alpha = \frac{(\eta_1 \alpha_1 + \eta_2 \alpha_2)}{(\eta_1 + \eta_2)}. \quad (5.6)$$

Таблиця 5.8. Деякі характеристики складових гетеромодульних композиційних матеріалів систем $TiB_2-TiC-C$, TiB_2-B_4C-C та $TiB_2-SiC-C$ за даними Чіркїна [184] та Серебрякової із співавторами [39]

Матеріал	$\alpha \cdot 10^6, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$\kappa, \text{ Вт/м} \cdot \text{ К}$	ν	$E, \text{ ГПа}$
B_4C	4.7	20	0.22	460
TiB_2	7.3	21	0.23	540
TiC	7.7	29	0.25	500
SiC	4.8	30	0.25	440
C (графіт)	~ 7	~ 300	0.27	< 20

Очевидно, що внесок графіту в теплопровідність матеріалу не залежатиме від його механічних характеристик, отже відповідна величина для композиту розраховувалась за формулою:

$$\kappa = \eta_1 \kappa_1 + \eta_2 \kappa_2 + \eta \kappa_r, \quad (5.7)$$

де η та κ_r – вміст та теплопровідність графіту.

Коефіцієнт Пуассона дуже мало відрізняється у різних компонентів всіх композитів, тож, враховуючи слабкий вплив його зміни на величину R' (5.2) при проведенні відповідних розрахунків він приймався рівним 0.25.

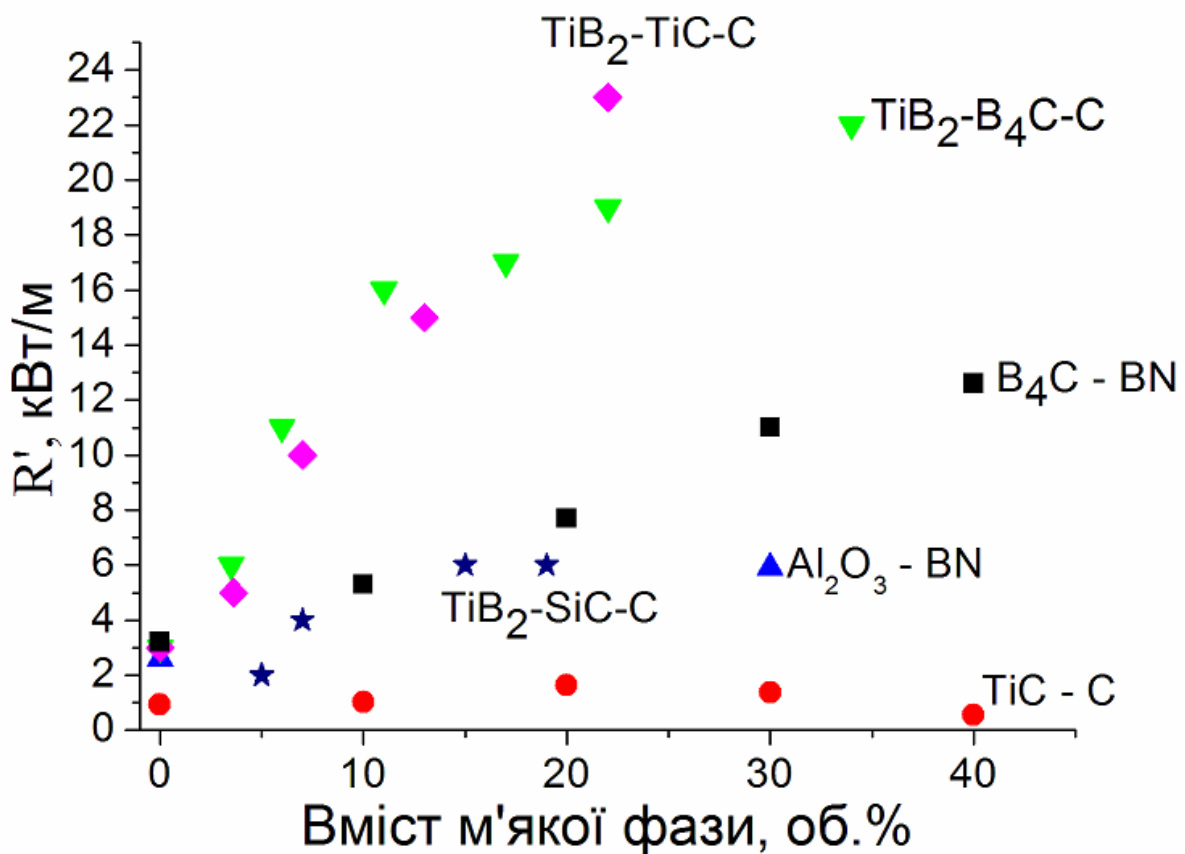


Рис. 5.31. Вплив м'якої фази на фактор R' для карбиду бору [151], оксиду алюмінію [160], карбиду титану [155] та матеріалів систем TiB_2 - TiC - C , TiB_2 - B_4C - C та TiB_2 - SiC - C , представлених в даній роботі

Як можна бачити з Рис.5.31 та 5.32, додавання м'якої фази завжди підвищує термостійкість і в деяких випадках величини R' та R_{cr}

збільшуються в 5 – 10 разів по відношенню до безпоруватого матричного матеріалу при введенні в нього від 20 до 40% графіту або графітоподібного нітриду бору. Слід зазначити, що покращена тріщиностійкість представлених в роботі реакційнопресованих композитів зумовлює найвищі фактори жаростійкості систем $\text{TiB}_2\text{-TiC-C}$ та $\text{TiB}_2\text{-B}_4\text{C-C}$ навіть в порівнянні із іншими гетеромодульними матеріалами, характеристики яких представлені в літературі.

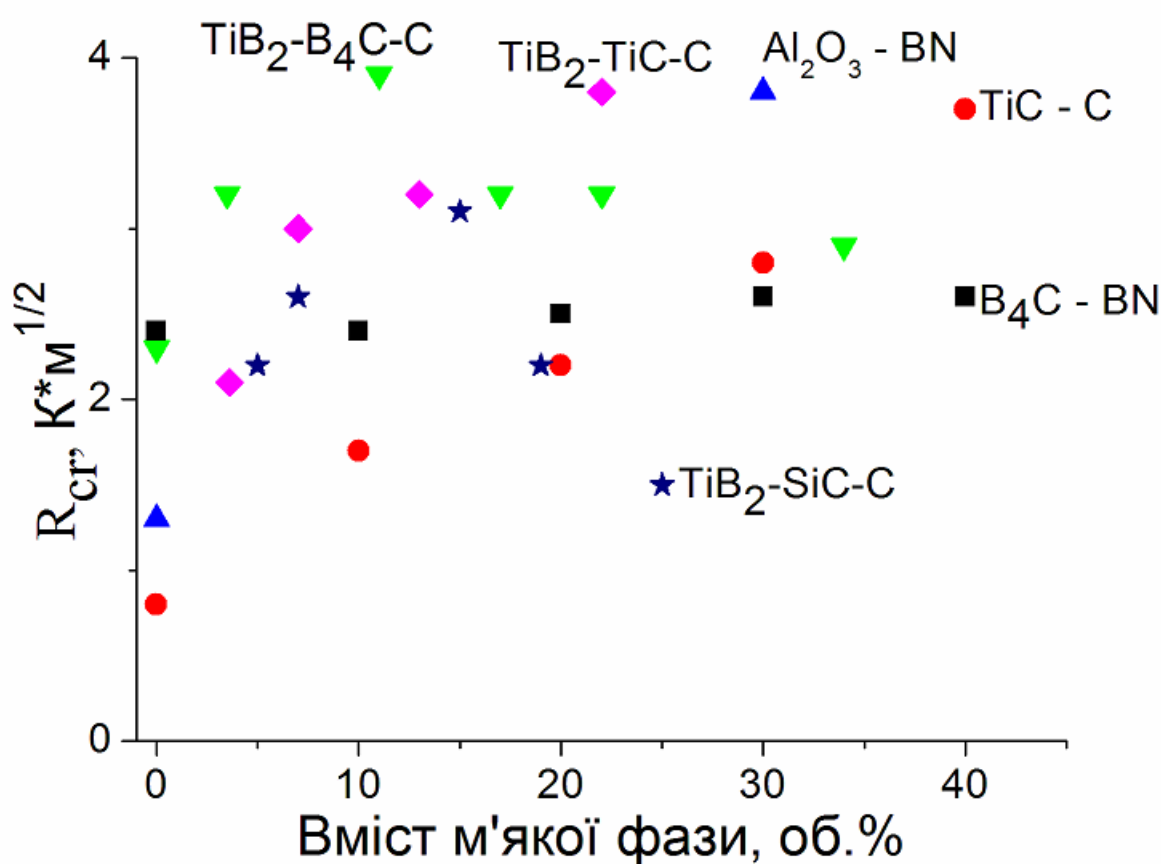


Рис. 5.32. Вплив м'якої фази на величину R_{cr} для карбиду бору [151], оксиду алюмінію [160], карбиду титану [155] та матеріалів систем $\text{TiB}_2\text{-TiC-C}$, $\text{TiB}_2\text{-B}_4\text{C-C}$ та $\text{TiB}_2\text{-SiC-C}$, представлених в даній роботі

Слід зазначити, що як h-BN, так і графіт мають температури плавлення вищі за 3000°C , тож вони не знижують інших високотемпературних характеристик, що робить відповідні композиції перспективними щодо

використання в умовах підвищених температур, наприклад, в якості матеріалів робочої зони теплових реакторів.

Іншою важливою перевагою «м'яких» керамік є їхня «оброблюваність», що визначає можливість зміни форми керамічної заготовки за допомогою металообробного інструменту. Найбільш очевидною характеристикою, що відображає можливість оброблювання матеріалу є швидкість свердління. Як можна бачити з Рис. 5.33, оброблюваність надтвердих матеріалів, таких як карбід бору, дорівнює нулю, однак навіть 10% м'якої фази дозволяє свердлити зразок.

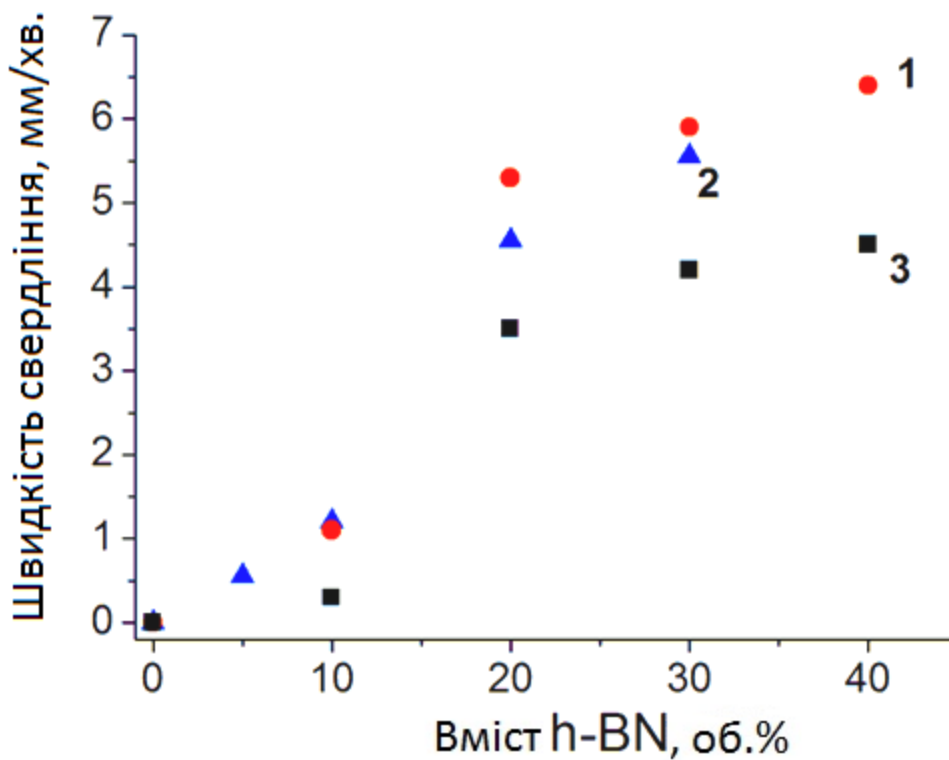


Рис. 5.33. Залежність оброблюваності B_4C від вмісту мікро-BN: (1) Jiang et al. [151], (2) Li et al. [149] та (3) нано-BN Jiang et al. [151]

Експериментальні дані вказують на те, що оброблюваність стає значною, коли вміст BN досягає 20%. Gao et al. [150], дослідивши вплив h-BN на характеристики Si_3N_4 також стверджували, що 20% включень становить своєрідний поріг оброблюваності матеріалу.

Як показано в роботі Jiang et al. [151] швидкість свердління може бути виражена як:

$$v = \frac{A}{t} \left(\frac{K_{1C}}{H_V} \right)^2, \quad (5.8)$$

де t – час свердління та A – константа. Відповідно, $(K_{1C}/H_V)^2$ можна вважати фактором оброблюваності, залежність якого від вмісту м'якої фази, представлена на Рис.5.34 показує, що керамічні матеріали можуть бути оброблюваними при вмісті графіту або графітоподібного нітриду бору, що перевищує 20об.%.

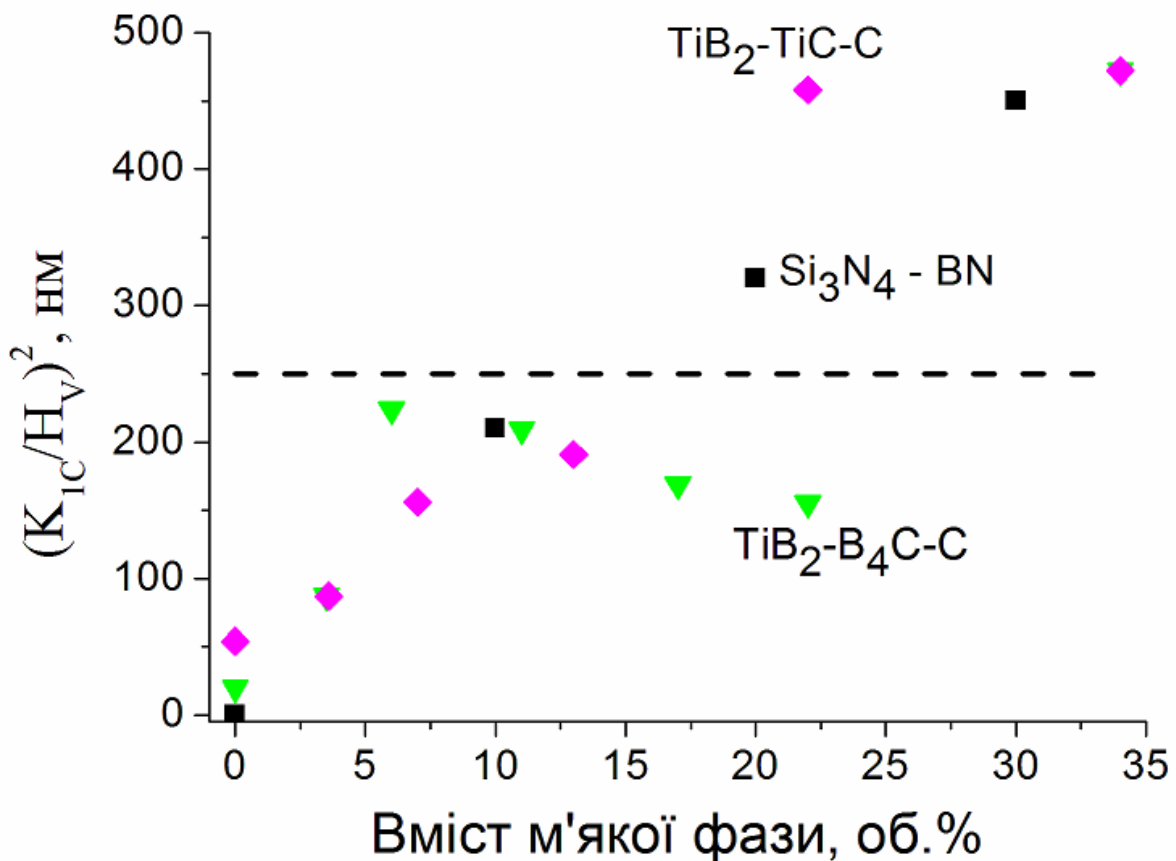


Рис. 5.34. Фактор оброблюваності Si₃N₄-BN [150], TiB₂-TiC-C та TiB₂-B₄C-C. Матеріал може вважатися оброблюваним, якщо величина $(K_{1C}/H_V)^2$ є більшою за 250нм

З Рис. 5.34 можна бачити, що синтезовані в роботі гетеромодульні кераміки із матрицею TiB₂-B₄C мають нижчий фактор оброблюваності, ніж

матеріал системи $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ [150] за однакового вмісту м'якої фази, що пов'язано із високою мікротвердістю карбіду бору. Однак, підвищена в'язкість руйнування композиції $\text{TiB}_2\text{-TiC-C}$ робить дану систему перспективною щодо можливості формування виробів після виготовлення матеріалу. В межах даної роботи не було проведено кількісних експериментів щодо оброблюваності синтезованих керамік, однак можливість проведення механічної обробки зразка $\text{TiB}_2\text{-34об.}\% \text{C}$ підтверджена на якісному рівні (Див. Рис. 5.35)



Рис. 5.35. Фотографія зламу зразку складу $\text{TiB}_2\text{-34об.}\% \text{C}$, виготовленого шляхом реакційного гарячого пресування стехіометричного складу $2\text{TiC-B}_4\text{C}$. Отвір в середині виконано за допомогою свердла по металу діаметром 3мм протягом 3 секунд

Зносостійкість крихких матеріалів також може бути покращена за допомогою м'яких включень. Як показано Li et al. [149] для зразків $\text{B}_4\text{C-BN}$, зносостійкість яких була вивчена за допомогою стирання на сталевому диску, що обертався, втрата об'єму знижувалася в 6 разів внаслідок додавання 30 об.% нітриду бору. Таке зменшення стирання для сталевій підкладки можна було б пояснювати зниженням твердості керамічного зразка з 27 до 8ГПа, але ті самі результати були одержані і для самих зразків. Причина такої поведінки була пов'язана авторами [149] із зменшенням

коефіцієнту тертя в результаті samozмашування поверхні нітридом бору, що виділявся з керамічної деталі. Підтвердженням цього пояснення є коефіцієнт тертя, значення якого для гетеромодульного матеріалу були також в 6 разів меншими, ніж для чистого карбїду бору.

З метою дослідження можливості розширити розроблену в роботі методику реакційного синтезу гетеромодульних матеріалів із м'якими включеннями графіту, були синтезовані зразки стехіометричного складу в системах HfC-B₄C [185], [180], WC-B₄C, ZrC-B₄C, NbC-B₄C та VC-B₄C. Гаряче пресування при температурі 2100°C та тискові 30МПа протягом 15 хвилин [186], призвело до формування в шихтах боридів відповідних перехідних металів та виділенню графіту. Таким чином, протягом спікання матеріалів відбулася реакція типу $2MeC + B_4C \rightarrow MeB_2 + 3C$. Отже, формування структури матеріалу типу жорстка високомодульна матриця – субмікронні включення графіту за описаними в даному розділі механізмами може бути досягнене для систем, що містять перехідні метали побічних підгруп IV, V та VI груп періодичної системи елементів.

5.3.1. Теоретичне дослідження впливу поруватості на кінетику деградації міцності боридів внаслідок гелійового розпухання під дією нейтронного опромінення [187]

Борвмісні керамічні матеріали, такі як карбїд бору та бориди перехідних металів, використовують як поглиначі нейтронів в ядерних реакторах [188]. Ці матеріали, завдяки своїй стійкості до агресивних середовищ, можуть бути також використані для створення контейнерів під відпрацьоване ядерне паливо [189]. Високі значення коефіцієнтів поглинання боридів пов'язані із великими перерізами захвату нейтронів ізотопом B¹⁰, що перетворюється на ядра літію та гелію згідно з реакцією:



Атоми гелію, розмір яких дозволяє їм легко дифундувати в будь яких ґратках, мають схильність накопичуватись в порожнинах, створюючи, таким чином, області концентрації напружень, пов'язані із тиском газу, які, на

думку авторів [190], є основною причиною руйнування боридів під дією нейтронного опромінення.

Для керамічних матеріалів є характерним крихкий характер руйнування, отже найбільшу небезпеку з точки зору зниження міцності являють тріщиноподібні дефекти, наявність яких в області міжзеренних границь обумовлена самим процесом виготовлення кераміки. Внаслідок майже повної відсутності пластичності, концентрація напружень біля таких дефектів може досягати небезпечного рівня навіть при незначних зовнішніх навантаженнях. Очевидно, що накопичення гелію саме в таких неоднорідностях найбільш імовірно призведе до руйнування матеріалу.

В роботі [190] показано, що наявність пор призводить до часткової релаксації гелійових напружень в опроміненому матеріалі. З іншого боку, як показано вище в даному розділі, реакційний синтез матеріалів системи TiC-B₄C призводить до формування субмікронних порожнин та включень піноподібного вуглецю внаслідок поверхневого розпаду карбідоборних зерен. Области вказаного типу можуть слугувати додатковими місцями накопичення гелію із одночасним розвантаженням небезпечних тріщиноподібних дефектів. В Підрозділі 4.3 нами наведено модель для оцінки впливу поруватості на механічні характеристики кераміки, згідно з якою невелика концентрація округлих субмікронних пор може, в деяких випадках, підвищувати енергію руйнування зразка. Тож в цій частині зроблено спробу кількісно оцінити вплив пор на деградацію механічних характеристик борвмісних керамік внаслідок гелійового розпухання.

Моделювання

Нехай матеріал, молярну концентрацію ізотопу B₁₀ в якому позначимо C_B, опромінено тепловими нейтронами із флюенсом Φ. Тоді концентрація гелію в матеріалі може бути оцінена за формулою [190]:

$$C_{\text{He}} = C_B(1 - \exp(-\sigma\Phi)), \quad (5.10)$$

де σ – переріз відповідної реакції. Виходячи з експериментальних даних, наведених авторами [191] про те, що при тиску газу в порожнинах на рівні

10ГПа рівноважна концентрація гелію в матриці нікелю $10^{-8}\%$, будемо вважати, що весь гелій, що виділяється, буде або накопичуватись в порах або затримуватись на границях зерен.

Припустимо далі, що в матеріалі існують однорідно розподілені сферичні порожнини радіусу r . В цьому випадку середня відстань між сусідніми порами може бути оцінена як:

$$h = \sqrt[3]{\frac{4\pi r^3}{3\eta}}, \quad (5.11)$$

де η – поруватість. В цьому випадку, об'єм бориду, трансмутації в якому будуть призводити до підвищення тиску гелію в порі, оцінимо як:

$$V \approx \xi^3, \quad (5.12)$$

де $\xi = \min\{h; d\}$, d – розмір зерна матеріалу. В (5.11) враховане припущення про те, що гелій може накопичуватись не тільки в порах, але й на міжзеренних границях.

В цьому випадку концентрація гелію в окремій порі складатиме:

$$C_{He}^p = VC_{He}/v_p, \quad (5.13)$$

тоді тиск газу в порожнині знайдемо, виходячи з рівняння Ван-дер-Ваальса:

$$P = \frac{C_{He}^p v_p RT}{v_p - b C_{He}^p v_p} - \frac{a (C_{He}^p v_p)^2}{v_p^2}, \quad (5.14)$$

де $a = 0.0034 \text{ Па}\cdot\text{м}^2/\text{моль}^2$, $b = 2.36 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$ – сталі Ван-дер-Ваальса для гелію [192], T – абсолютна температура, R – універсальна газова стала, $v_p = \frac{4}{3}\pi r^3$ – об'єм окремої пори.

В роботі вказано методику обчислення залежності енергії руйнування та тріщиностійкості кераміки від вмісту пор різних радіусів. Розрахунок додаткового тиску всередині пори за формулою (5.14) дозволяє застосувати модель для оцінки впливу флюенса нейтронів на відповідні характеристики поруватих матеріалів.

Однак, найбільш цікавою характеристикою матеріалу на практиці є міцність. Втрата цілісності керамічної деталі під навантаженням відбувається шляхом швидкого росту двовимірної мікронеоднорідності, характерний

розмір якої можна оцінити, виходячи з відомого співвідношення між міцністю (σ_k) та тріщиностійкістю (K_{1C}) матеріалу [140]:

$$K_{1C} = 2/\pi \cdot (\pi c)^{1/2} \sigma_k, \quad (5.15)$$

де c – радіус критичного плоского дефекту округлої форми.

Накопичення трансмутаційного гелію в таких дефектах призводитиме до підвищення внутрішнього тиску, вплив якого на розподіл напружень навколо двовимірної порожнини можна вважати аналогічним впливу зовнішнього навантаження.

Очевидно, що гелій, який утворюється в околі мікротріщини, буде затримуватись в ній, якщо відстань до мікротріщини буде меншою за відстань до найближчої пори. В такому випадку, об'єм бориду, трансмутації в якому будуть призводити до підвищення тиску гелію в тріщині, можна оцінити як:

$$V_{cr} = \frac{\pi}{4} (2c + h)^2 \times \xi. \quad (5.16)$$

Розкриття берегів плоского дефекту внаслідок дії зовнішнього навантаження призводить до формування еліптичної порожнини, висота якої, згідно із [140], залежить від навантаження та модуля Юнга матеріалу наступним чином: $l = \frac{4\sigma c}{E}$. Тоді об'єм порожнини можна оцінити як об'єм відповідного еліпсоїду:

$$v = \frac{2}{3} c^2 l = \frac{\pi^3}{12} \cdot \frac{K_{1C}^6}{E \sigma^5}. \quad (5.17)$$

Тиск трансмутаційного гелію в двовимірному дефекті, аналогічно (5.14), можна знайти шляхом наступного співвідношення:

$$P = \frac{C_{He} V_{cr} R T}{v - b C_{He} V_{cr}} - \frac{a (C_{He} V_{cr})^2}{v^2}. \quad (5.18)$$

Вважаючи, що тиск газу всередині тріщини впливає на розподіл напружень в околі тріщини аналогічно до зовнішнього навантаження, залежність міцності від флюенса нейтронів запишемо як:

$$\sigma(\Phi) = \frac{K_{1C}(\Phi) \sqrt{\pi}}{2\sqrt{c}} - P, \quad (5.19)$$

де $K_{1C}(\Phi)$ – тріщиностійкість поруватого матеріалу, розрахована за моделлю [162] з урахуванням (5.14).

Для аналізу за допомогою запропонованої моделі було обрано компактний керамічний матеріал на основі карбиду бору із міцністю 420 МПа, тріщиностійкістю $3,1 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ та середнім розміром зерна 10 мкм [114]. Для розрахунку концентрації трансмутаційного гелію було використано значення перерізу захвату теплових нейтронів ($E < 0,5 \text{ eV}$) ізотопом B_{10} 3750 барн.

Залежність міцності безпоруватого карбиду бору від флюенса, надана на Рис.5.36 разом із аналогічною залежністю для тиску всередині критичної тріщини вказує, що за даних умов розрахунку карбід бору втрачатиме цілісність при флюенсі 10^{17} нейтрон/см².

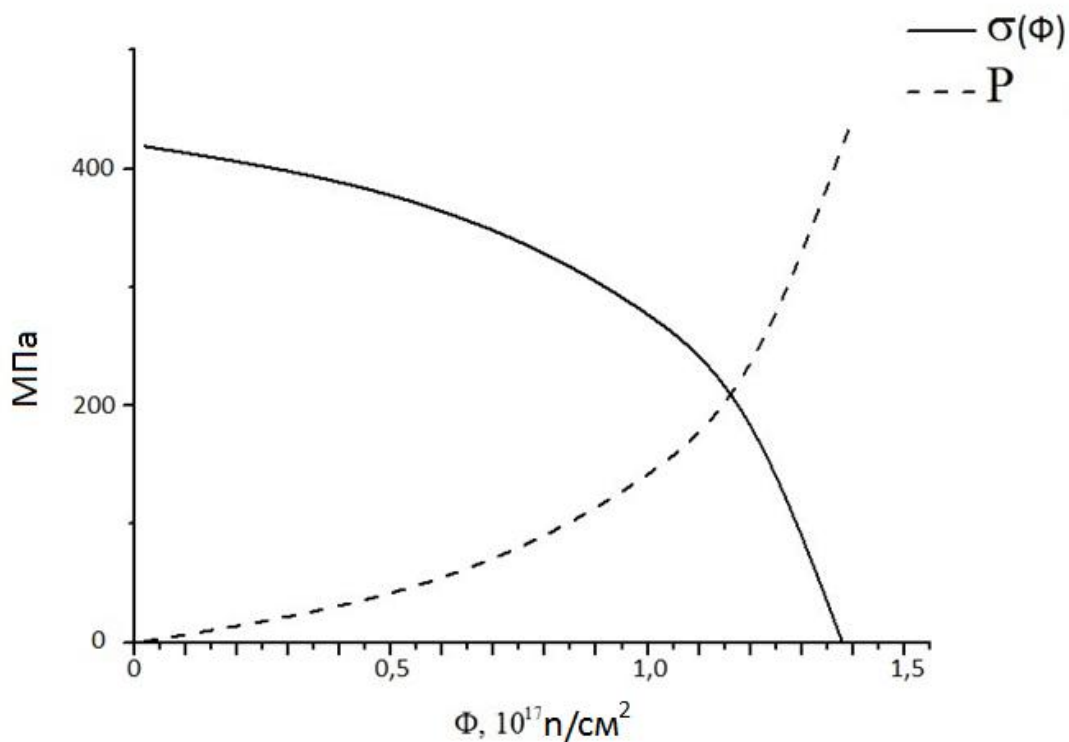


Рис. 5.36. Залежність міцності $\sigma(\Phi)$ безпоруватого карбиду бору та тиску P трансмутаційного гелію в тріщиноподібних дефектах від флюенса нейтронів

Введення в матеріал округлих порожнин радіусом 10 мкм не призводить до істотної зміни ситуації (Рис.5.37), оскільки середня відстань між достатньо

крупними порами є надто великою для ефективного уловлювання атомів гелію. Розрахунки показують, що у всьому інтервалі опромінення тріщиностійкість матеріалу залишається сталою. Отже, основною причиною зниження міцності є накопичення газу в тріщиноподібних дефектах, ріст яких і призводить до руйнування матеріалу.

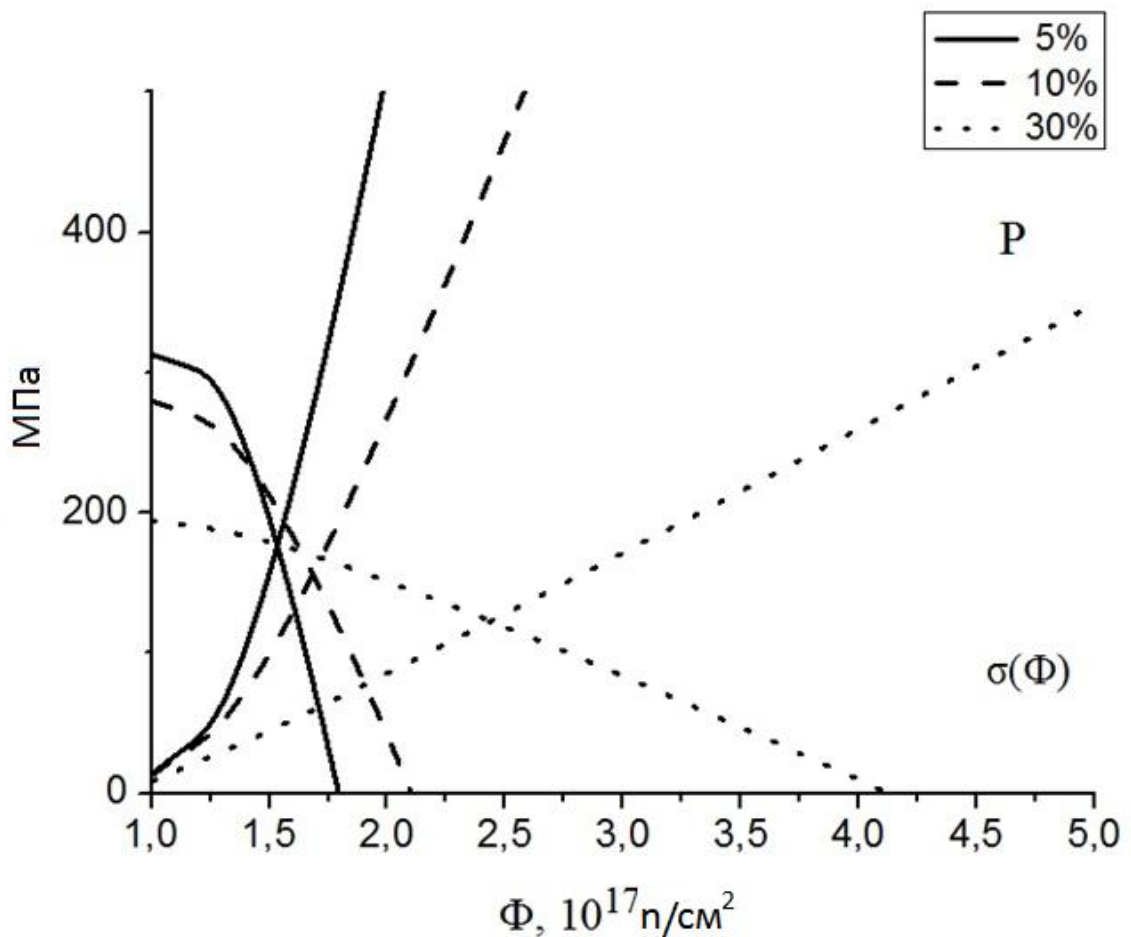


Рис. 5.37. Залежність міцності $\sigma(\Phi)$ карбиду бору, що містить округлі порожнини радіусом 10 мкм, та тиску P трансмутаційного гелію в тріщиноподібних дефектах від флюенса нейтронів. Вміст порожнин 5%, 10% та 30%

Зменшення радіуса пор до 1 мкм, що обумовлює відповідне зменшення середньої відстані між ними, дозволяє збільшити критичне значення флюенса до 10^{19} нейтрон/см² (Див. Рис.5.38). Тріщиностійкість, так само, як і в попередньому випадку, не змінюється аж до повної втрати міцності.

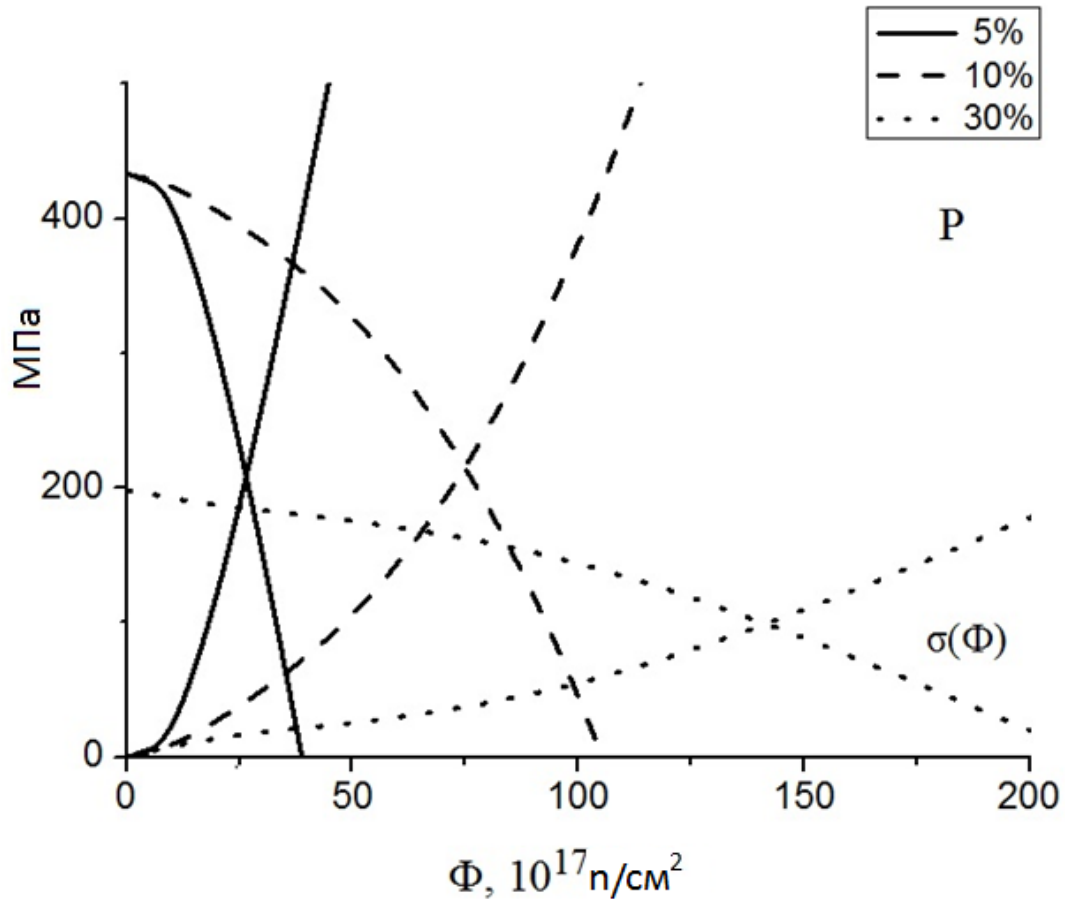


Рис. 5.38. Залежність міцності $\sigma(\Phi)$ карбїду бору, що містить округлі порожнини радіусом 1 мкм, та тиску P трансмутаційного гелїю в тріщиноподібних дефектах від флюенса нейтронів. Вміст порожнин 5%, 10% та 30%

При радіусі порожнин 100 нм (Рис.5.39) втрата міцності відбувається при флюенсі близько 10^{20} нейтрон/см². Рис.5.40 показує, що за даного розміру пор на міцність матеріалу починає впливати деградація його тріщиностійкості, яка пов'язана із накопиченням газу в округлих порожнинах і виникненням в матриці напружень розтягу, спричинених тиском газу. Таким чином, дрібні пори суттєво розвантажують тріщиноподібні дефекти, уловлюючи значну долю трансмутаційного гелїю.

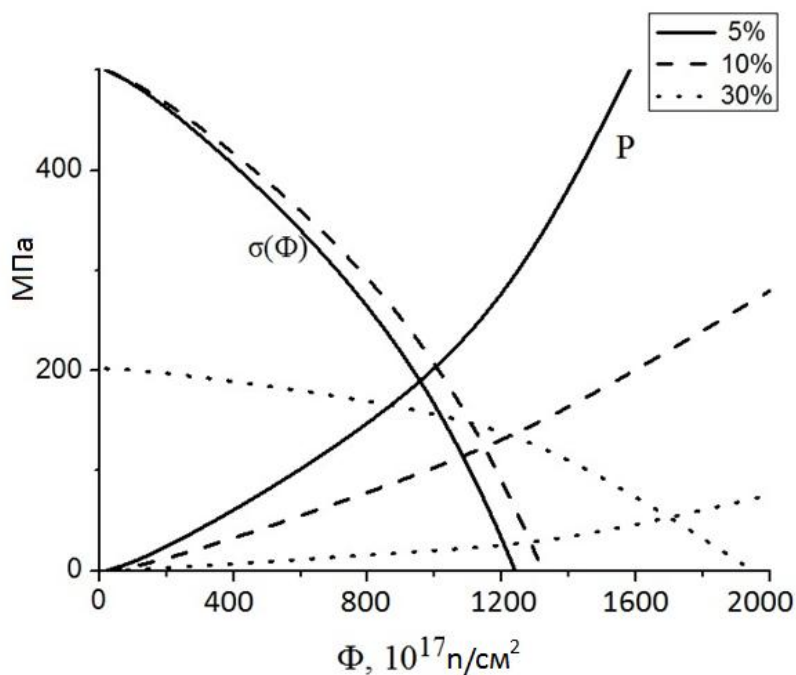


Рис. 5.39. Залежність міцності $\sigma(\Phi)$ карбїду бору, що містить округлі порожнини радіусом 100 нм, та тиску P трансмутаційного гелїю в трїщиноподібних дефектах від флюенса нейтронів. Вміст порожнин 5%, 10% та 30%

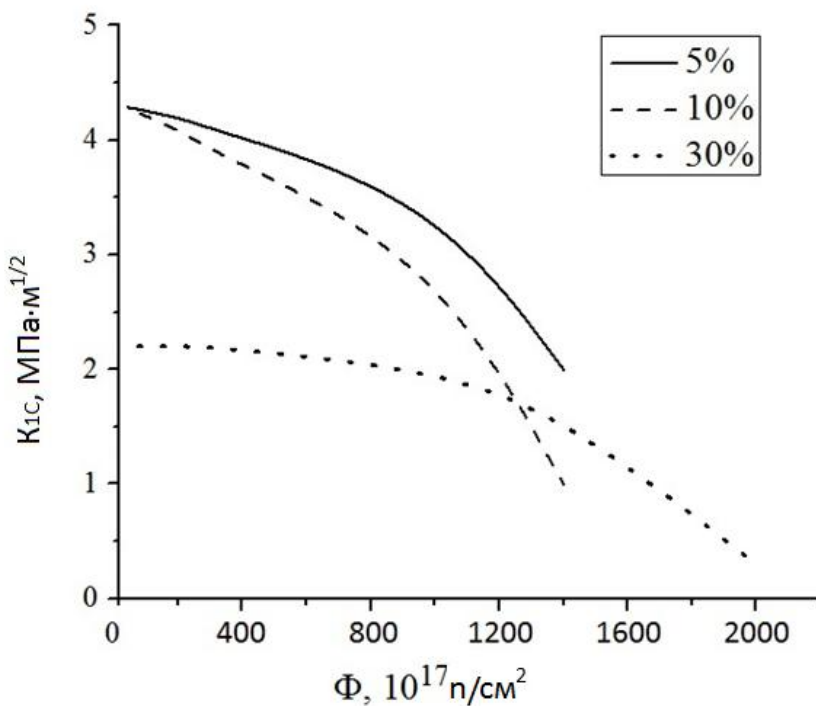


Рис. 5.40. Залежність трїщиностійкості K_{1C} карбїду бору, що містить округлі порожнини радіусом 100 нм, від флюенса нейтронів. Вміст порожнин 5%, 10% та 30%

Слід зазначити, що подальше зменшення радіусу пор до 10 нм не призводить до суттєвого підвищення радіаційної стійкості. Порівняння залежностей міцності та тиску на стінки тріщини від флюенса (Рис.5.41), вказує на те, що тиск має надто низькі значення для істотного впливу на цілісність матриці. Отже, основною причиною руйнування матеріалу є деградація тріщиностійкості, залежність якої від флюенса нейтронів (Рис.5.42) можна пояснити надзвичайно ефективним уловлюванням гелію нанопорожнинками та, як наслідок, створення навколо них значного поля напружень розтягу.

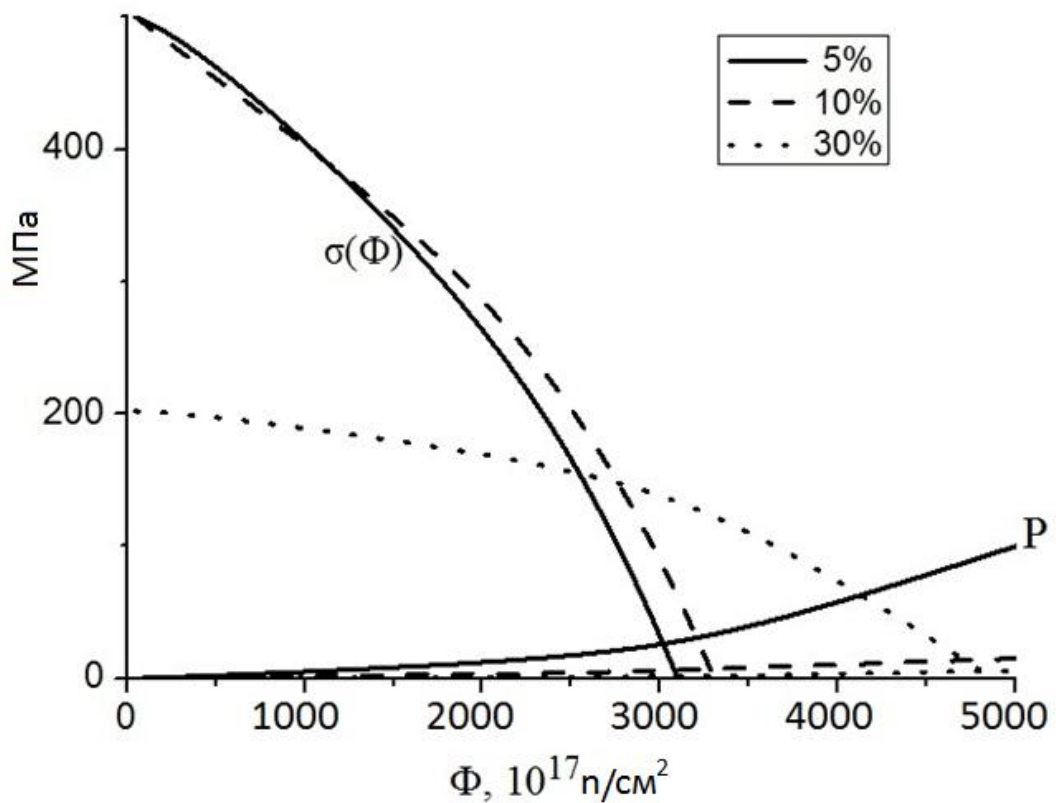


Рис. 5.41. Залежність міцності $\sigma(\Phi)$ карбїду бору, що містить округлі порожнини радіусом 10 нм, та тиску P трансмутаційного гелїю в тріщиноподібних дефектах від флюенса нейтронів. Вміст порожнин 5%, 10% та 30%

Таким чином, проведені розрахунки показують, що введення в крихкий матеріал певної кількості (до 30%) округлих нанопорожнин дозволяє знизити імовірність руйнування внаслідок гелійового розпухання шляхом уловлювання трансмутаційного гелію порами та розвантаження небезпечних тріщиноподібних дефектів.

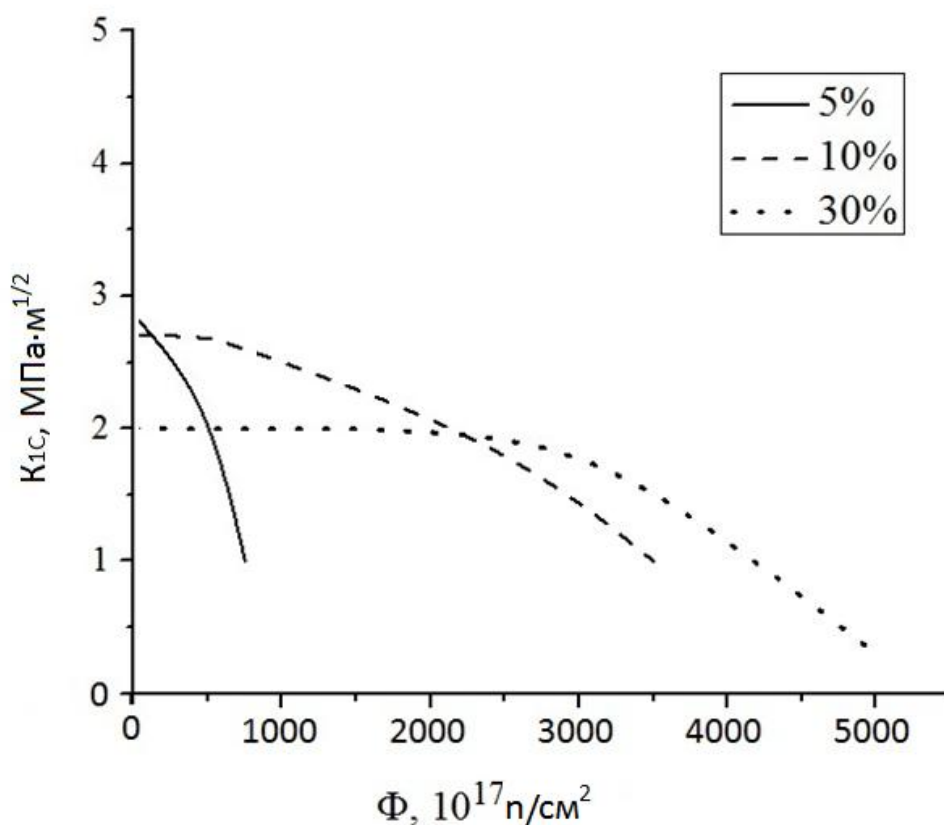


Рис. 5.42. Залежність тріщиностійкості K_{1C} карбиду бору, що містить округлі порожнини радіусом 10 нм, від флюенса нейтронів. Вміст порожнин 5%, 10% та 30%

Інші механізми підвищення радіаційної стійкості реакційнопресованих боридних матеріалів можуть бути пов'язані із тим, що певна частка відповідних композицій знаходиться у метастабільному стані. Як показано в роботах [179] та [180], наявність в матеріалі фазової та структурної метастабільності, зумовленої неповнотою протікання відповідних реакцій та

існуванням нанорозмірних зародків новоутворених тугоплавких з'єднань, може спричинювати сповільнення деградації відповідних керамік під дією іонізуючого опромінення за рахунок витрат частини енергії опромінення на завершення формування стабільного фазово-структурного стану речовини.

Висновки з Розділу 5

1. Субмікронні графітові включення можуть бути введені в керамічну матрицю шляхом екзотермічної реакції між карбідами перехідних металів та карбідом бору, яка призводить до формування боридів відповідних металів та виділення графіту. Реакція починається в інтервалі температур 1100 – 1200°C та істотно прискорюється при 1600 – 1800°C в результаті розпаду карбіду бору.

2. Показано, що розпад B_4C при 1800°C можливий лише шляхом сублімації атомів бору з його поверхні. Це провокує швидке збіднення поверхневих шарів карбидоборних зерен, транспорт бору з внутрішніх областей кристалітів та формування субмікронних огранених порожнин в середині надлишкових (щодо стехіометричного складу) зерен B_4C . Ділянки карбіду бору, що розпались повністю, перетворюються на включення вуглецю із піноподібною мікроструктурою.

3. Взаємодія бору із TiC починається із утворення пластівчастих преципітатів TiB_2 вздовж кристалографічних площин (111) карбіду титану. Ріст преципітатів всередині кристалу TiC спричинює відколювання частинок карбіду, дозволяючи атомам бору осаджуватися на новоутворених поверхнях TiC , що зумовлює можливість завершення реакції при 1800°C протягом десятків секунд. Атоми вуглецю, що виділяються в процесі описаної взаємодії, об'єднуються у субмікронні пластівчасті включення.

4. Одержані таким чином частки графіту підвищують в'язкість руйнування керамічної матриці шляхом затуплення вістря тріщини, а формування структури матеріалу в результаті протікання екзотермічних

реакцій під час гарячого пресування інтенсифікує ущільнення шихти, що дозволяє створити гетеромодульні композиційні матеріали систем TiC-TiB₂-C та B₄C-TiB₂-C із тріщиностійкістю до 10МПа· м^{1/2} при 1800 – 1950°C протягом 16 хвилин.

5. Синтезовані матеріали мають підвищену стійкість до різких перепадів температур, а деякі з них можуть піддаватись обробці за допомогою звичайного металообробного інструменту. Субмікронні порожнини та піноподібні вуглецеві включення можуть істотно знизити швидкість деградації боридних керамік в умовах нейтронного опромінення.

Розділ 6. Особливості кінетики формування структури матеріалів під час реакційного спікання за наявності проміжної рідкої фази

6.1. Особливості формування тугоплавких фаз в системах Ti-Al-B₂O₃, Cr₂O₃-Al-B₂O₃ та Ti-Al-B

Для того, щоб проаналізувати вплив екзотермічних реакцій на структурну еволюцію керамічних матеріалів протягом рідкофазного реакційного спікання, ми вирішили дослідити формування дибориду титану та оксиду алюмінію в процесі спікання порошкових сумішей трьох різних систем: Ti-Al-B₂O₃ [193], Ti-B-Al [194] та Al-Cr₂O₃-B₂O₃ [195].

Всі зразки були виготовлені за методикою спікання або гарячого пресування, представленою в підрозділі 3.1.

6.1.1. Кінетичні закономірності взаємодії в системі Ti-Al-B₂O₃ при температурах 900 – 1400°C [193]

Таблиця 6.1. Фазовий склад порошкової суміші Ti-B₂O₃ після відпалу при 900 – 1400°C протягом 5 хвилин

№ зразка	Температура, °C	Вміст фаз, мас.%				
		TiB ₂	Ti ₂ O	H ₃ BO ₃	TiO	Ti ₃ O ₅
4.1.1	900	–	95	5	–	–
4.1.2	1000	–	89	11	–	–
4.1.3	1100	–	90	10	–	–
4.1.4	1200	8	68	4	20	–
4.1.5	1300	16	–	–	78	6
4.1.6	1400	20	–	–	76	4

В якості вихідних матеріалів були використані порошки Ti та B₂O₃ із середніми розмірами зерна порядку 100µм та алюмінієва пудра із розміром зерен ~ 10µм. На першому етапі роботи було досліджено особливості формування фазового складу при спіканні (без тиску) порошкових сумішей: 42мас.%Ti – 58мас.%B₂O₃ та 43мас.%Al – 57мас.%B₂O₃.

Рентгенівський фазовий аналіз, результати якого представлені в Таб.6.1 показує, що відпал порошкової суміші Ti-B₂O₃ призводить до окислення титану із наступним виникненням TiB₂. Послідовність процесу може бути описана наступним чином. Після нагрівання прекурсорів до 450°C, оксид бору плавиться та змочує титанові зерна, що призводить до швидкого утворення Ti₂O при температурах, нижчих за 900°C. При підвищенні температури до 1200°C атоми бору починають зв'язувати титан, що спричинює виникнення TiB₂ та заміщення Ti₂O на TiO та Ti₃O₅.

Таблиця 6.2. Фазовий склад порошкових сумішей системи Al-B₂O₃ після відпалу при 900 – 1400°C протягом 5 хвилин

№ зразка	Температура, °C	Вміст фаз, мас.%		
		Al ₂ O ₃	H ₃ BO ₃	Al
4.2.1	900	–	22	78
4.2.2.	1000	6	11	83
4.2.3	1100	10	10	80
4.2.4	1200	11	9	80
4.2.5	1300	29	6	65
4.2.6	1400	22	2	76

Подібні дані, одержані для системи Al-B₂O₃ (Табл.6.2) показують, що алюміній починає відновлювати бор з його оксиду при температурі 1000°C, яка є нижчою за температуру утворення TiB₂ (Див. Табл.6.2). Відновлені атоми бору повинні мати кращу реакційну здатність, ніж зв'язані киснем. З

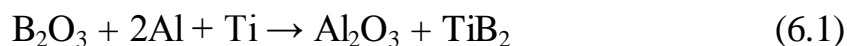
іншого боку, Ti_2O також може бути відновлений алюмінієм із виділенням атомів титану. Тож, враховуючи високий тепловий ефект алюмотермічних реакцій (Див Табл. 6.3) та зважаючи на низьку температуру плавлення алюмінію ($660^\circ C$) можна припустити, що взаємодія між титаном та оксидом бору може бути інтенсифікована додаванням алюмінію.

Таблиця 6.3. Ентальпія деяких реакцій

№	Реакція	ΔH , кДж/моль	$\Delta H/z$ *, кДж/моль
1	$3Ti_2O + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + 6Ti$	-1355	-123
2	$B_2O_3 + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + 2B$	-401	-57
3	$B_2O_3 + 3Ti \rightarrow 3TiO + 2B$	-307	-38
4	$Ti_2O + 2B \rightarrow TiB_2 + TiO$	-489	-98

*z – загальна кількість атомів продукту згідно з рівнянням реакції

Отже, вихідна порошкова композиція Ti (28ат.%) - Al (31ат.%) - B_2O_3 (41ат.%) була підготовлена, виходячи з наступного рівняння реакції:



Таблиця 6.4. Фазовий склад порошкових сумішей системи Ti-Al- B_2O_3 після відпалу при $900 - 1400^\circ C$ протягом 5 хвилин

№ зразка	Температура, °C	Вміст фаз, мас.%					
		TiB_2	Al_2O_3	$TiAl_3$	H_3BO_3	Al	Ti
6.1	900	–	–	44	6	20	30
6.2	1000	10	9	58	6	–	17
6.3	1100	27	28	31	–	–	13
6.4	1200	50	16	26	–	–	8
6.5	1300	42	33	12	–	–	13
6.6	1400	57	43	–	–	–	–

Рентгенівський аналіз відпалених зразків (Див Табл. 6.4) показує, що взаємодія в системі починається з виникнення інтерметалідної фази $TiAl_3$ нижче $900^\circ C$. Враховуючи відсутність оксидів титану у всьому температурному інтервалі, можна стверджувати, що утворення вказаної проміжної фази запобігає його окисленню.

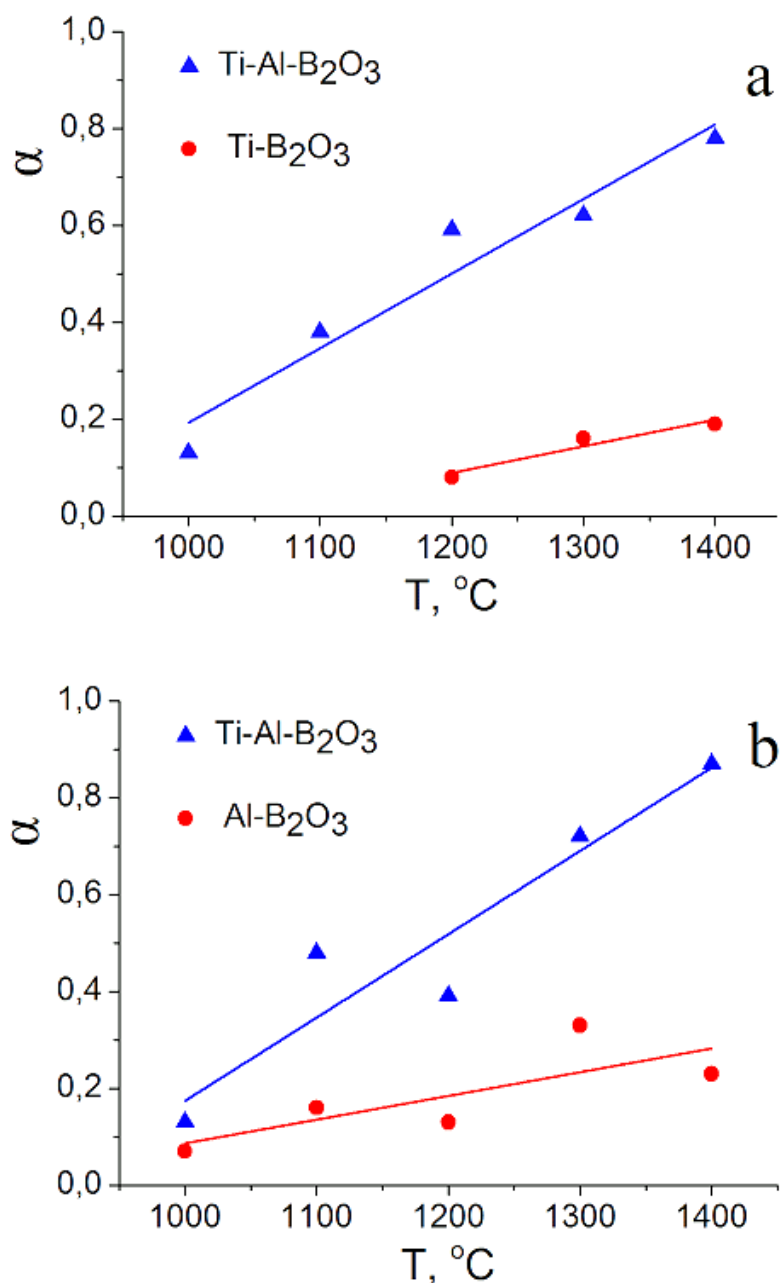


Рис. 6.1. Залежність ступеня перетворення (α) від температури синтезу для дво- і трикомпонентної систем: а) Ti в TiB_2 ; б) Al в Al_2O_3 . Час відпалу 5 хвилин [193]

Підвищення температури призводить до виникнення TiB_2 та Al_2O_3 . Слід зазначити, що початкова температура виникнення дибориду титану становить $1000^\circ C$, що на $200^\circ C$ нижче, ніж в системі $Ti-B_2O_3$. Подальше нагрівання порошкової суміші спричинює поступове зменшення вмісту $TiAl_3$ та Ti до повного зникнення як інтерметаліду, так і титану при температурі $1400^\circ C$, яка призводить до завершення реакції (6.1).

Таблиця 6.5. Фазовий склад порошкової суміші $Ti-Al-B_2O_3$ після відпалу при $900 - 1400^\circ C$ впродовж $0.5 - 8$ хвилин

№ зразка	Час, хв.	Температура, $^\circ C$	Вміст фаз, мас.%						
			TiB_2	α_{TiB_2}	Al_2O_3	$\alpha_{Al_2O_3}$	$TiAl_3$	Al	Ti
6.7	1	1100	15	0,24	15	0,18	47	7	16
6.8	4	1100	27	0,42	28	0,43	31	–	14
6.9	8	1100	41	0,52	21	0,48	19	–	19
6.10	1	1200	31	0,53	28	0,4	22	8	11
6.11	2	1200	26	0,5	33	0,43	19	11	11
6.12	4	1200	50	0,66	16	0,34	26	–	8
6.13	8	1200	49	0,7	26	0,56	17	–	8
6.14	1	1300	36	0,57	37	0,71	13	–	14
6.15	2	1300	38	0,61	38	0,73	12	–	12
6.16	4	1300	42	0,62	33	0,7	12	–	13
6.17	8	1300	43	0,71	45	1	–	–	12
6.18	0.5	1400	38	0,49	25	0,58	15	–	22
6.19	1	1400	64	1	36	1	–	–	–
6.20	2	1400	60	1	40	1	–	–	–
6.21	4	1400	57	1	43	1	–	–	–

Температурні залежності ступеня перетворення (методику обчислення ступеня перетворення α надано в підрозділі 3.6) титану та алюмінію у

відповідні тугоплавкі фази (Рис.6.1) показують, що використання трикомпонентної системи покращує процеси формування як дибориду титану, так і оксиду алюмінію. Оскільки єдиною істотною відмінністю реакцій в трикомпонентній системі є виникнення $TiAl_3$, можна припустити, що утворення цього інтерметаліду і є причиною прискорення процесу.

Оскільки порошкова суміш $Ti-Al-B_2O_3$ виявилася дуже перспективною щодо виготовлення керамічних матеріалів на основі $Al_2O_3-TiB_2$, було вирішено дослідити температурні залежності кінетики утворення тугоплавких фаз в цій системі.

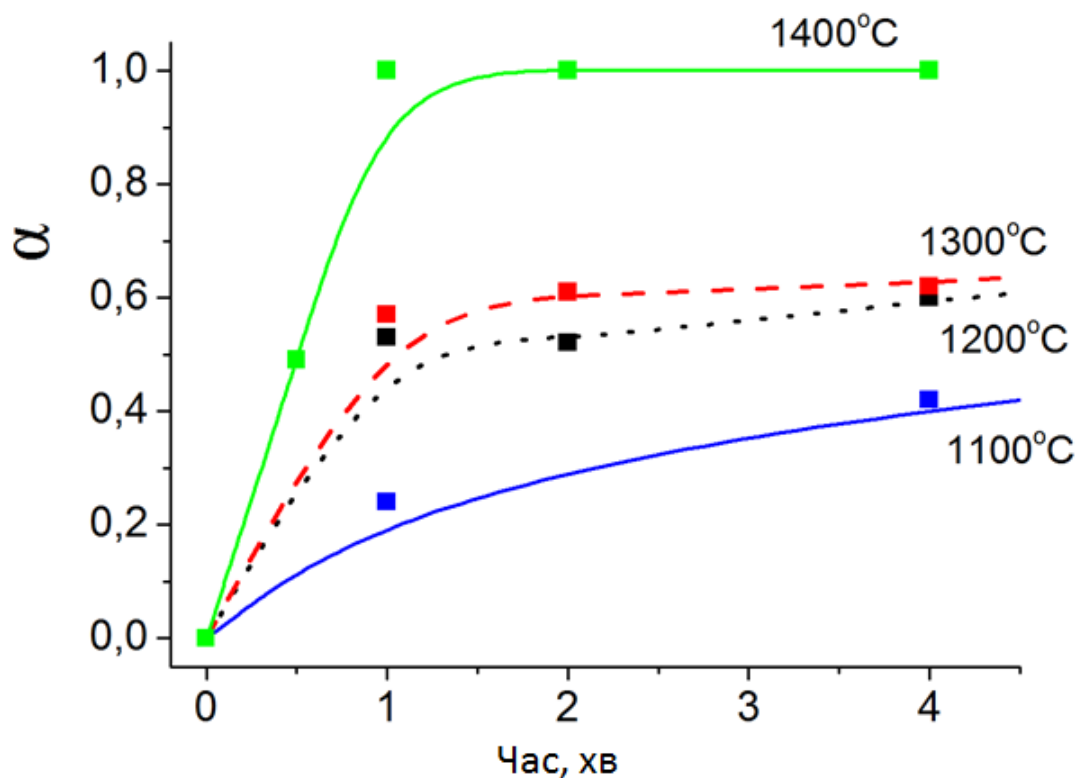


Рис. 6.2. Залежність ступеня перетворення (α) Ті в TiB_2 від часу при різних температурах [193]

Аналіз даних рентгену (Таб.6.5, Рис.6.2, 6.3) дозволяє припустити, що досліджувана взаємодія відбувається наступним чином. При 450°C оксид бору плавиться, змочуючи зерна титану та алюмінію. Підвищення

температури призводить до плавлення алюмінію при 660°C, змішування його із оксидом бору та проникнення його атомів в титанові зерна із подальшим виникненням шару $TiAl_3$ на їх поверхні. При 1000°C починається взаємодія між алюмінідом титану та розплавом B_2O_3 із утворенням TiB_2 та Al_2O_3 згідно з наступним рівнянням:

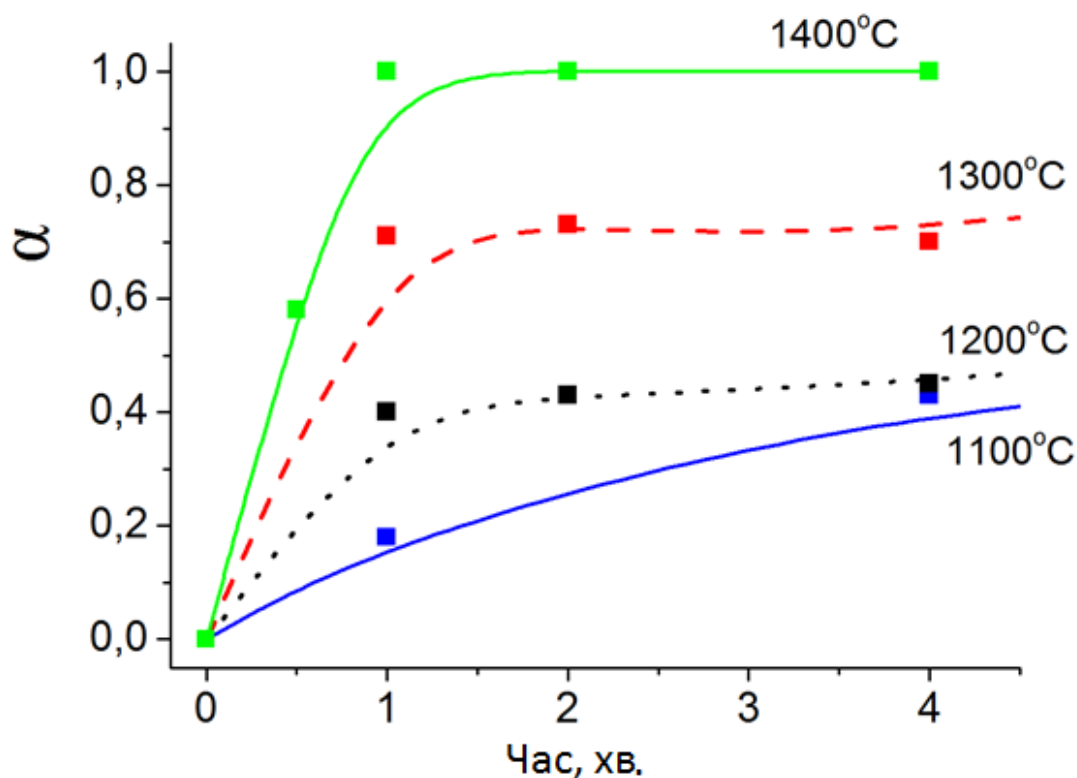
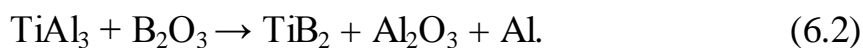


Рис. 6.2. Залежність ступеня перетворення (α) Al в Al_2O_3 від часу витримки при різних температурах [193]

Атоми алюмінію, що виділяються впродовж цього процесу дифундують вглиб титанових зерен, продовжуючи таким чином полегшувати подальше утворення TiB_2 . Плавлення $TiAl_3$ при 1340°C суттєво інтенсифікує процеси масопереносу та зародкоутворення, дозволяючи завершити реакцію при 1400°C протягом не більше однієї хвилини. Слід зазначити, що кінетика перетворення титану на диборид, так само, як і алюмінію на його оксид при температурах 1200°C, 1300°C та 1400°C має аналогічний характер: протягом

першої хвилини ізотермічної витримки відбувається достатньо швидке підвищення α до 40, 70 та 100% відповідно, в той час як подальший відпал не спричинює помітних змін фазового складу реакційної суміші.

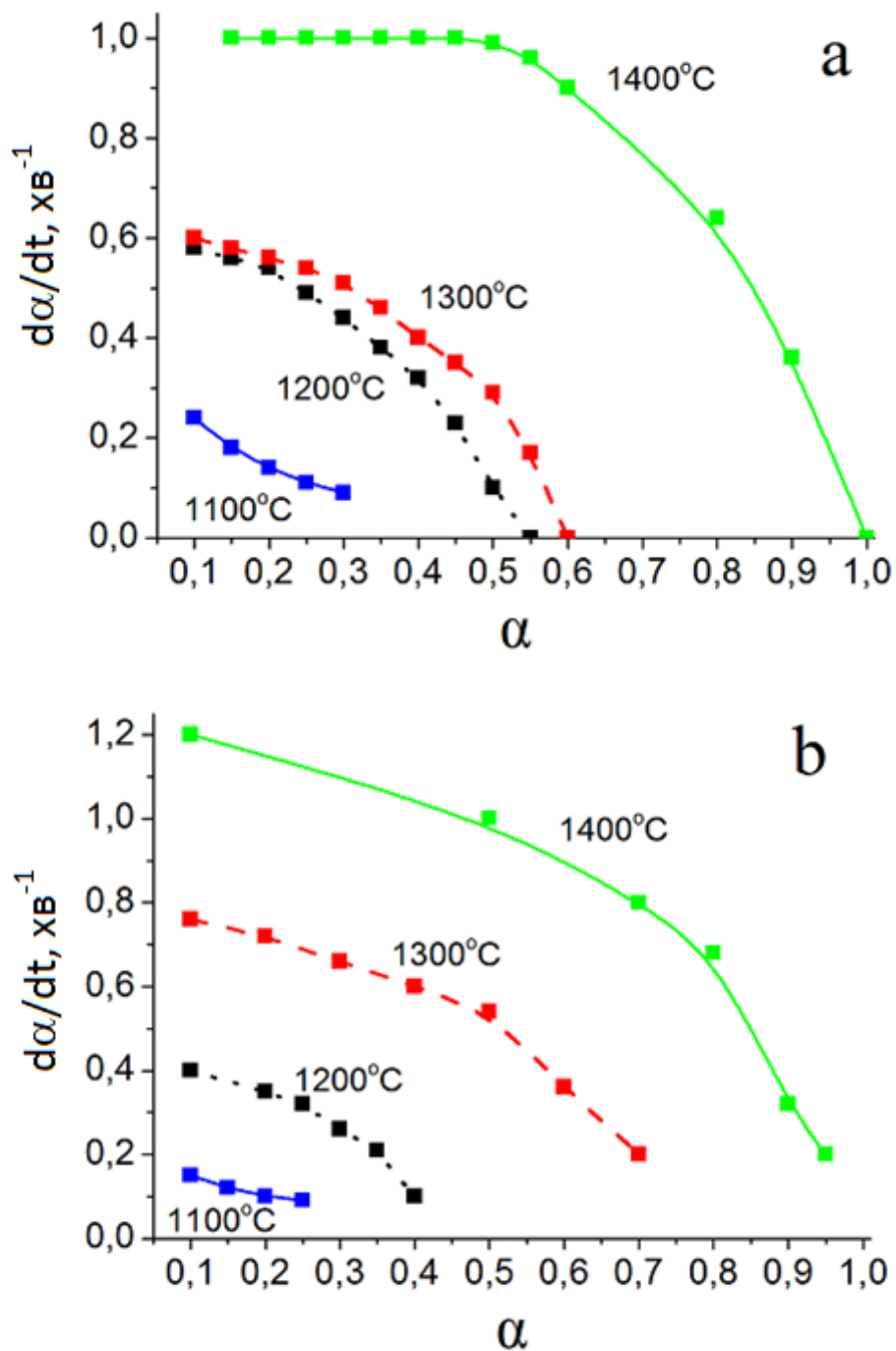


Рис. 6.4. Швидкість перетворення ($d\alpha/dt$) для TiB_2 (a) та Al_2O_3 (b)

Майже повна зупинка взаємодії на 40 та 70% може свідчити про зміну контролюючої стадії процесу, що відбувається при 1200°C та 1300°C, з перенесення атомів реагентів через міжфазну границю на дифузію через неперервний шар продукту.

Як можна бачити з кінетичних кривих для дибориду титану (Рис. 6.2 та 6.4а), швидкість реакції (da/dt) дійсно істотно підвищується між 1300 та 1400°C. Однак та ж величина для оксиду алюмінію (Див. Рис. 6.4b) зростає рівномірно між 1100 та 1400°C. Останнє може бути відображенням різних механізмів формування цих фаз. Справа в тому, що одна з складових TiB_2 , а саме титан, має температуру плавлення 1670°C, що істотно перевищує температуру дослідження реакційного процесу. Таким чином, джерелом титану слугували тверді зерна, розмір яких в середньому становив 100µм. Протікання реакції поблизу границі такого зерна в решті решт призведе до формування шару продукту (також твердого) навколо нього, що, безумовно, перешкоджатиме продовженню реакції. В той же час, обидві складові оксиду алюмінію знаходяться у вигляді розплавів, отже можуть легко контактувати впродовж всього процесу.

Енергія активації утворення дибориду титану (Див Рис. 6.5), розрахована згідно з методикою, викладеною в підрозділі 3.6, є досить низькою (~0.9eV) для ступеня перетворення 0.1 та поступово зростає до ~2.5eV при $\alpha = 0.5$. Останнє корелює із енергією активації дифузії бору в TiB_2 , яка становить 2.2eV згідно із Schmidt and Borchardt [108] та 1.5eV згідно Keddam et al [196]. Значення $E_a < 1eV$ могло б відображати енергію активації дифузії бору в TiB (~0.6eV [196]), однак фаза монобориду титану не була зафіксована в жодному з зразків.

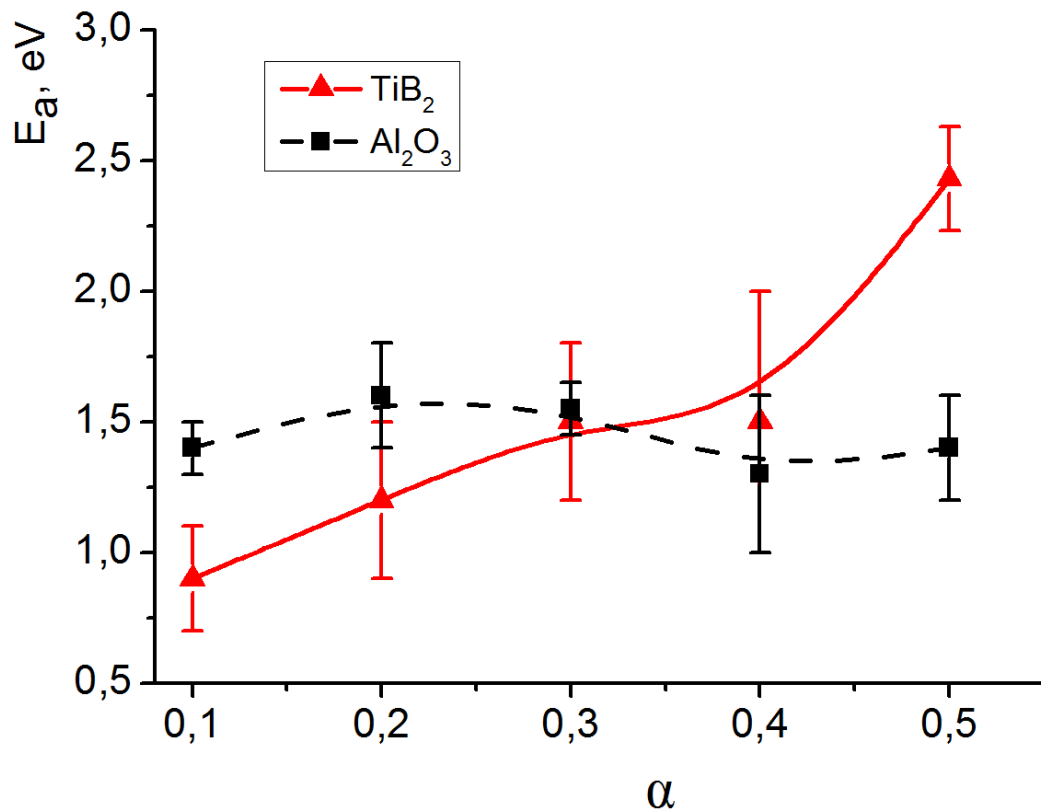


Рис. 6.5. Енергія активації (E_a) утворення TiB_2 та Al_2O_3

Таким чином, особливості зміни енергії активації формування TiB_2 підтверджують, що лімітуюча стадія утворення дибориду титану змінюється з транспортування бору через міжфазну границю між твердим TiAl_3 (чи, за вищої температури, Ti) та розплавом B_2O_3 - Al на об'ємну дифузію крізь шар утвореного дибориду титану.

Енергія активації утворення оксиду алюмінію (Див. Рис.6.5), всупереч дибориду титану, не залежить від α підтвержуючи припущення щодо однакового механізму масопереносу та лімітуючої стадії протягом всього процесу. Значення $E_a = 1.5\text{eV}$ є істотно меншим, ніж відповідні величини для дифузії алюмінію та кисню в оксиді алюмінію ($> 4.5\text{eV}$ [197]). Отже, враховуючи, що температура протікання реакції майже на 1000°C нижча, ніж температура плавлення Al_2O_3 , найбільш імовірною лімітуючою стадією

реакції є перехід атомів крізь міжфазну границю між зародком оксиду та розплавом B_2O_3-Al .

Як вже було сказано, початковий розмір титанового порошку становив $100\mu m$. Тож, виходячи з припущення, що формування дибориду титану при $\alpha > 0.5$ відбувається згідно із дифузійними кінетичними моделями, буде цікаво розрахувати кількість бору, що може продифундувати в титанове зерно протягом півхвилини.

Маса бору, що може пройти крізь шар TiB_2 товщиною d та площею S може бути обчислена як:

$$m = jSt, \quad (6.2)$$

де j – потік дифузії, який, згідно із законом Фіка становить:

$$j = -D \frac{\Delta C}{d}. \quad (6.3)$$

Коефіцієнт дифузії можна знайти з рівняння:

$$D = D_0 e^{-\frac{\Delta H_D}{kT}} \quad (6.4)$$

із кількісними даними згідно Keddam et al [196] для дифузії В в TiB_2 : енергія активації ΔH_D близько $1.5eV$ та $D_0 = 5.6 \cdot 10^{-8} m^2/s$. ΔC в (4.21) може бути оцінена як різниця концентрації бору в чистому титані або алюмініді титану (що дорівнює нулеві) та оксиді бору ($\sim 1g/cm^3$).

Однак ми вирішили спочатку провести більш прості оцінки, пов'язані із розрахунком товщини неперервного покриття TiB_2 , яке б дозволило достатній кількості бору ($\sim 10^{-7}g$) продифундувати протягом півхвилини. Враховуючи (6.3 – 6.5) відповідна формула може бути записана як:

$$d = \frac{D_0 e^{-\frac{\Delta H_D}{kT}} \Delta C S t}{m}. \quad (6.6)$$

Розрахунки показують, що при $1400^\circ C$ $d \approx 1\mu m$. Отже звичайні дифузійні моделі типу Яндера не можуть описувати представлений випадок, оскільки після формування на поверхні титанового зерна неперервного шару дибориду, реакція, фактично, припиняється.

Натомість, найбільш можливим механізмом завершення реакції формування TiB_2 виглядає наступний. На початку процесу атоми бору накопичуються в поверхневих шарах зерна титану (тобто, як вже було показано, в шарі $TiAl_3$) у вигляді твердого розчину. При досягненні певної концентрації починається утворення зародків дибориду, які поступово формують тонку плівку, виштовхуючи атоми алюмінію назовні та всередину титанових зерен. При досягненні певної товщини (яка, виходячи із розрахунків дифузії, не перевищує $1\mu m$), напруження невідповідності ґраток на межі $TiAl_3$ - TiB_2 досягають критичного рівня та призводять до відлущування дибориду від материнського зерна, звільнюючи таким чином його поверхню для подальшого прямого контакту із розплавом $Al - B_2O_3$. Однак, поступове накопичення зародків дибориду навколо титанового зерна та консолідація їх під дією зовнішнього тиску спричинює поступове формування суцільного шару продукту, майже припиняючи продовження взаємодії при $1200^\circ C$ та $1300^\circ C$. Розплавлення інтерметалідного шару при $1340^\circ C$, що супроводжується збільшенням його об'єму, створює значні напруження, що, разом із зовнішнім навантаженням сприяють руйнуванню суцільного покриття дибориду. Рідкий інтерметалідний шар розчинює титан та бор та забезпечує виділення дибориду з пересиченого розплаву, що і призводить до завершення описуваної взаємодії при $1400^\circ C$.

Отже, представлений аналіз кінетики високотемпературної взаємодії в системі $Ti-Al-B_2O_3$ дозволяє зробити наступні висновки:

- Швидкість утворення як TiB_2 , так і Al_2O_3 в трикомпонентній системі $Ti-Al-B_2O_3$ вища за відповідні характеристики для $Ti-B_2O_3$ та $Al-B_2O_3$
- Температура початку утворення дибориду титану в трикомпонентній системі $1000^\circ C$, що на $200^\circ C$ нижче, ніж для $Ti-B_2O_3$
- Причиною вказаних відмінностей є формування фази $TiAl_3$ при температурі, нижчій за $900^\circ C$, що запобігає окисленню титану; плавлення $TiAl_3$ при $1340^\circ C$ істотно прискорює реакцію та призводить до її завершення при $1400^\circ C$ протягом 1 хвилини.

6.1.2. Кінетика взаємодії в системі Ti-Al-B при 900 – 1400°C [194]

З метою подальшого вивчення механізмів утворення дибориду титану ми змінили вищенаведену вихідну композицію шляхом заміни оксиду бору на аморфний бор. Температура плавлення останнього становить 2000°C, тож невелика зміна початкового складу дозволяє одержати зовсім інший тип спікання. Єдиною рідкою фазою в системі був алюміній, кількість якого не перевищувала 20%, тому синтез зразків відбувався із застосуванням тиску 20МПа.

Рентгенівський фазовий аналіз пробних зразків складу Ti-2B показав, що диборид титану з'являється при температурі 1200°C, так само, як і в попередньо дослідженій суміші порошків Ti-B₂O₃. Аналіз зразків після різного часу відпалу (Табл. 6.6) показав, що утворення тугоплавкої фази зупиняється після перших 30 секунд процесу.

Таблиця. 6.6. Фазовий склад суміші порошків Ti-2B після відпалу при 1200°C протягом 0.5 – 4 хвилин

№ зразка	Час, с	Вміст фаз, мас.%			
		TiB ₂	TiB	Ti ₃ O	C
6.22	0.5	23	14	53	10
6.23	1	25	15	54	10
6.24	2	24	16	51	9
6.25	4	28	12	50	10

На відміну від результатів, одержаних в наслідок спікання порошків Ti-B₂O₃, що наведені в попередньому підрозділі, піки Ti₃O та TiB з'являються на рентгенограмах синтезованих зразків разом із лініями TiB₂. Слід зазначити, що, хоча вихідні порошки містили кисень у кількості, що не перевищувала

декількох відсотків (у вигляді оксидної плівки на поверхні зерен титану, а також летких оксидів, що завжди містяться в порошках аморфного бору), кількість оксиду титану в зразках після відпалу вказує на проникнення досить великої кількості атмосферного кисню в систему крізь графітову матрицю під час нагрівання порошкової суміші. З метою вивчення впливу домішки алюмінію на кінетику перетворення в системі, до вищезгаданої суміші порошків було додано 5 мас.% Al, тож в цілому склад досліджуваних порошків становив: Ti (65%) – B (30%) – Al (5%). Рентгенівський аналіз зразків, результати якого наведено в Таб.6.7, вказує на значну інтенсифікацію досліджуваної реакції після введення зазначеної домішки. Перш за все, не зважаючи на те, що температура початку утворення дибориду титану не змінилася (лінії дибориду на рентгенограмах зразків, як і в попередньому випадку, з'являються лише після відпалу при 1200°C), кількість TiB₂, синтезованого за цієї температури підвищилась більш як вдвічі.

Таблиця 6.7. Фазовий склад суміші порошків Ti (65%) – B (30%) – Al (5%) після відпалу при 900 – 1500°C протягом 4 хвилин

№ зразка	Температура, °C	Вміст фаз, мас.%					
		TiB ₂	TiC	C	Al	B	Ti
6.26	900	-	-	-	13	21	67
6.27	1100	-	-	9	10	16	65
6.28	1200	65	16	5	-	-	14
6.29	1300	83	14	3	-	-	-
6.30	1400	89	11	-	-	-	-
6.31	1500	91	9	-	-	-	-

З іншого боку, виникнення TiB не було зафіксовано. Оскільки моноборид титану є метастабільною фазою та виникає або у випадку відхилення стехіометрії між титаном та бором (що не є вірним в даному

випадку), або в якості проміжної фази внаслідок недостатньої рухливості борних атомів, які не встигають накопичуватись в достатній кількості для формування TiB_2 в певному мікрооб'ємі, можна зробити висновок, що відсутність TiB є відображенням покращення в системі масопереносу, що і було метою додавання алюмінію.

В порівнянні із системою $Ti-Al-B_2O_3$, найбільш суттєвою відмінністю стала відсутність проміжної фази $TiAl_3$, яка може бути пов'язана із дуже малою кількістю атомів алюмінію. Наявність в досліджених зразках графіту можна пояснити взаємодією шихти із матрицею, яка стає помітною за прикладання зовнішнього тиску. Коли температура спікання перевищує $1200^\circ C$, цей графіт взаємодіє із титаном, формуючи TiC . Слід зазначити, що вказане зникнення графіту, що відбувається паралельно із підвищенням вмісту TiC при збільшенні часу відпалу (Див. Табл.6.8) є єдиним фактом, що дозволяє вважати сукупність рентгенівських ліній кристалічної структури типу $NaCl$ із параметром ґратки близько $0.433nm$ рентгенограмою саме карбиду, а не оксиду титану. Можна також відмітити, що жодної фази, яка містить алюміній, не було зафіксовано. Оскільки вміст алюмінію в зразках не перевищує 5%, це може бути наслідком надто слабких (а тому не помічених під час аналізу) піків. З іншого боку, враховуючи відсутність в зразках кисню, який містився у попередній серії у досить значній кількості, може вказувати на формування в процесі спікання аморфної фази оксиду алюмінію, яка, зрозуміло, не даватиме чітких рентгенівських спектрів.

Так само, як і у випадку потрійної системи $Ti-B_2O_3-Al$ взаємодія між початковими компонентами відбувається протягом щонайбільше першої хвилини. Продовження часу ізотермічної витримки не призводить до зміни фазового складу синтезованих зразків.

Таблиця 6.8. Фазовий склад порошкової суміші Ti (65%) – B (30%) – Al (5%) після відпалу при 1200 – 1500°C протягом 0.5 – 8 хвилин

№ зразка	Час, хв.	Температура, °C	Вміст фаз, мас.%				
			TiB ₂	α _{TiB₂}	TiC	Ti	C
6.32	0.5	1200	64	0,71	6	14	16
6.33	1	1200	66	0,7	9	12	13
6.34	2	1200	67	0,68	14	11	8
6.35	4	1200	68	0,68	13	12	7
6.36	0.5	1300	88	0,86	12	–	–
6.37	1	1300	90	0,89	10	–	–
6.38	2	1300	88	0,86	12	–	–
6.39	4	1300	87	0,85	13	–	–
6.40	8	1300	87	0,85	13	–	–
6.41	0.5	1400	88	0,86	12	–	–
6.42	1	1400	90	0,89	10	–	–
6.43	4	1400	89	0,87	11	–	–
6.44	8	1400	89	0,87	11	–	–
6.45	4	1500	91	0,9	9		

Залежності ступеня перетворення від часу ізотермічної витримки при температурах 1200 – 1400°C, представлені на Рис.6.6 показують, що реакція завершується при 1300°C протягом півхвилини. Подальше збільшення температури до 1500°C та часу відпалу до 8 хвилин не призводить до підвищення α більш ніж до 0.9, що може бути результатом зміщення стехіометрії за рахунок вищезгаданого забруднення вуглецем. З іншого боку, аморфний бор, який був використаний в якості прекурсору, завжди містить летючі оксиди та гідроксиди. Останні частково залишатимуть шихту до завершення формування TiB₂, також змінюючи початкове співвідношення елементів.

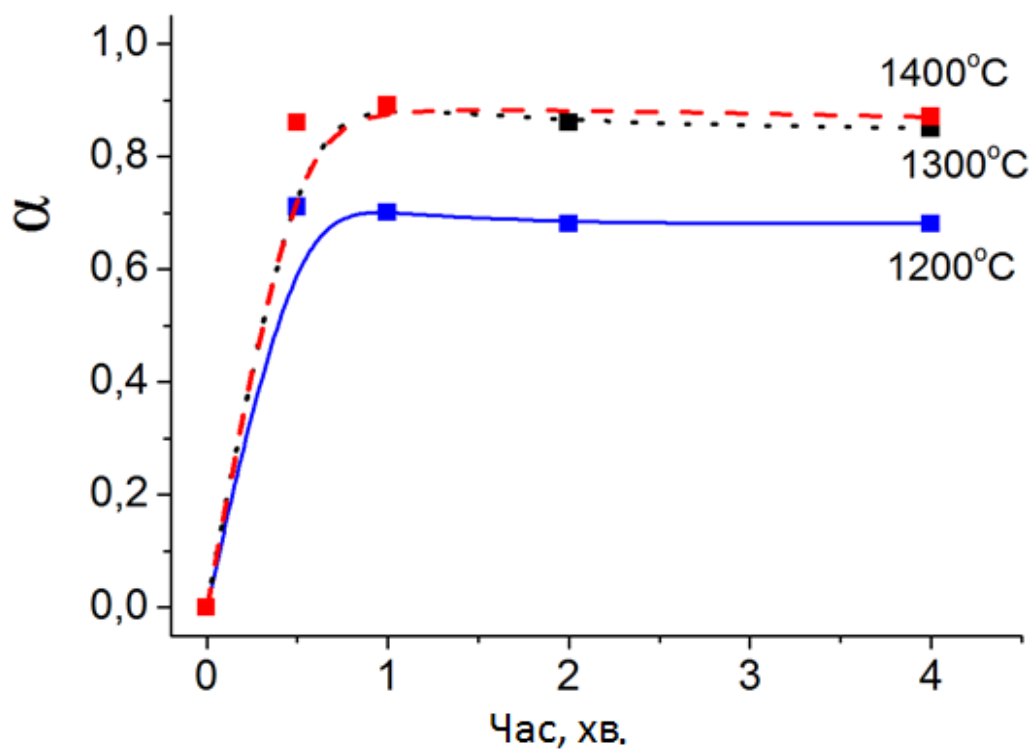


Рис.6.6. Залежності ступеня перетворення (α) в системі Ti-2B-5% Al від часу для різних температур відпалу [194]

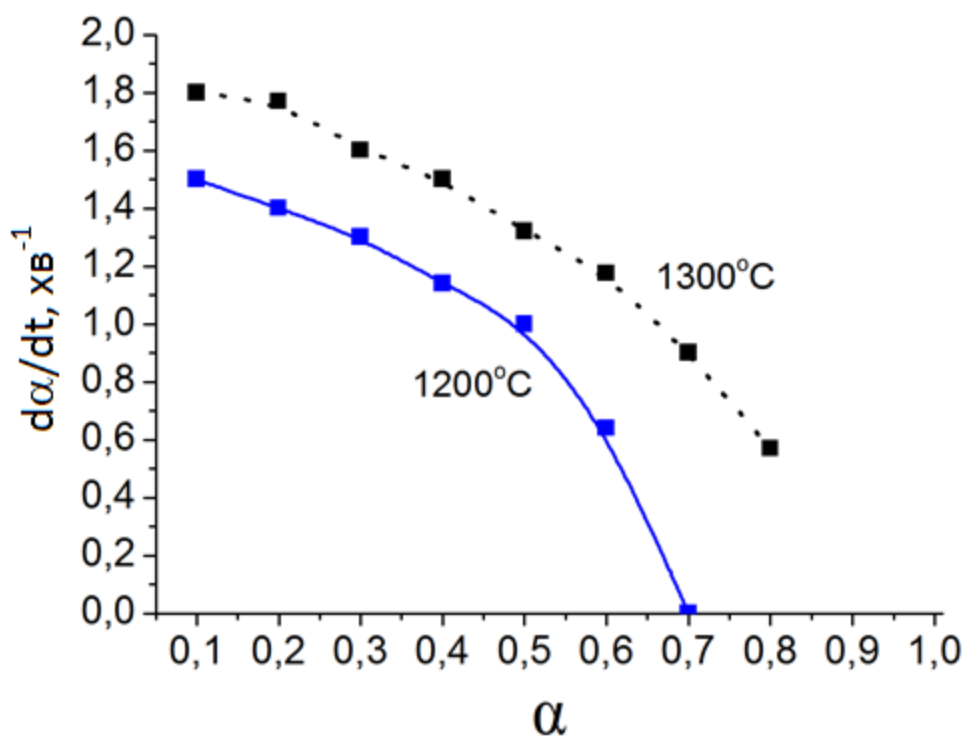


Рис. 6.7. Швидкість утворення TiB_2 ($d\alpha/dt$) в системі Ti-2B-5% Al

Швидкість взаємодії в системі Ti-2B-5%Al (Рис.6.7) є суттєво вищою, ніж при нагріванні не тільки порошків Ti-2B, але й Ti-B₂O₃-Al. Останнє може відображати вплив тиску, що забезпечує кращі контакти між частинками різних з'єднань. З іншого боку, відсутність в системі проміжної інтерметалідної фази вказує на існування механізмів підвищення швидкості твердофазної взаємодії, не пов'язаних із плавленням прошарку проміжної сполуки.

Енергія активації процесу утворення дибориду титану, представлена на Рис.6.8, так само, як і в попередній системі становить в середньому 0.5eV до $\alpha=0.5$ та є надто низькою для дифузії бору крізь шар дибориду титану. Крім того, різке зростання швидкості (α досягає 0.7 за 0.5 хвилини при температурі збудження реакції) робить реакцію схожою на SHS-процес, тож механізм взаємодії може бути схожим на запропонований Munir та Anselmi-Tamburini [90]. Отже, перетворення починається із розчинення атомів бору та титану в рідкому алюмінії. Коли їх концентрація досягає насичення, починається утворення зерен дибориду титану. Швидкість реакції контролюється розчиненням Ti та B по обидва боки від проміжної рідкої фази. Подальше локальне розігрівання місць контакту зерен титану та бору за рахунок протікання екзотермічної реакції призводить до швидкого завершення досліджуваної взаємодії.

Таким чином, представлені експерименти показують, що додавання 5% алюмінію інтенсифікує взаємодію між титаном та бором, дозволяючи завершити формування дибориду титану при 1300°C протягом 30 секунд. Механізм реакції пов'язаний із розчиненням реагентів в рідкому алюмінії та кристалізацією TiB₂ з перенасиченого розплаву. Досліджена система може бути перспективною з точки зору зниження температури та часу синтезу керамічних матеріалів.

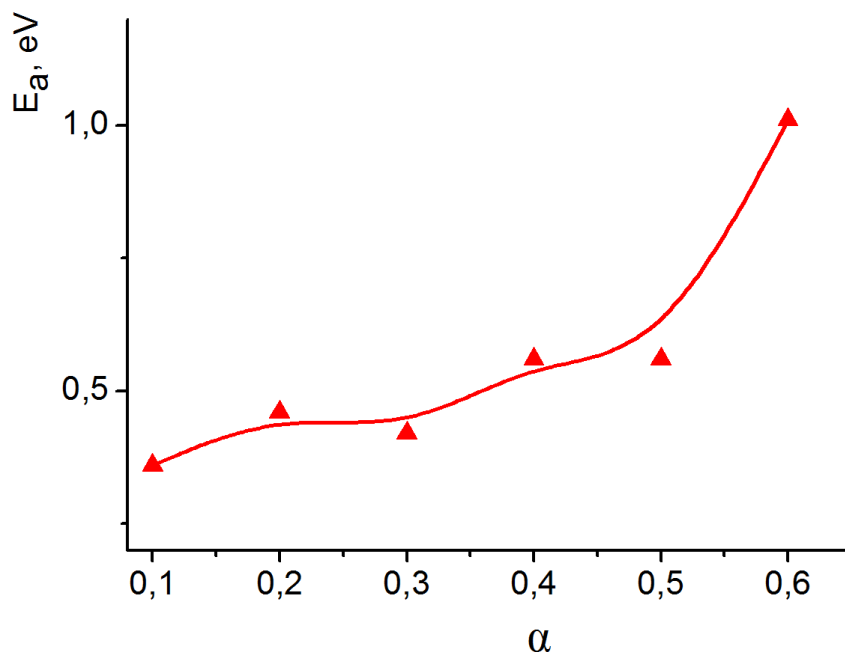


Рис.6.8. Енергія активації (E_a) формування TiB_2 в суміші Ti-2B-5%Al

6.1.3. Особливості взаємодії в системі Al - Cr_2O_3 - B_2O_3 [195]

Під час попередніх досліджень спікання тугоплавких фаз за допомогою екзотермічних реакцій ми використовували чисті метали та оксид бору. Однак, було б цікаво розглянути реакційний процес, що містить алюмотермічне відновлення оксидів перехідних металів. Спікання із застосуванням подібних реакцій може бути перспективним з точки зору вищого теплового ефекту, який спричинюватиме активне міжзеренне тепловиділення, що, в свою чергу, підвищить швидкість ущільнення та зумовить формування дрібнозернистої структури матеріалу.

Розрахунок ентальпії різноманітних систем показує, що серед багатьох процесів, наслідком яких є утворення тугоплавких фаз, реакції на основі оксиду титану не мають найвищого питомого теплового ефекту (мається на увазі ентальпія на 1 атом утвореної речовини, $\Delta H/z^*$, Див. Табл.6.9). Отже, ми вирішили дослідити нову вихідну суміш, основу на оксиді хрому.

Таблиця 6.9. Ентальпія деяких екзотермічних реакцій

№	Реакція	ΔH , кДж/моль	$\Delta H/z$ *, кДж/моль
1	$Ti + B_2O_3 + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + TiB_2$	-681	-57
2	$3TiO_2 + 2B_2O_3 + 8Al \rightarrow 4Al_2O_3 + 2TiB_2$	-1886	-73
3	$4Al + B_2O_3 + Cr_2O_3 \rightarrow 2Al_2O_3 + 2CrB$	-1330	-95
4	$2Al + Cr_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2Cr$	-544	-78
5	$2Al + B_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2B$	-401	-57

*z – загальна кількість атомів продукту згідно з рівнянням реакції

В якості стартових матеріалів були використані порошки B_2O_3 та Cr_2O_3 із середнім розміром зерен 100 μ m та алюмінієва пудра дисперсністю 10 μ m [195]. Порошки були зважені у відповідних пропорціях та розмелені у планетарному млині протягом 5 хвилин. Оскільки кількість очікуваної рідкої фази була надто велика, щоб прикладати зовнішній тиск, зразки були спечені без тиску при температурі 1000 – 1600 $^{\circ}$ C протягом 2 – 16 хвилин.

Рентгенівський фазовий аналіз порошоків складу 2Al- Cr_2O_3 після відпалу (Таб.6.10) дозволяє зробити висновок, що відновлення хрому з його оксиду починається тільки при досягненні 1500 $^{\circ}$ C, що на 500 $^{\circ}$ C вище, ніж температура відновлення бору в подібній системі (Див. Табл.6.2). Цей факт може бути поясненим з огляду на вищу температурну стабільність оксиду хрому із температурою плавлення більш ніж 2400 $^{\circ}$ C. Отже, система не виглядає дуже вже перспективною з точки зору зниження температури синтезу тугоплавких фаз. З іншого боку, як можна бачити з Табл.6.9, питома ентальпія реакції може бути підвищена додаванням оксиду бору, який, крім того, підвищуватиме кількість рідкої фази в системі, а отже інтенсифікуватиме процес за рахунок покращення масопереносу.

Таблиця 6.10. Фазовий склад порошкової суміші 2Al-Cr₂O₃ після спікання при 1300 – 1600°C протягом 2 – 16 хвилин

№ зразка	T, °C	t, хв	Фазовий склад, мас.%							
			Al ₂ O ₃	α _{Al₂O₃}	Cr	α _{Cr}	Al	Cr ₂ O ₃	Cr _x Al _y	Cr ₂ C
6.46	1300	4	0	0	0	0	26	74	0	0
6.47	1400	4	0	0	0	0	26	74	0	0
6.48	1500	2	20	0,32	12	0,27	12	43	13	0
6.49	1500	4	32	0,51	25	0,57	7	24	12	0
6.50	1500	8	36	0,67	47	0,89	0	5	12	0
6.51	1500	16	42	0,78	50	0,97	0	0	8	0
6.52	1600	4	37	0,74	45	1	7	0	0	11

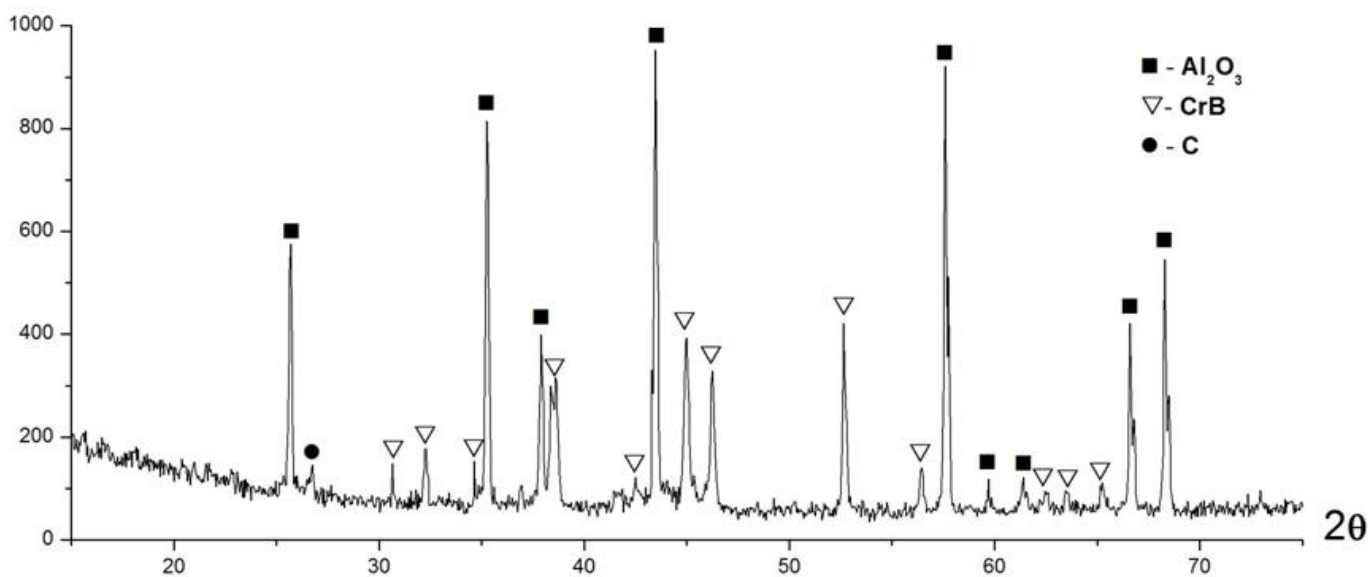


Fig.6.9. X-ray diffractometry of 2Al-Cr₂O₃-B₂O₃ annealed at 1400°C for 4min

Рентгенограма зразка 6.56 (Рис.6.9) підтверджує припущення щодо можливості зниження температури спікання у потрійній системі, вказуючи на

наявність в зразку тільки оксиду алюмінію та борид хрому. Невеликий пік графіту має бути пов'язаним із вуглецем матриці. Отже, температура (1400°C), при якій в подвійній системі (2Al-Cr₂O₃) реакція ще навіть не починалася, дозволяє завершити її протягом 4-х хвилин у потрійній (2Al-Cr₂O₃-B₂O₃).

Подальші дослідження зразків потрійної системи (Див. Табл.6.11, Рис.6.10, 6.11) вказують на те, що температура збудження реакції утворення оксиду алюмінію становить 1000°C, а бориду хрому – між 1000 та 1200°C, що не відрізняється від даних, одержаних для попередніх потрійних сумішей на основі металічного титану.

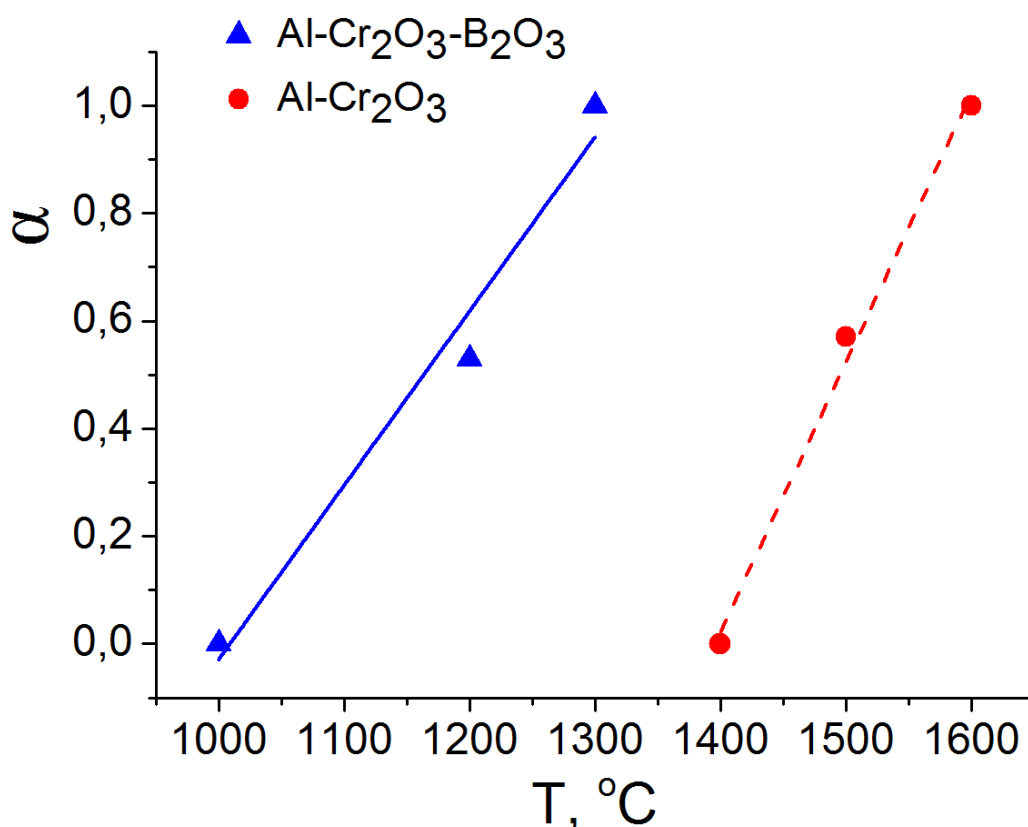


Рис.6.10. Ступінь перетворення Cr₂O₃ в Cr чи CrB для дво- та трикомпонентної системи (Табл. 6.10, 6.11). Час відпалу 4 хвилини

Таблиця 6.11. Фазовий склад порошкових сумішей $2\text{Al-Cr}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ після відпалу при $1000 - 1400^\circ\text{C}$ впродовж 4-х хвилин

№ зразка	T, °C	t, хв	Фазовий склад, мас. %							
			Al_2O_3	$\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	CrB	α_{CrB}	Cr	Al	Cr_2O_3	CrBO_3
6.53	1000	4	18	0,24	0	0	2	31	17	32
6.54	1200	4	53	0,76	18	0,53	2	9	13	5
6.55	1300	4	73	1	27	1	0	0	0	0
6.56	1400	4	70	1	30	1	0	0	0	0

Слід зазначити, що основна риса досліджених реакційних систем також залишається незмінною: взаємодія в потрійній суміші починається за нижчих температур і протікає швидше, ніж аналогічне перетворення в будь якій подвійній.

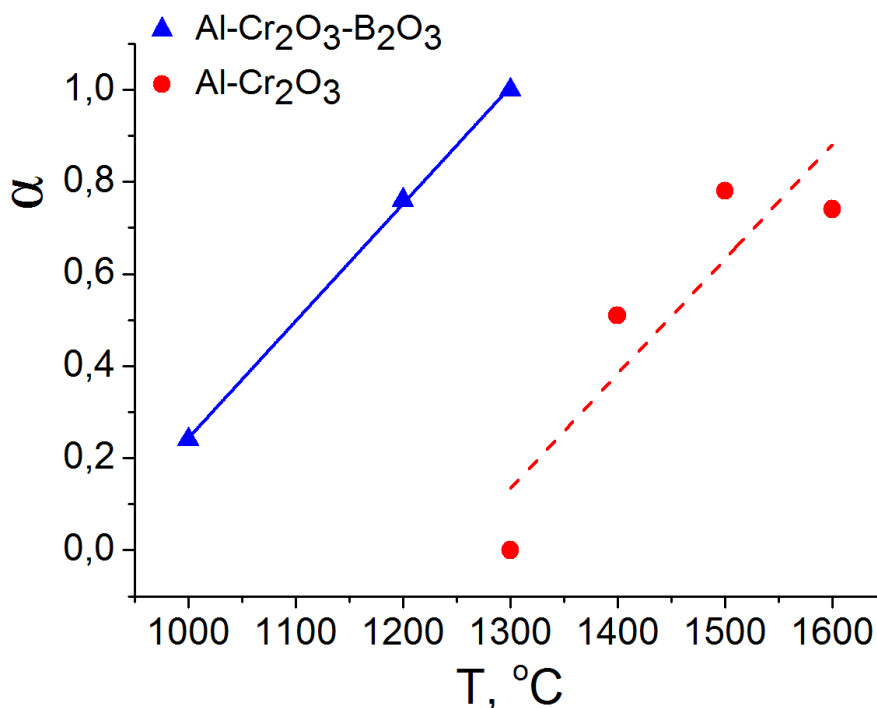


Рис.6.11. Ступінь перетворення Al на Al_2O_3 в дво- та трикомпонентній системах (Табл. 6.10, 6.11)

Порівнюючи отримані дані із відповідними результатами для вихідної композиції Al-Ti-B₂O₃ (Див. Рис.6.1 та відповідні таблиці) можна помітити ряд цікавих аналогій, так само як і істотних відмінностей між двома системами. По-перше, як вже було зазначено, ми маємо однакові температури збудження реакції формування оксиду алюмінію (<1000°C) та боридів металу (~1100°C). Якщо перший факт можна легко пояснити як такий, що є наслідком взаємодії між алюмінієм та оксидом бору, що має повне право збуджуватись за однієї і тієї ж самої температури, останній не є настільки очевидним, оскільки ми не тільки маємо різні метали, але й один з них знаходиться у формі оксиду.

По-друге, борид хрому також утворюється через проміжну фазу CrVO₃, яка фактично є хромистою сіллю борної кислоти. Виникнення цієї фази може бути причиною найбільш істотної відмінності хром-містких композицій: додавання оксиду бору до суміші Al-Cr₂O₃ (Див. Рис.6.10) призводить до зниження температури відновлення хрому на 300°C. Враховуючи, що температура плавлення CrVO₃ становить ~1200°C [197], загальна послідовність (та механізм) взаємодії в трикомпонентній системі може бути описаний в рамках підходу Munir та Anselmi-Tamburini [90]. Нагрівання порошкової суміші 2Al-Cr₂O₃-B₂O₃ призводить до плавлення оксиду бору (440°C) та алюмінію (660°C) із подальшим відновленням бору з його оксиду при ~1000°C. Атоми бору дифундують в твердий оксид хрому, створюючи фазу CrVO₃ на поверхні його зерен. При температурі, вищій за 1200°C цей поверхневий шар плавиться, змішуючись із розплавом алюмінію, одночасно розчиняючи оксид хрому. Тугоплавкі фази бориду хрому та оксиду алюмінію кристалізуються, збіднюючи розплав на кисень та дозволяючи подальше розчинення оксиду хрому.

Завершуючи частину, присвячену експериментальним дослідженням механізмів рідкофазного реакційного спікання тугоплавких фаз, я хотів би підкреслити особливість, притаманну всім системам: так чи інакше, жаростійкі компоненти завжди утворюються при температурах, що є суттєво

нижчими, ніж їхні температури плавлення. Це може бути не тільки корисним для зниження температури спікання, але й перспективним щодо подрібнення структури матеріалу.

6.2. Стехіометрична суміш $Ti-2Al-B_2O_3$: структура та механічні характеристики компактної кераміки [198]

Отже, першу частину даного розділу ми присвятили дослідженню можливості гарячого пресування керамічного матеріалу на основі стехіометричної суміші порошків $Ti-2Al-B_2O_3$, кінетику утворення тугоплавких фаз під час відпалу якої було представлено вище. Експериментальні зразки були виготовлені методом гарячого пресування (Див. Підрозділ 3.1).

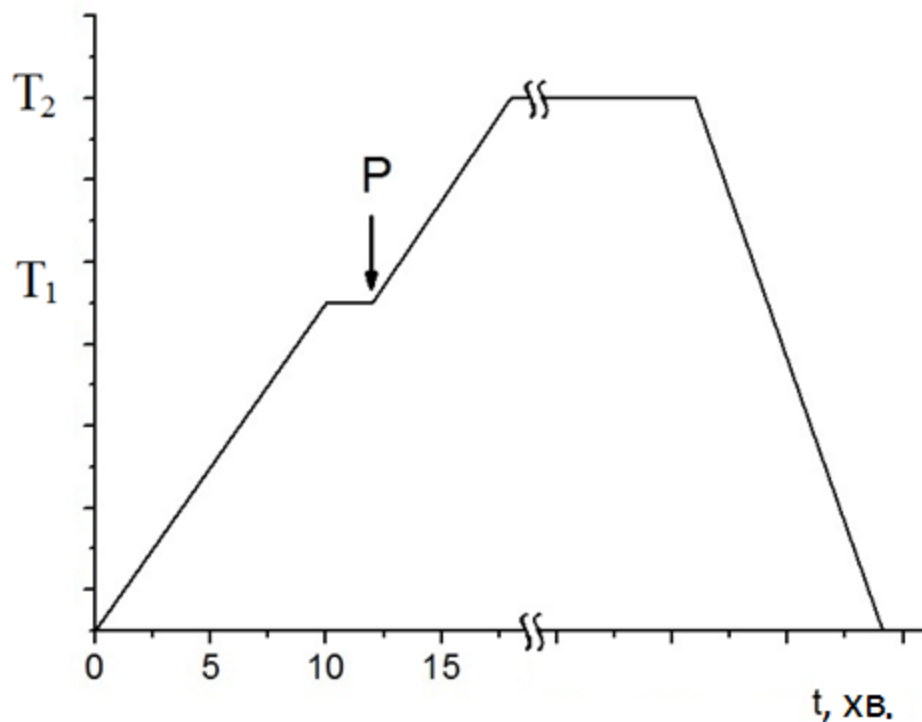


Рис. 6.12. Режими виготовлення дослідних зразків

Слід зазначити, що в більшості випадків керамічні матеріали створюють, маючи мінімум інформації щодо фізико-хімічних характеристик вихідних

порошків (як правило, дійсно важливою величиною є лише температура плавлення). Але реакційне гаряче пресування потребує наявності суттєво більшої кількості даних про досліджувану систему і зараз я хотів би проілюструвати використання інформації щодо хімічної кінетики для формування режимів виготовлення реальних матеріалів.

З попередніх експериментів нам було відомо, що, перш ніж реакція почнеться при 1000°C, наша шихта на 85% буде складатися з рідини (розплавів алюмінію та оксиду бору). Прикладання тиску в такій ситуації очевидно завершиться витіканням матеріалу з матриці. З іншого боку, спікання цієї системи без тиску не дозволило нам досягти потрібної густини (в дійсності, відносна густина пробних зразків ніколи не досягала 50%). З попередніх кінетичних експериментів ми знали, що окислення алюмінію (і, отже, утворення твердого оксиду) починається при 1000°C та протікає згідно із рівнянням реакції:



Алюміній, що не окислився, здебільшого зв'язується титаном, формуючи TiAl_3 та також не може витікати з робочої зони. Тож, враховуючи вищесказане, ми вирішили прикладати тиск через 2 хвилини витримки зразку при 1000°C і тільки після цього продовжувати нагрівати до температури завершення реакції та остаточного ущільнення матеріалу (Див. Рис.6.12, Табл.6.12).

Як було передбачено, рентгенівський аналіз синтезованих зразків дозволив ідентифікувати тільки фази дибориду титану та оксиду алюмінію. Теоретична густина зразків, обчислена за правилом сумішей, становила 4.2г/см³.

Значення фактичної густини зразків (Див. Табл.6.13), обчислені за методом Архімеда (Підрозділ 3.5) показали, що поруватість повністю зникла лише при температурі 1700°C.

Таблиця 6.12. Режими синтезу стехіометричних зразків

№ зразка	T ₁ , °C	Витримка при T ₁ , хв.	Тиск, МПа	T ₂ , °C	Витримка при T ₂ , хв.
6.57	1000	2	20	1400	3
6.58	1000	2	20	1600	3
6.59	1000	2	20	1650	3
6.60	1000	2	20	1700	3

Таблиця 6.13. Густина стехіометричних зразків

Sample #	T ₂ , °C	Density, g/cm ³	Relative density, %
6.57	1400	3.8	90
6.58	1600	3.95	94
6.59	1650	4.0	95
6.60	1700	4.2	99

З метою подальшого дослідження представленої системи ми вирішили змістити стехіометрію вбік надлишку металічних компонентів: титану та алюмінію. Отже, початковий склад наступної серії зразків був обчислений відповідно до таких рівнянь:



та



Таблиця 6.14. Параметри синтезу зразків із надлишком титану

№ зразка	T ₁ , °C	Витримка при T ₁ , хв.	Тиск, МПа	T ₂ , °C	Витримка при T ₂ , хв.
6.61	1400	2	10	1600	2

6.62	1400	2	10	1650	2
6.63	1400	2	10	1750	2

Оскільки збільшення вмісту металічної складової вносило в шихту більшу кількість рідкої фази, час витримки перед прикладанням тиску був відповідно збільшеним (Див. Табл. 6.14)

Таблиця 6.15. Параметри синтезу зразків із надлишком алюмінію

№ зразка	$T_1, ^\circ\text{C}$	Витримка при T_1 , хв.	Тиск, МПа	$T_2, ^\circ\text{C}$	Витримка при T_2 , хв.
6.64	1300	1	10	1500	3
6.65	1300	1	10	1600	3
6.66	1300	1	10	1700	3

Рентгенівський аналіз гарячепресованих зразків №№ 6.61 – 6.66 із надлишком металічних складових показав, що зайвий титан окислюється до TiO_2 , що призводить до окрихчування матеріалу, формування внутрішніх напружень та руйнування зразків.

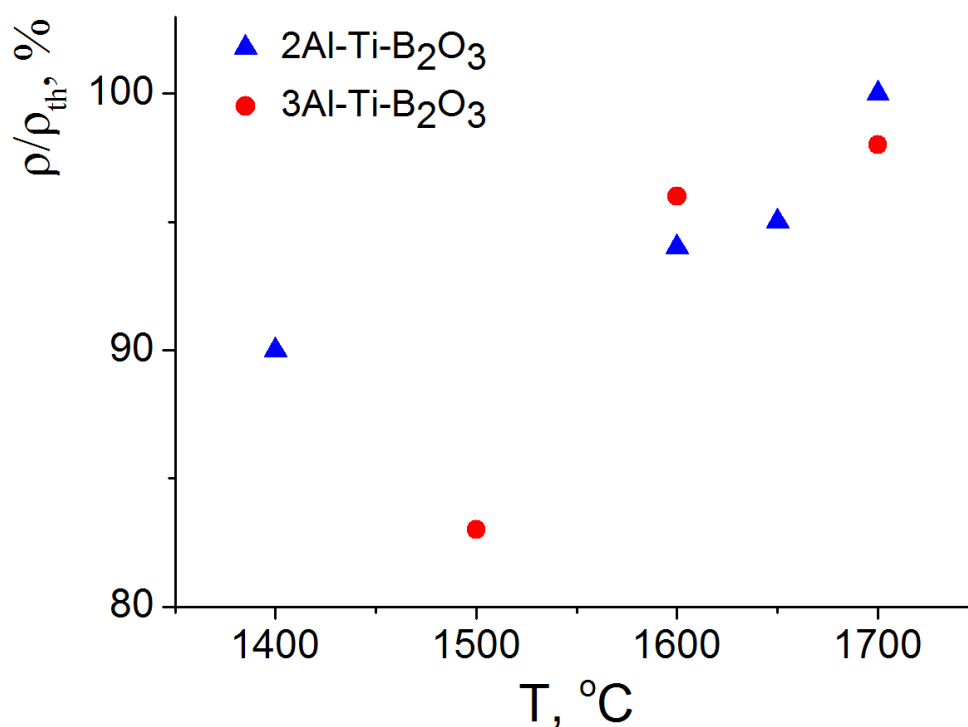


Рис. 6.13. Залежність густини стехіометричних та надстехіометричних (із надлишком алюмінію) матеріалів від температури синтезу

Таблиця 6.16. Густина зразків із надлишком алюмінію (рівняння 6.9)

№ зразка	$T_2, ^\circ\text{C}$	Густина, г/см^3	Відносна густина, %
6.64	1500	3.3	83
6.65	1600	3.8	96
6.66	1700	3.9	98

Надлишок алюмінію не впливає на кінетику фазоутворення. Слід, однак, зазначити, що дифрактограми зразків 6.64 – 6.66 не містять піків алюмінію, хоча його вміст, згідно з рівнянням (4.26) мав перевищувати 10%. Це означає, що надлишковий алюміній або був окислений атмосферним киснем із утворенням відповідного оксиду, або (що є досить сумнівним) розчинився в дибориді титану. Останнє могло б позначитися на тріщиностійкості одержаних зразків, однак, виходячи з досвіду щодо синтезу подібних матеріалів, найбільш імовірним є все ж таки окислення. Непередбаченим, однак, виявилось те, що надлишок металічної (а отже в будь-якому разі, менш тугоплавкої) фази не призводить також до підвищення відносної густини зразків, синтезованих при одній і тій самій температурі (Див. Рис.6.13).

Таблиця 4.21. Механічні характеристики одержаних матеріалів

№ зразка	$H_v, \text{ГПа}$	$K_{IC}, \text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$
6.57	10	7.6
6.58	19	7.8
6.59	15	7.9
6.60	18	8.2
6.61	7	6.5

6.62	10	7.5
6.63	12	7.7

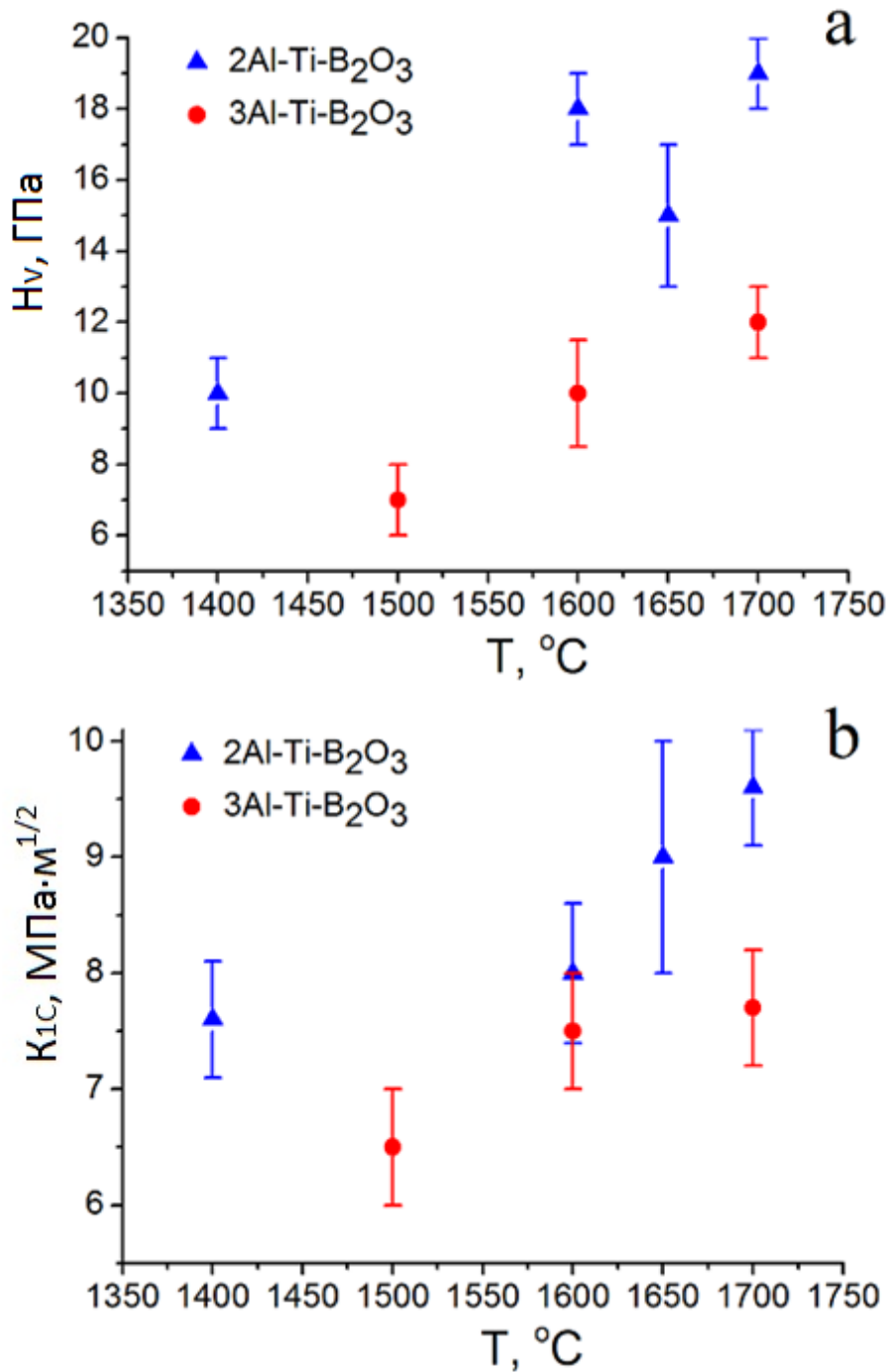


Рис. 6.14. Залежність твердості за Вікерсом (а) та тріщиностійкості (б) стехіометричних та надстехіометричних (надлишок алюмінію) зразків (6.57 – 6.60, 6.64 – 6.66) від температури синтезу

Залежності механічних характеристик синтезованих керамік від температури та часу ізотермічної витримки (Табл.6.17, Рис.6.14) корелюють із їхньою густиною. Твердість стехіометричних матеріалів зростає майже до відповідної величини для безпоруватого оксиду алюмінію (20.6ГПа). Незначні відхилення можуть бути віднесені на рахунок незвичних умов експерименту: твердість було виміряно при навантаженні на індентор 150Н (що було обрано для випробувань на тріщиностійкість), тож певне зниження характеристики є очікуваним.

З іншого боку, рівень тріщиностійкості (Рис.6.14b) є майже вдвічі вищим за характеристики як оксиду алюмінію, так і дибориду титану. Такий результат може бути пов'язаний із структурою реакційнопресованих матеріалів, наведеною нижче. Щодо надстехіометричних зразків, то вони були зроблені з повним розумінням, що їхня твердість буде меншою, ніж у стехіометричних, але із сподіваннями на досягнення істотно вищої тріщиностійкості. Натомість, як показано на Рис.4.20b, фактичні величини K_{IC} виявилися дещо нижчими.

Отже, підсумовуючи результати попередніх експериментів можна зробити деякі висновки:

- Гаряче пресування порошкової суміші $Ti-2Al-B_2O_3$ при температурі $1700^{\circ}C$ протягом 3 хвилин дозволило одержати компактну кераміку системи $TiB_2-Al_2O_3$ із непоганою твердістю та вражаючою тріщиностійкістю;
- Зміщення складу вихідних шихт в напрямку надлишку алюмінію або титану призвело до зниження не тільки твердості, але й тріщиностійкості, та не дозволило знизити температуру синтезу безпоруватих матеріалів;
- Висока тріщиностійкість одержаних матеріалів (до $9MPa \cdot m^{1/2}$) має бути наслідком мікроструктури зразків, особливості формування якої мають бути досліджені.

6.3. Стехіометрична суміш Ti-2Al-B₂O₃: ущільнення, механічні характеристики, структура [199]

Як вже було сказано, в якості вихідної суміші було обрано порошки титану та оксиду бору із середнім розміром зерна порядку 100μм, а також алюмінієва пудра ~10μм, змішані в ступці у співвідношенні 1:1:2 згідно із реакцією:



Приготовлена шихта була спечена під тиском в графітових матрицях без спеціальної захисної атмосфери. З причин утворення великої кількості проміжної рідкої фази (розплави оксиду бору та алюмінію), зовнішній тиск в межах від нуля до 30МПа був прикладений після двохвилинної витримки при 1000°C одночасно із подальшим нагріванням до остаточної температури 1600°C (Табл.6.18).

Таблиця 6.18. Параметри синтезу та густина (ρ) зразків

№ зразка	Тиск, МПа	t, хв.	ρ, г/см ³	ρ, %
6.67	0	2	1,71	41
6.68	0	4	2,28	54
6.69	0	8	1,87	45
6.70	0	16	2,3	55
6.71	10	2	2,95	70
6.72	10	4	3,18	76
6.73	10	8	3,31	79
6.74	10	16	3,27	78
6.75	20	2	2,94	70
6.76	20	4	3,53	84
6.77	20	8	3,64	87
6.78	20	16	3,92	94
6.79	30	2	3,88	93

6.80	30	4	4,16	99
6.81	30	8	4,19	100

Після гарячого пресування та полірування зразків, їхня густина була виміряна методом гідростатичного зважування, твердість та тріщиностійкість – шляхом інденування пірамідою Вікерса при навантаженні 5Н та 140Н відповідно. Структура матеріалів була проаналізована за допомогою скануючого електронного мікроскопа EVO 50XVP (Див. Розділ 3).

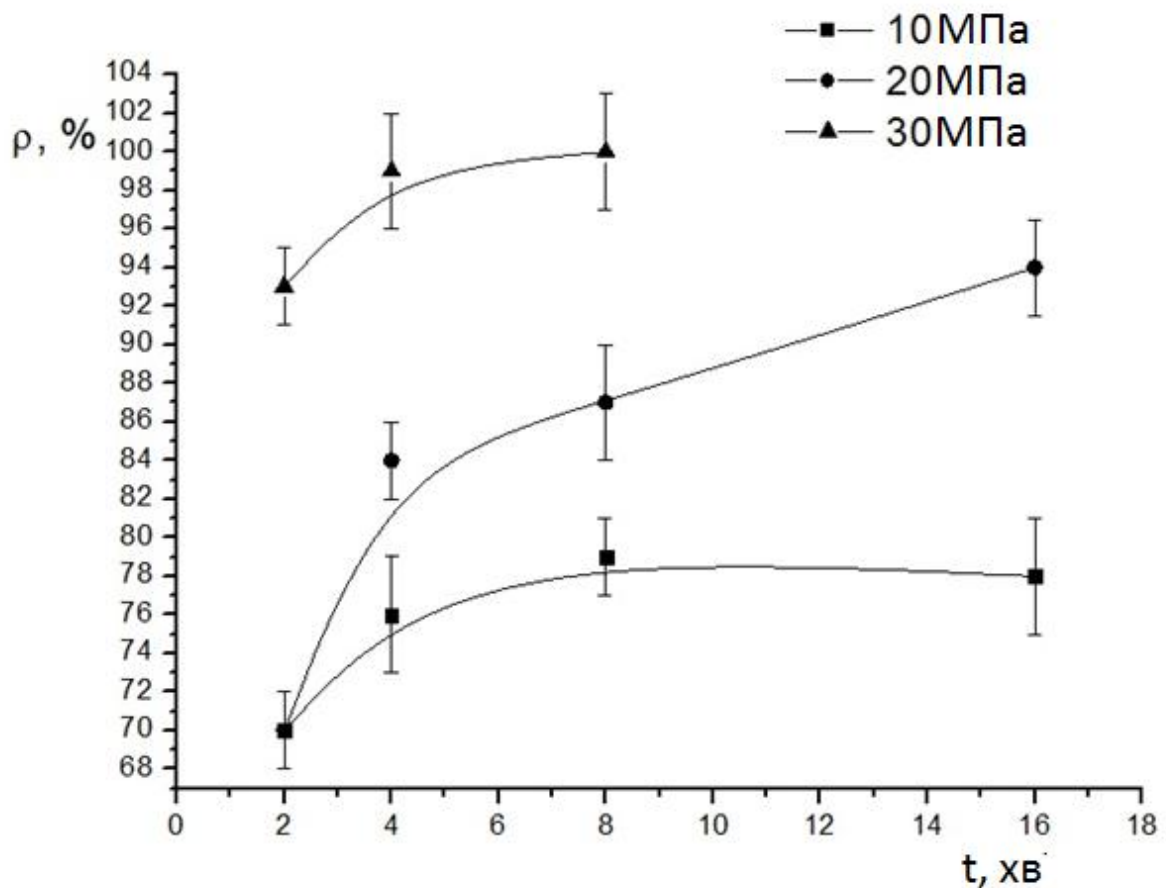


Рис. 6.15. Залежність густини керамічних матеріалів системи $TiB_2-Al_2O_3$ від умов виготовлення

Як вже було сказано, навантаження прикладалося до шихти після двоххвилинної витримки при $1000^{\circ}C$, коли кількість рідкої фази складала за

розрахунками близько 30%. Маючи таку велику кількість рідкої фази шихта повинна ущільнюватися до повного зникнення поруватості навіть за мінімального тиску одразу після завершення реакції. Тобто, гарячого пресування при 1600°C протягом лише декількох секунд мало б вистачати для одержання безпороватих зразків. Більше того, як можна бачити за Рис.6.2, 6.3, ми мали б одержати потрібний композит навіть раніше, ніж досягли б цієї температури. Однак, як показано на Рис.6.15, зразки, синтезовані під тиском 10МПа мали не менше, ніж 20% пор, які не зникали навіть після 16 хвилин ізотермічної витримки.

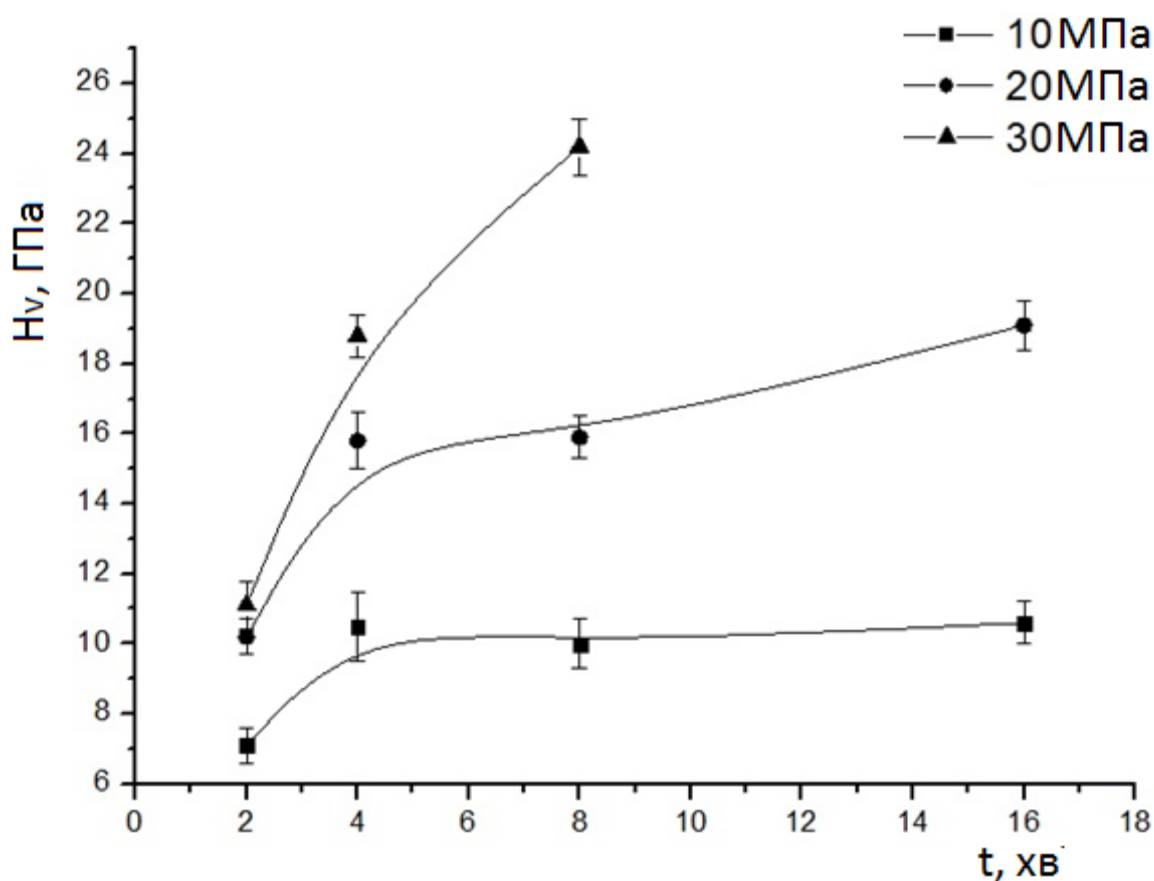


Рис. 6.16. Мікротвердість зразків $TiB_2-Al_2O_3$, синтезованих в різних умовах. Температура виготовлення 1600°C

Щоб зрозуміти причину настільки високої поруватості, було досліджено зміну теоретичної густини безпоруватої вихідної суміші внаслідок протікання реакції (6.10). Густину шихти було розраховано на основі відповідних літературних даних для розплавів алюмінію (2.38г/см^3 [200]) та V_2O_3 (1.8 г/см^3 [201]), а також високотемпературної β -фази Ті (4.32 г/см^3 [50]); густина продуктів вважалася рівною 3.97 г/см^3 для оксиду алюмінію [202] та 4.51 г/см^3 для TiV_2 [201]. Приблизна густина композиту $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiV}_2$, розрахована за правилом суміші складала 4.17 г/см^3 , що виявилось в 1.77 разів вищим, ніж відповідна величина для вихідної шихти. Це означає, що реакція (6.10) відбувається із зменшенням об'єму на 44%. Таким чином, навіть у випадку повного зникнення пор в системі, що містить 60% початкової суміші, подальший перебіг реакції призведе до формування матриці на основі $\text{TiV}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ із вмістом новоутворених порожнин близько 26%, що чудово співпадає із даними поруватості зразків, виготовлених під тиском 10МПа.

Матриця є достатньо твердою, щоб витримати 10МПа, отже ущільнення відбувається протягом перших секунд після прикладання навантаження. Підвищення тиску до 20МПа не призводить до швидкої консолідації, однак 30МПа зумовлює істотне прискорення усадки, дозволяючи одержати безпоруватий матеріал протягом 8 хвили. Таким чином, друга стадія ущільнення матеріалу має граничний тиск близько 20МПа та має бути пов'язана із пластичною деформацією зерен тугоплавких фаз.

Отже, структура компактного матеріалу формується в три послідовні стадії. Перша починається разом із прикладанням навантаження після проміжної двохвилинної витримки при 1000°C та полягає у заповненні пор розплавами оксиду бору та алюмінію. Подальше нагрівання шихти призводить до завершення реакції (6.10) і формування вторинної поруватості. Диборид титану та оксид алюмінію формують тверду матрицю, яка здатна до істотних деформацій лише за умови, що зовнішній тиск перевищуватиме межу текучості. Це відбувається при температурі 1600°C та тискові 30МПа

протягом третьої стадії ущільнення зразків, що полягає в зникненні вторинної поруватості за рахунок пластичної деформації тугоплавких зерен та з рештою призводить до утворення безпорового матеріалу.

Залежності мікротвердості та тріщиностійкості синтезованих матеріалів від параметрів виготовлення (в даному випадку, тиску та часу) корелює із їхньою поруватістю (Див. Рис.6.15 – 6.17). Продовження витримки під тиском 10МПа не впливає на твердість, однак, як твердість, так і тріщиностійкість зразків, виготовлених під тиском 20 та 30МПа істотно покращуються із збільшенням тривалості процесу.

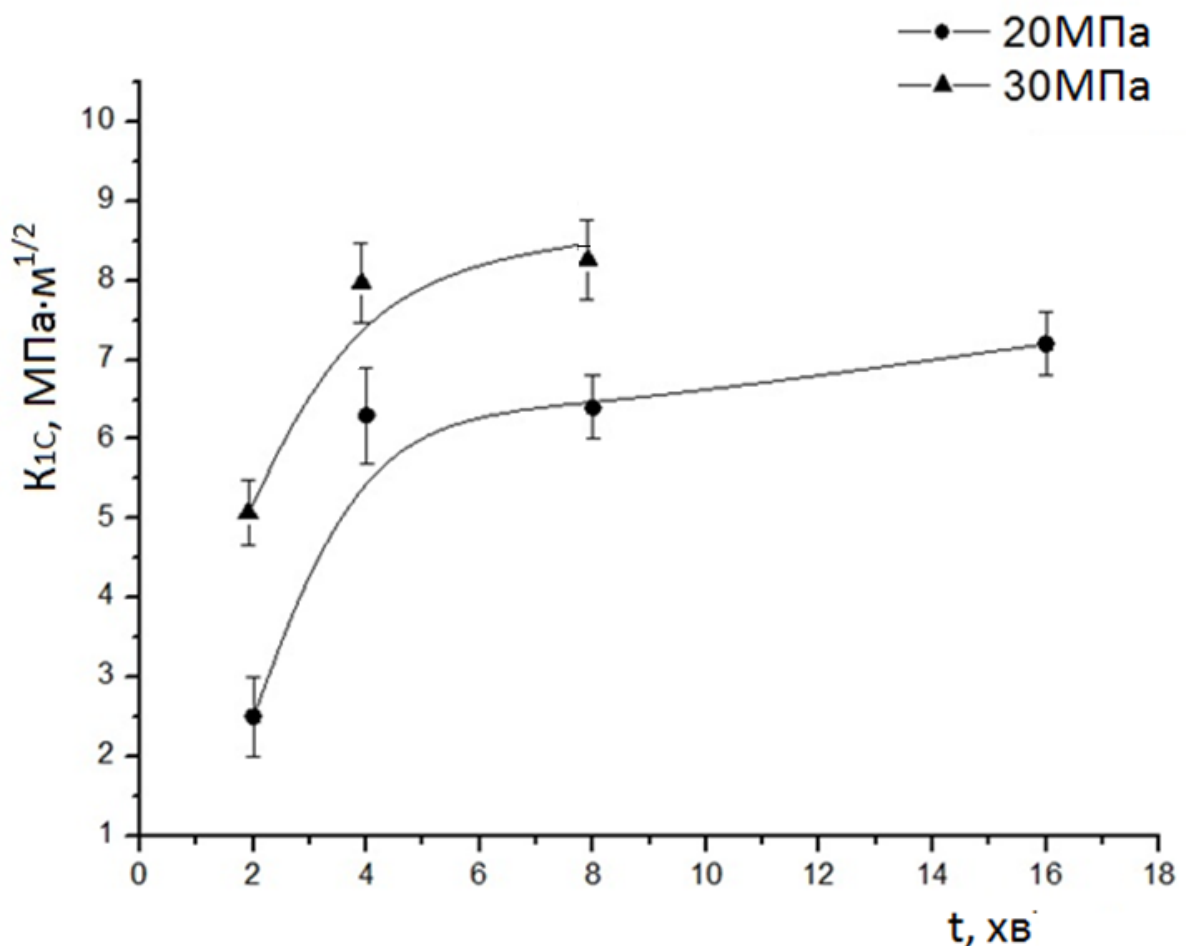


Рис. 6.17. Тріщиностійкість керамічних матеріалів системи $TiB_2-Al_2O_3$ в залежності від тиску та часу виготовлення. Температура синтезу 1600°C

Мікротвердість синтезованих керамік досягає 24ГПа, що досить добре відповідає безпороватій суміші оксиду алюмінію ($H_V \sim 20\text{ГПа}$) та дибориду титану ($H_V \sim 30\text{ГПа}$). Однак, тріщиностійкість отриманих композитів ($\sim 8\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) є істотно більшою за відповідні значення для обох матеріалів у чистому вигляді, які в жодному разі не перевищують $6\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

Структура зразків, синтезованих під тиском 20МПа змінюється із часом від губкоподібної, що містить великі ($\sim 100\mu\text{м}$) округлі порожнини (Див. Рис.6.18а, b) до істотно більш компактної із плоскими порами (Рис. 6.18с, d). Виходячи з електронно-мікроскопічних зображень очевидно, що зовнішнього тиску 20МПа недостатньо для повного ущільнення шихти навіть протягом 16 хвилин. Можна, однак, помітити, що, не зважаючи на наявність певної поруватості (близько 10%, що як відомо, не може не вплинути на механічні характеристики матеріалу), зразки, синтезовані під тиском 20МПа все ж таки мають досить високу ($\sim 7\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) тріщиностійкість, яка все ще є більшою за відповідні характеристики безпороватих складових даного композиту.

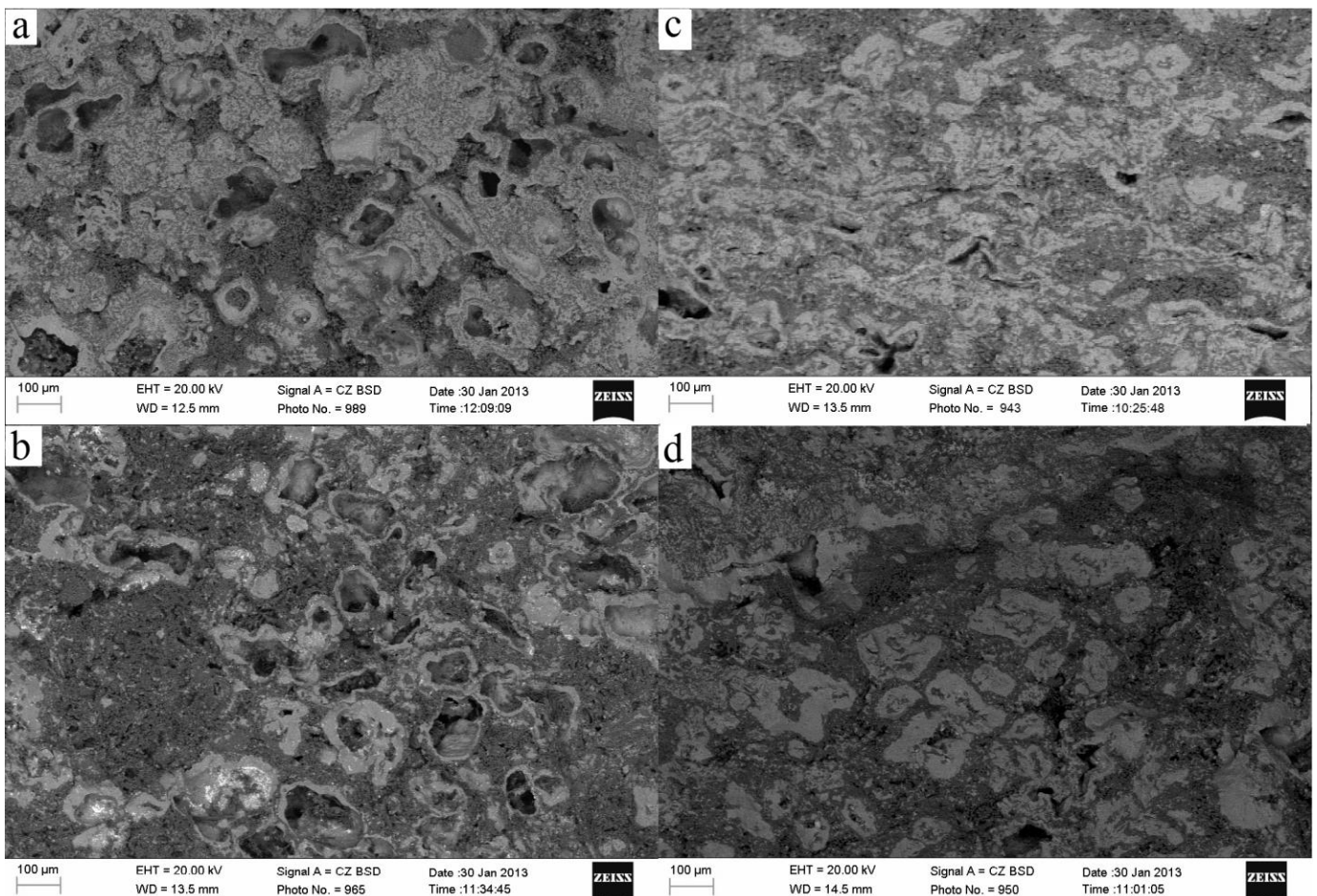


Рис. 6.18. Еволюція структури керамічних матеріалів системи $TiB_2-Al_2O_3$, синтезованих при $1600^\circ C$ та $20 MPa$ протягом 2 (а), 4 (b) 8 (c) та 16 хвилин (d)

Загальна структура компактного матеріалу, синтезованого під тиском $30 MPa$ протягом 8 хвилин представлена на Рис.6.19. Вона являє собою суміш відносно великих ($\sim 100 \mu m$) полікристалічних ділянок, основаних на оксиді алюмінію (темні області) та дибориді титану (світлі області), що нагадує розмір зерен вихідних порошків титану та оксиду бору. Цікаво, що наведена структура є аналогічною до притаманної матеріалам, одержаним Meyers, Olevsky та Jamet [94] (Див. Рис.2.5) шляхом проведення пресування одразу після протікання хвилі SHS синтезу.

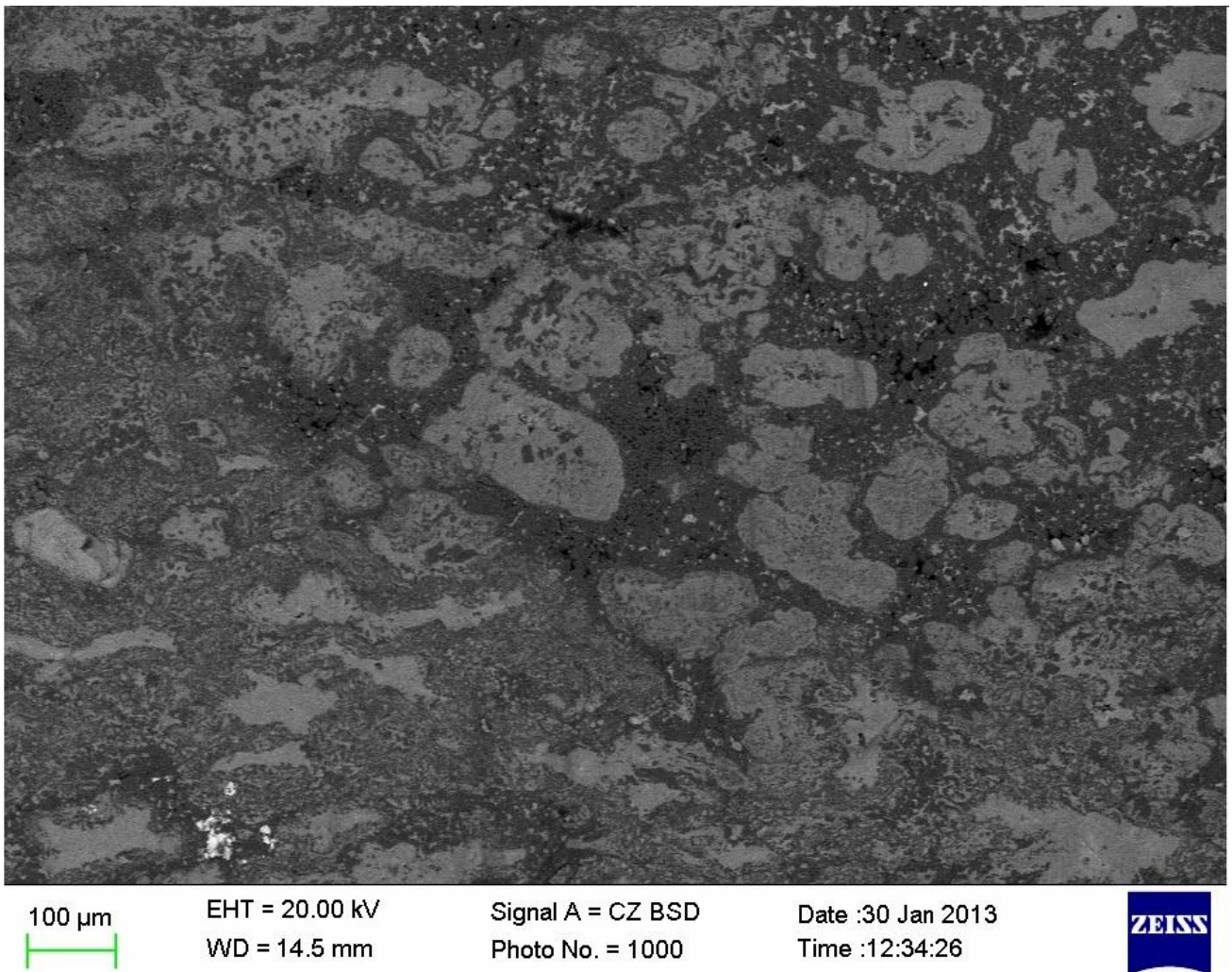


Рис. 6.19. Шліф матеріалу системи $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, виготовленого при 1600°C та 30МПа протягом 8 хвилин

Слід зазначити, що мікроструктура композитів майже не змінюється із часом витримки та містить зерна оксиду алюмінію розміром $3 - 5\mu\text{m}$ та дибориду титану розміром $50 - 300\text{nm}$ (Рис.6.20). Очевидно, що причина такої дисперсності не може бути пов'язана із геометричними характеристиками прекурсорів та є наслідком протікання реакції. Справа в тому, що як утворення тугоплавких фаз, так і ущільнення матеріалів відбувається при температурі (1600°C), що є суттєво нижчою навіть за температуру плавлення оксиду алюмінію (2050°C), не говорячи вже про TiB_2 ($\sim 3000^\circ\text{C}$).

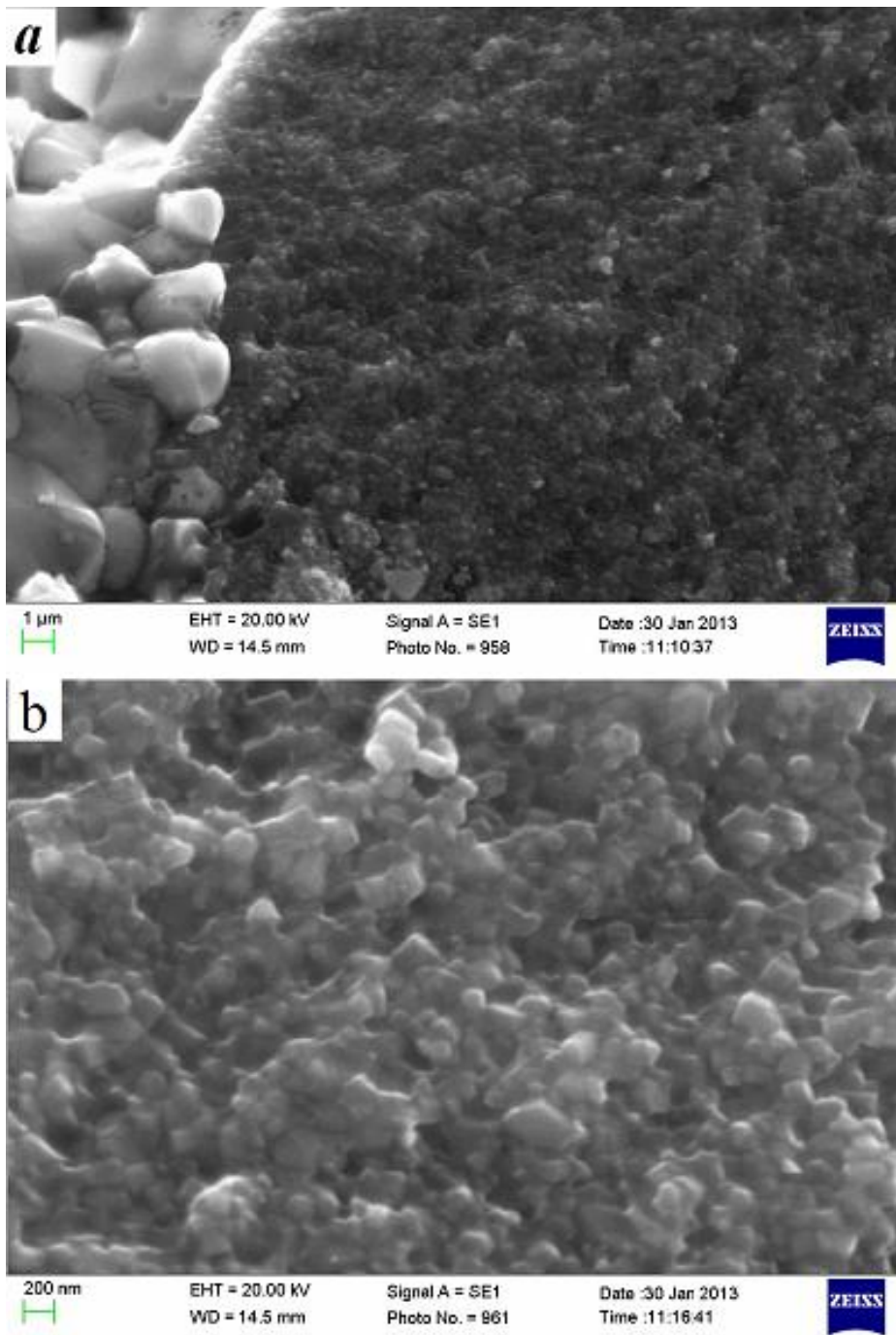


Рис. 6.20. Мікроструктура реакційносинтезованої кераміки системи $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: а) Al_2O_3 (світлий) та TiB_2 (темний); б) TiB_2

Як вже було показано, розмір критичного зародку для обох фаз за таких умов не перевищує декількох нанометрів. Отже, зародки тугоплавких з'єднань мають пройти значний шлях, щоб дорости до тих зерен, які дійсно спостерігаються. Використовуючи дані Schmidt et al [108] для дифузії бору в TiB_2 ($\Delta H=2.2\text{eV}$ та $D_0=4\cdot 10^{-12}\text{m}^2/\text{с}$) та дані Paladino та Kingery [203] для

дифузії Al в Al_2O_3 ($\Delta H=4.8\text{eV}$ та $D_0=3.6\cdot 10^{-4}\text{m}^2/\text{c}$) було обчислено довжини дифузії ($L = 2(Dt)^{1/2}$) для обох компонентів. Спираючись на час та температуру процесу (480с та 1600°C відповідно) отримали $L(\text{TiB}_2) \approx 5\cdot 10^{-8}\text{м}$ та $L(\text{Al}_2\text{O}_3) \approx 1\cdot 10^{-6}\text{м}$, що чудово корелює із розмірами відповідних зерен.

Таким чином, гаряче пресування Ti, Al та B_2O_3 із середнім розміром зерен близько $100\mu\text{м}$ призводить до формування композитів складу $\text{TiB}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ із зернами оксиду алюмінію розміром $\sim 3\mu\text{м}$ та дибориду титану $\sim 200\text{нм}$. Ущільнення кераміки відбувається в дві стадії, перша з яких проходить в присутності проміжної рідкої фази протягом перших секунд після прикладання тиску, а друга – за рахунок пластичної деформації новоутворених тугоплавких зерен. Слід зазначити, що формування вторинної поруватості внаслідок значного (44%) дилатометричного ефекту утворення дибориду титану та оксиду алюмінію перешкоджає одержанню безпорового матеріалу одразу після завершення реакції, не зважаючи на присутність проміжної рідини.

Проведений аналіз літературних даних вказує на те, що екзотермічні реакції в напрямку утворення тугоплавких з'єднань завжди протікають із зменшенням об'єму, тож винайдена проблема завжди потребуватиме вирішення вразі реакційного синтезу керамічних матеріалів із використанням легкоплавких вихідних компонентів та утворенням проміжної рідини.

6.4. Суміш Ti-2B-17%Al: структура та механічні характеристики реакційнопресованих матеріалів [204], [194]

Вище було показано, що алюміній інтенсифікує взаємодію між атомами титану та бору та дозволяє завершити утворення дибориду титану при 1300°C протягом півхвилини. Отже, далі ми досліджуватимемо можливість створення в цій системі компактних матеріалів. Для виготовлення експериментальних зразків ми змішали титан (розмір зерна $\sim 100\mu\text{м}$) та бор

(~30µm) в атомному співвідношенні 1:2 та додали 20% алюмінієвої пудри (~10µm). В результаті, ваговий склад утвореної суміші становив: Ti(59%) – B(24%) – Al(17%). Змішані вручну порошки були поміщені в графітову матрицю та нагріті до температури 1700°C під тиском 20МПа із швидкістю нагрівання 80°C/хв. Час ізотермічної витримки на максимальній температурі складав 2 – 16 хвилин (Див. Табл.6.19).

Аналізуючи густину отриманих зразків нам слід порівняти її із теоретичною. Густина матеріалу, що містить 83мас.% дибориду титану та 17мас.% алюмінію становить 4г/см³. Однак, густина зразків 6.84 та 6.85 становить відповідно 4.1 та 4.2г/см³. Це означає, що одержані матеріали мають інший склад. Зразки були виготовлені без спеціальної захисної атмосфери. Це означає, що робоча зона не була заповнена інертним газом. Це, однак, не означає, що там було так вже багато вільного атмосферного кисню, оскільки, після проникнення крізь графітову матрицю при температурі 1700°C, він здебільшого мав перетворитися на СО. Однак, враховуючи дані щодо фактичної густини матеріалу, очевидно, що певна частина кисню проходить крізь пори в графітовій матриці в шихту, утворюючи таким чином матеріал, що містить 28% оксиду алюмінію. До такої самої думки нас приводять також факти, наведені в одному з попередніх підрозділів щодо виникнення близько 50% фази Ti₃O під час двохвилинної витримки порошкової суміші Ti-2B під тим самим тиском при температурі 1200°C. Теоретична густина композиту, що складається з дибориду титану та відповідної кількості оксиду алюмінію становить 4.35г/см³, отже, наші кращі зразки містять 4% пор.

Таб. 6.19. Параметри синтезу та механічні характеристики зразків системи Ti-2B-17% Al

№ зразка	Тиск, МПа	t, хв.	T, °C	ρ , г/см ³	H _v , ГПа	K _{1C} , МПа· м ^{1/2}
6.82	20	2	1700	3.6	8	6.1
6.83	20	4	1700	3.7	17	7.7
6.84	20	8	1700	4.1	23	7.8
6.85	20	16	1700	4.2	20	8.5

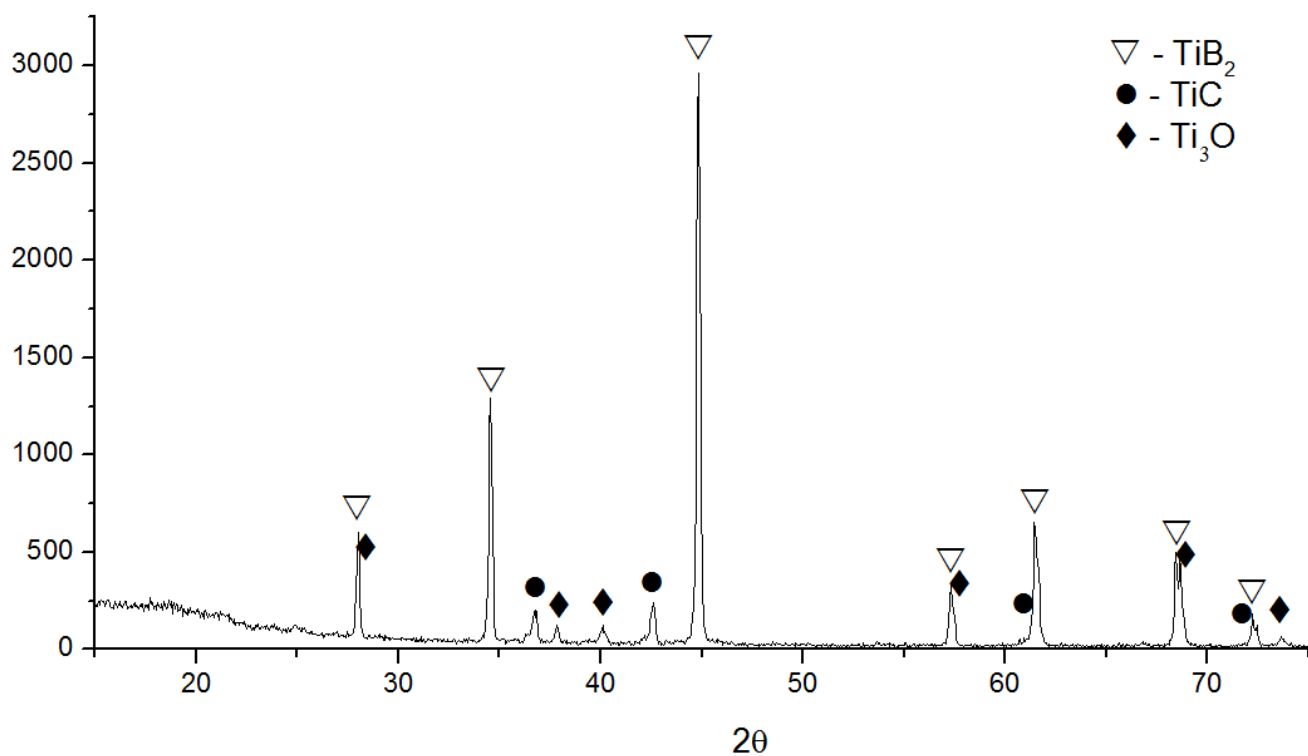


Рис. 6.21. Дифрактограма зразку 6.84 (Ti-2B-17% Al, 1700°C, 8 хвилин)

Однак певна проблема полягає в тому, що рентгенограма зразку 6.84, представлена на Рис.6.21 не містить піків оксиду алюмінію. Останнє не може бути пояснене незначною кількістю відповідної фази.

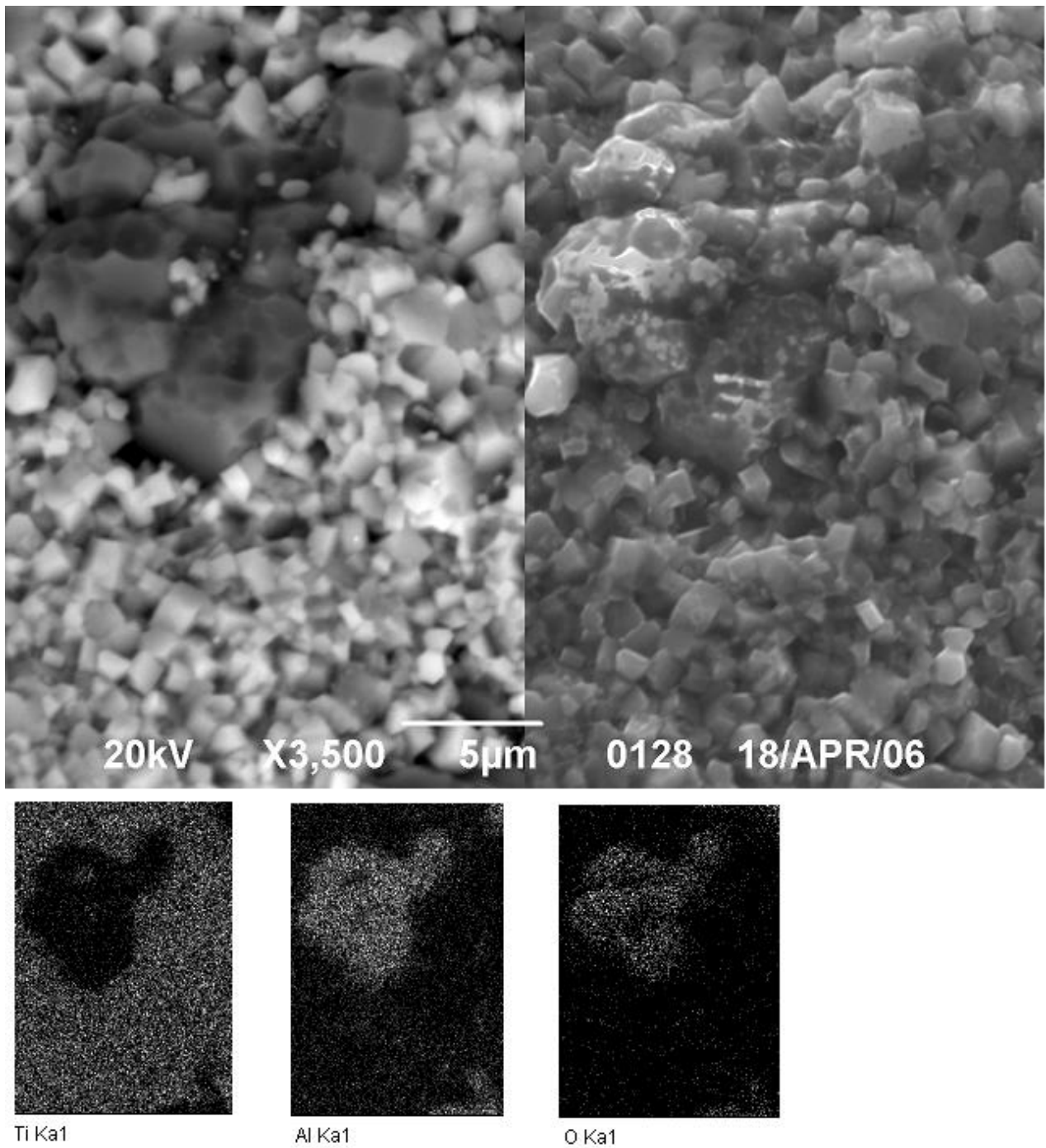


Рис. 6.22. Електронно-мікроскопічний та енергодисперсійний аналіз зразка 6.84 (Ti-2В-17% Al, 1700°C, 8 хвилин)

З метою подальшого дослідження фазового складу матеріалів ми провели аналіз того ж зразка методами скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійного аналізу (Рис.6.22), який підтверджує, що атоми алюмінію та кисню знаходяться на одних і тих самих ділянках поверхні у

атомному співвідношенні 2:3, формуючи відносно великі (5 – 10 μm) зерна, оточені дрібними ($\sim 1\mu\text{m}$) частинками TiB_2 .

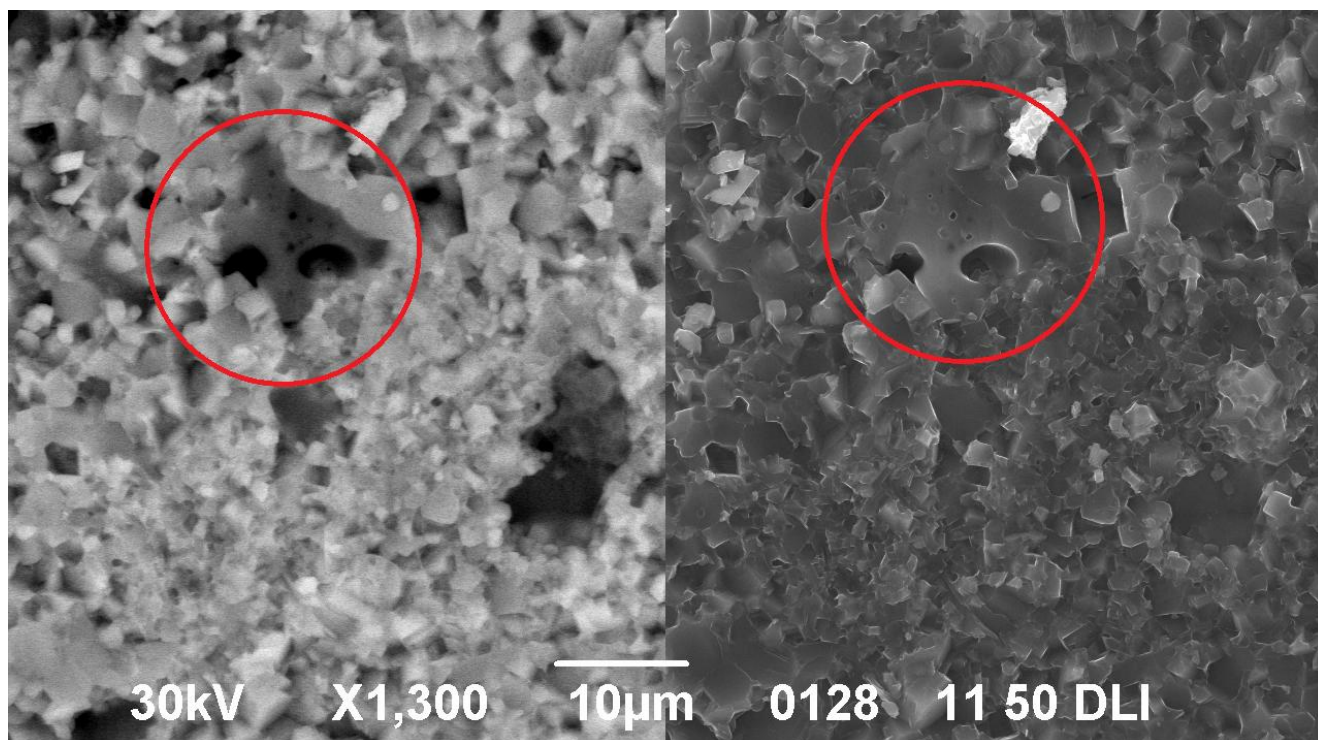
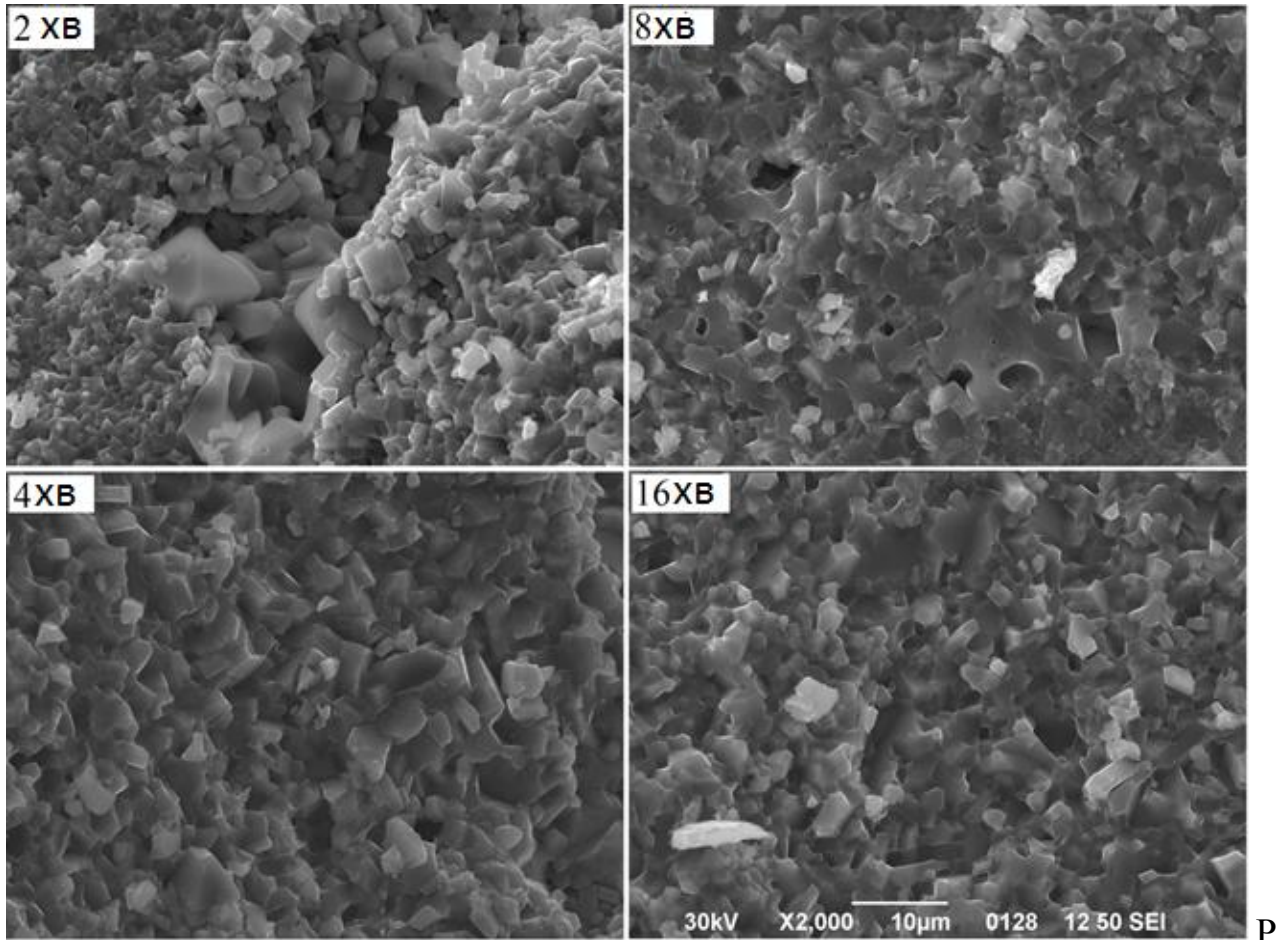


Рис. 6.23. Електронно-мікроскопічні зображення зразка 6.84 у відбитих (ліворуч) та вторинних (праворуч) електронах із склоподібною фазою оксиду алюмінію (виділено червоним)

Електронномікроскопічні дослідження зламу зразків показали, що області, збагачені на кисень та алюміній не мають кристалічної огранки, що вказує на формування оксиду алюмінію у вигляді склоподібної фази, яку можна чітко бачити на Рис.6.23 у вигляді неограненої ділянки. Останнє пояснює також і відсутність піків оксиду алюмінію на рентгенограмах зразків.

В цілому, структура синтезованих матеріалів, зображена на Рис.6.24, являє собою суміш дрібних (1 – 3 μm) зерен дибориду титану із досить крупними ($\sim 20\mu\text{m}$) ділянками аморфного оксиду алюмінію. Середній розмір зерен TiB_2 збільшується майже вдвічі від другої до четвертої хвилини ізотермічної витримки, але не змінюється при подальшому підвищенні часу гарячого пресування зразків.



ис. 6.24. Електронно-мікроскопічні зображення поверхонь руйнування зразків 6.82 – 6.85 у вторинних електронах (Ti-2B-17%Al, 1700°C, 2 – 8 хвилин)

Механічні характеристики виготовлених матеріалів (23ГПа та $7.8\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) корелюють із їхньою густиною, але не досягають значень, характерних для системи Ti-Al-B₂O₃, що може пояснюватися виникненням аморфного оксиду алюмінію, стійкість до розтріскування якого є істотно нижчою, ніж для відповідної кристалічної фази.

6.5. Формування структури шаруватих композиційних матеріалів на основі системи Ti-TiB₂

Композити, що складаються з керамічних та металічних шарів, можуть забезпечити надзвичайно перспективну комбінацію металічної пластичності та керамічної твердості в одному матеріалі. Однак, традиційне спікання керамічних порошків між пластинами металу викликає важливу технічну проблему, пов'язану із температурою виготовлення зразків. Наприклад, спроба ущільнити диборид титана (температура пресування ~1800°C) між титановими шарами (температура плавлення 1670°C) безумовно призведе до однорідного розподілу металічної складової між зернами тугоплавкої фази замість утворення шаруватого композиту. Однак, як ми бачили вище, реакційний синтез дозволяє істотно знизити температуру ущільнення керамік і створює передумови для виготовлення матеріалів такого типу. Перевірку можливості використання вказаного підходу до створення матеріалів на основі шарів титану та дибориду титану ми спробуємо представити протягом даного підрозділу.

Експериментальні зразки композиційних матеріалів були виготовлені шляхом гарячого пресування порошкової суміші Ti-2B-20мас.%Al між шарами титану. Вага кожної порції порошку розраховувалася таким чином, щоб товщина керамічного шару після завершення ущільнення становила 200μм. Титанові прошарки виготовляли шляхом холодної прокатки титанових листів до товщини 200μм та подальшого вирубування дисків потрібного діаметру (Див. Рис.6.25).

Гаряче пресування

Зразки були спресовані в графітових матрицях в температурному інтервалі 1300 – 1500°C під тиском 20МПа (Див. Підрозділ 3.1). Рентгенівська дифрактометрія спечених зразків дозволила ідентифікувати дві основні кристалічні фази: TiB₂ та Ti.

Таблиця 6.20. Режим виготовлення та густина композиційних матеріалів із шарами титану (200μm) та 58мас.%Ti-26мас.%В-16мас.%Al

№	t, хв.	T, °C	ρ, г/см ³
6.86	8	1300	4,1
6.87	8	1400	4,3
6.88	8	1450	4,41
6.89	8	1500	4,45

Структура матеріалів

Структура зразка 6.86, синтезованого при температурі 1300°C, представлена на Рис.6.26 являє собою суцільні титанові пластини та шари неущільненої шихти на основі дибориду титану. Теоретична густина безпоруватого матеріалу, розрахована за правилом сумішей, становить 4.5г/см³, отже, враховуючи густину зразка 4.1г/см³, поруватість керамічного прошарку була не меншою, ніж 25%, що не дозволяє вважати його областю компактного матеріалу із достатніми механічними характеристиками.

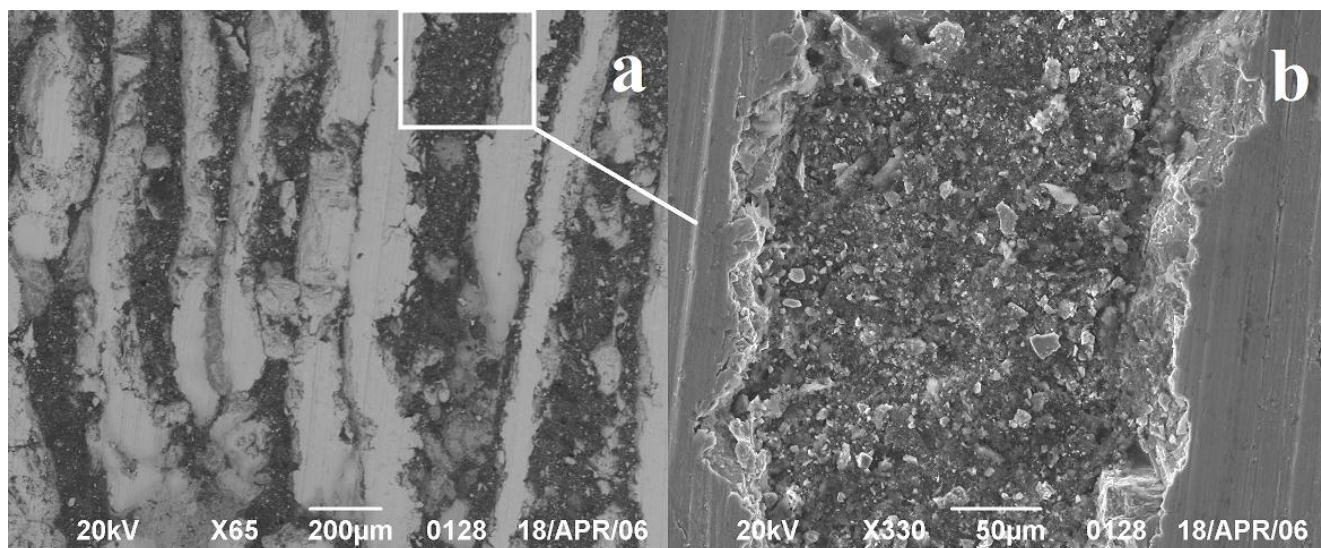


Рис. 6.26. Електронно-мікроскопічні зображення зразка 6.86 (температура виготовлення 1300°C) у відбитих (а) та вторинних (b) електронах

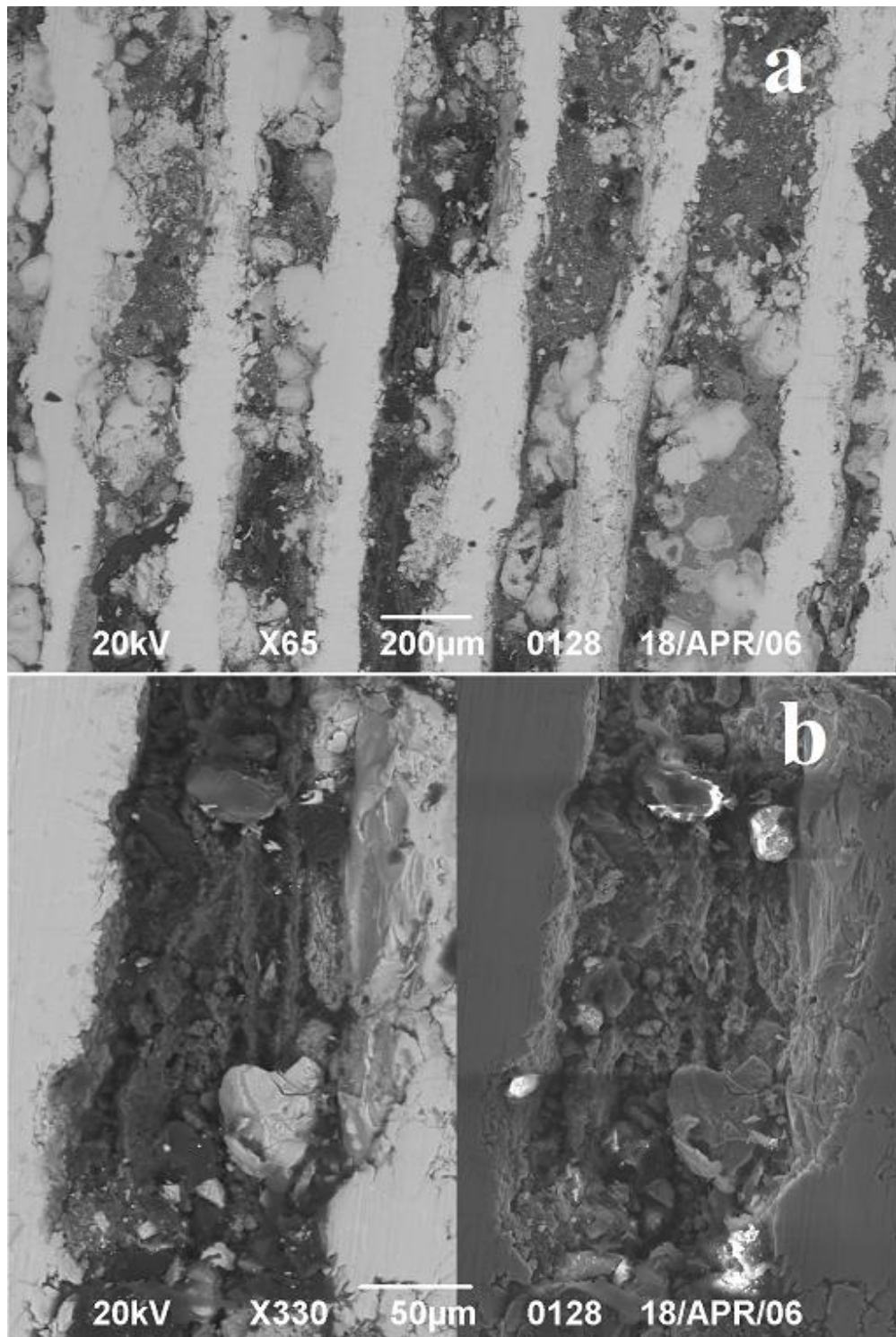


Рис. 6.27. Електронно-мікроскопічні зображення зразка 6.87 (температура виготовлення 1400°C) у відбитих (а) та вторинних (б) електронах

Підвищення температури гарячого пресування до 1400°C (зразок 6.87, Табл.6.20) очікувано призводить до збільшення загальної густини зразка за

рахунок кращого ущільнення керамічної складової, що одразу позначається на структурі композиту (Див. Рис.6.27) суттєво більш компактними областями реакційноспеченої кераміки із поруватістю, що не перевищує 15%. Слід, однак, зазначити, що матеріал, представлений на Рис.6.27 ще не є достатньо ущільненим для практичного використання. Твердість кераміки за даної поруватості не перевищуватиме декількох ГПа, що не дозволить використати переваги керамічного шару.

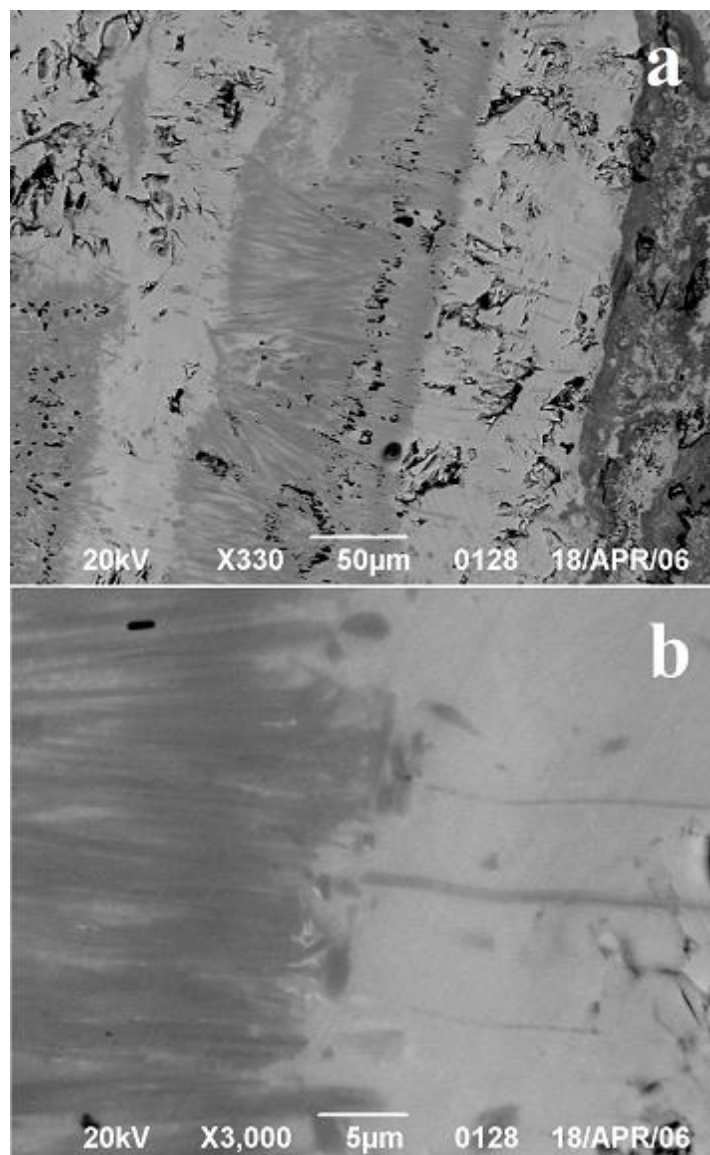


Рис. 6.28. Електронна мікроскопія зразка 6.88 (температура синтезу 1450°C), у відбитих електронах

Подальше підвищення температури виготовлення до 1450°C (зразок 6.88) дозволило ущільнити керамічні шари до майже безпорового стану. Границя

між титаном (світла фаза) та TiB_2 (темна фаза) (Див. Рис.6.28b) вказує на міцний зв'язок між компонентами композиту. Мікротвердість ділянок титану на полірованому зрізі зразка становить 5ГПа, в той час, як керамічні ділянки поверхні мають твердість приблизно 10ГПа. Очевидно, що протягом гарячого пресування атоми бору дифундують всередину титанових листів формуючи зародки боридів, що ускладнюють дислокаційний рух підвищуючи твердість, в той час як атоми титану збагачують керамічні шари пом'якшуючи їх. Можна також помітити, що товщина титанових пластин становить $\sim 150\mu m$ замість $200\mu m$ (початкова товщина дисків), що також може бути зумовлене транспортом титану під час спікання матеріалу.

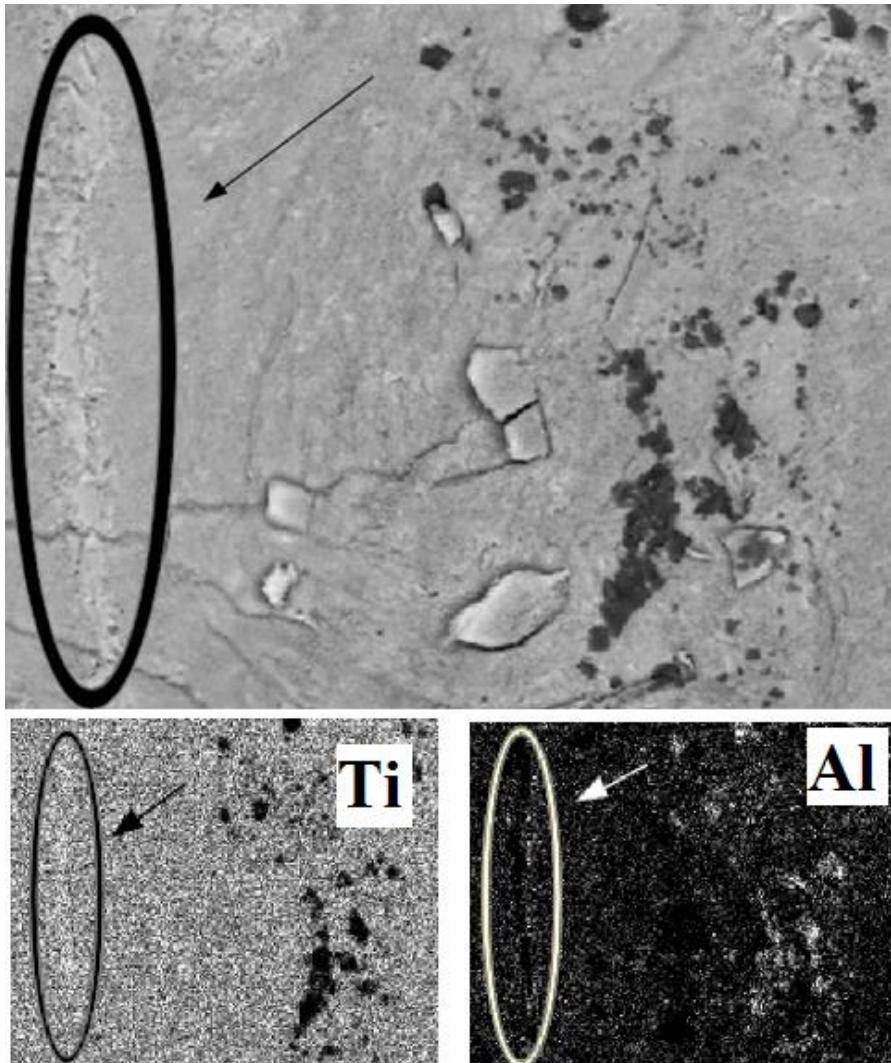


Рис. 6.29. Електронна мікроскопія та енергодисперсійний аналіз зразка 6.89 (температура синтезу $1500^{\circ}C$)

З метою підвищення густини матеріалу зразок 6.89 було синтезовано при 1500°C. Виготовлений матеріал не мав шаруватої структури (Див. Рис.6.29). Наявність залишків титанових листів (один з яких відмічений на Рис.6.29) підтверджує їхнє розчинення під час спікання.

Мікротвердість зразка становить 14ГПа та ілюструє можливість виготовлення твердих керамічних шарів в разі відповідного ущільнення матеріалу, не зважаючи на збагачення титаном під час гарячого пресування.

Таким чином, не зважаючи на необхідність проведення подальших експериментів, можна зробити перші висновки:

1. Реакційний синтез порошкової суміші Ti-B-Al дозволяє провести ущільнення кераміки на основі TiB₂ між шарами титану під тиском 20МПа та при температурі 1450°C та зумовлює можливість створення шаруватих металокерамічних композитів системи Ti-TiB₂.

2. Підвищення прикладеного тиску та часу гарячого пресування може бути перспективним способом створення безпоруватих матеріалів із надзвичайно високими механічними характеристиками.

Висновки з розділу 6.

1. Введення алюмінію інтенсифікує взаємодію між титаном та оксидом бору шляхом утворення проміжної інтерметалідної фази TiAl₃ на поверхні титанових зерен. Плавлення алюмініду титану при 1340°C дозволяє повністю завершити формування дибориду титану та оксиду алюмінію при температурі 1400°C протягом 1 хвилини.

2. Додавання оксиду бору до суміші порошків Al та Cr₂O₃ призводить до зниження температури відновлення хрому на 300°C за рахунок утворення проміжної легкоплавкої сполуки CrBO₃ (температура плавлення ~1220°C) та зумовлює формування в системі 2Al-B₂O₃-Cr₂O₃ тугоплавких фаз оксиду алюмінію та монобориду хрому при 1300°C протягом 4-х хвилин.

3. Швидке завершення взаємодії в обох випадках відбувається шляхом розчинення твердих компонентів (титану або оксиду хрому) в розплаві проміжної сполуки (алюмініду титану або борату хрому) із наступним виділенням відповідних тугоплавких фаз TiB_2 , Al_2O_3 та CrB відповідно.

4. Використання екзотермічних реакцій в проміжних реакційних розплавах (Al та B_2O_3) забезпечує можливість суттєвого зниження температури та часу ущільнення матеріалів через підвищення рухливості шихти та внутрішнє тепловиділення.

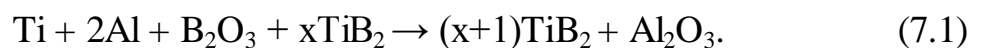
5. Взаємодія в системі $Ti-2Al-B_2O_3$ відбувається із дилатометричним ефектом, який спричинює утворення вторинної поруватості. Повне ущільнення зразків системи $TiB_2-Al_2O_3$ може бути досягнене за температури $1600^\circ C$ під тиском $30 MPa$ протягом 8 хвилин та завершується після знищення вторинної поруватості за рахунок пластичної деформації зерен оксиду алюмінію. Зародження тугоплавких фаз при температурах, суттєво нижчих за температури плавлення відповідних з'єднань, зумовлює формування дрібнодисперсної структури синтезованих матеріалів, яка є основною причиною високих механічних характеристик: $H_V = 24 GPa$, $K_{1C} = 8 MPa \cdot m^{1/2}$.

Розділ 7. Конструювання композиційної структури типу дрібнодисперсна матриця – високомодульне включення шляхом рідкофазного реакційного спікання із інертною фазою

Мета цього розділу полягає у винайденні шляхів цілеспрямованого створення однієї з двох композиційних структур, оптимальних щодо підвищення механічних характеристик керамічного матеріалу. Основна ідея полягає у використанні тепла, що виділяється під час рідкофазного реакційного синтезу дрібнодисперсної матриці для швидкого ущільнення тугоплавких інертних зерен, що слугуватимуть високомодульними включеннями. Крім того, даний підхід має допомогти вирішенню проблем рідкофазного реакційного спікання, пов'язаних із незручністю процесу синтезу та неоднорідним розподілом фаз матеріалу. З іншого боку, використання реакційної зв'язки дозволяє компактування тугоплавких зерен, які не підлягають безпосередньому спіканню.

7.1. Система Ti-Al-B₂O₃-TiB₂: оптимізація вмісту баластної фази [205]

Для того, щоб сформувати оптимальну структуру керамічного матеріалу, запропоновану в розділі 4, а також зберегти переваги рідкофазного реакційного спікання, слід визначити мінімальний вміст баластної фази, необхідний для запобігання витіканню розплаву алюмінію та оксиду бору з робочої зони під час прикладання тиску. Отже, перша серія матеріалів (Див. Табл.7.1) містила різну кількість дибориду титану та була розрахована виходячи з наступного рівняння реакції:



Пресування зразків 7.6 та 7.7 (16 та 23% TiB₂) виявило нестачу баластної фази з точки зору збереження реакційних розплавів. Починаючи з 26%

дибориду титану шихта втратила надмірну рухливість, що дозволило сформувати компактні зразки. Подальше підвищення вмісту дибориду призвело до зниження відносної густини одержаних композитів внаслідок недостатньої кількості рідкої фази для ущільнення на початку процесу.

Таблиця 7.1. Склад вихідної шихти, режими синтезу та густина зразків системи $Ti-2Al-B_2O_3-xTiB_2$

№ зразка	x	TiB_2 , мас. %	P, МПа	t, хв.	T, °C	ρ_{th} , г/см ³	ρ , г/см ³	ρ/ρ_{th} , %
7.1	4	66	20	4	1400	4,37	3,29	75
7.2	3	54	20	4	1400	4,35	3,31	76
7.3	2	44	20	4	1400	4,31	3,51	81
7.4	1,25	33	20	4	1400	4,28	3,53	82
7.5	1	26	20	4	1400	4,26	3,87	91
7.6	0,75	23	20	4	1400	4,24	3,6	85
7.7	0,5	16	20	4	1400	4,22	3,64	86

Наступним кроком виготовлення матеріалу була оптимізація температури синтезу для отримання безпоруватого матеріалу. Як вже було сказано вище (Див [199]), щоб позбутися вторинної поруватості потрібен тиск 30МПа. Вміст баластної фази на рівні 26% виявився недостатнім для запобігання витіканню розплаву при такому високому тискові. Таким чином ми підвищили вихідний вміст TiB_2 до 37% ($x = 1.5$) та спресували наступну серію зразків (Табл.7.2) з метою оптимізації умов синтезу щодо одержання безпоруватих матеріалів за якомога менших значень температури та часу ізотермічної витримки.

Структура синтезованих композитів представлена на Рис.7.1. Як можна бачити, ми одержали великі (до сотні мікронів) ділянки дибориду титану та досить крупнозернистий оксид алюмінію між ними. Це означає, що диборид титану, що виділяється під час реакції не зароджувався у вигляді окремих

зерен, але наростав на вже готових баластних кристалах, виштовхуючи оксид алюмінію та дозволяючи йому вільно рекристалізуватися після зародження. Таким чином в даному випадку ми не тільки не отримали переваг подрібнення структури за рахунок реакційного пресування, але й навпаки укрупнили її. Така крупнозерниста структура синтезованих композитів логічно зумовила їхню помірковану твердість (19ГПа).

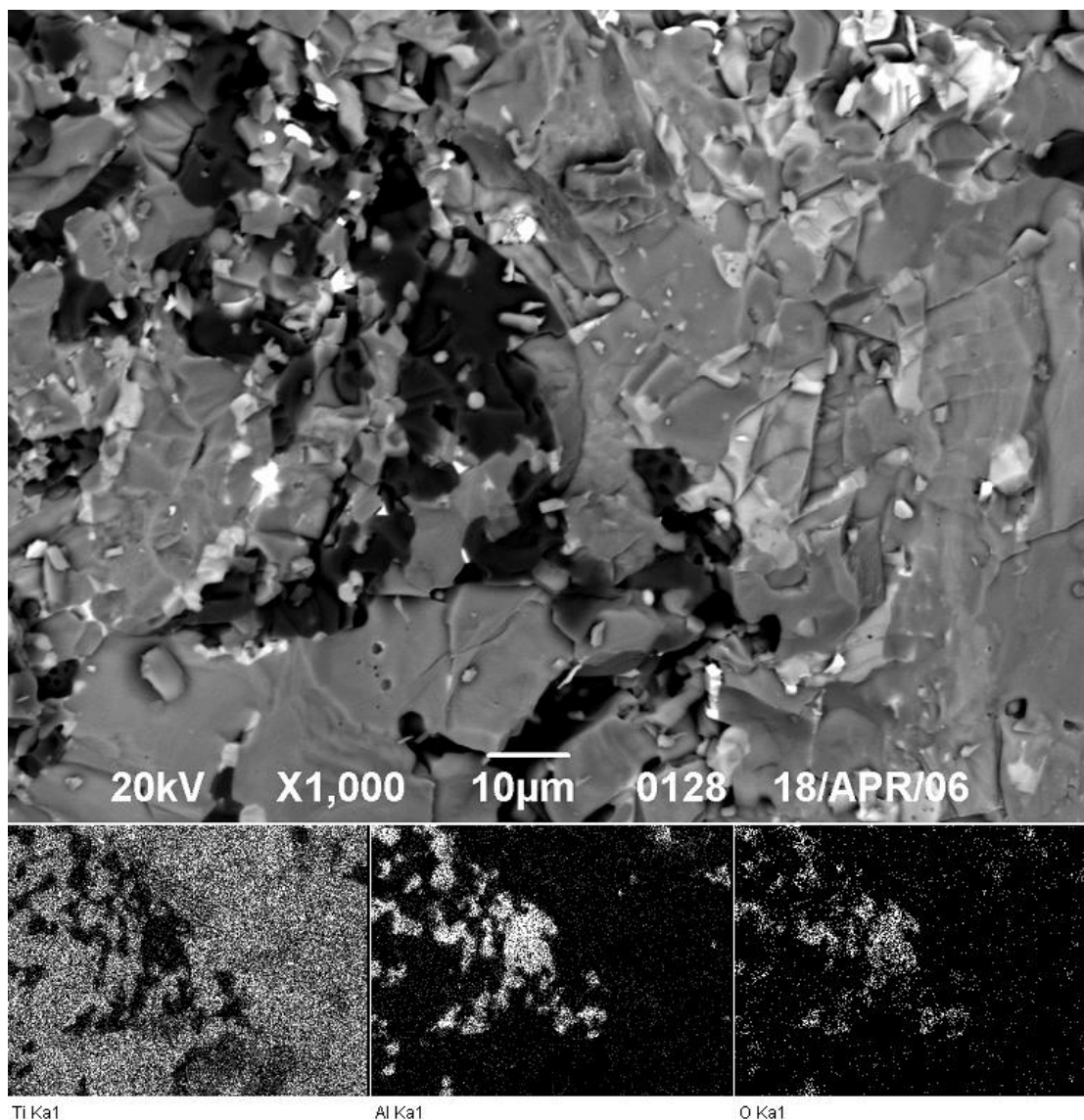


Рис. 7.1. Структура композиту $Ti-2Al-B_2O_3-1.5TiB_2$ (зразок 7.12, Табл.7.2) досліджена за допомогою скануючої електронної мікроскопії (відбиті електрони) та енергодисперсійного аналізу

Таблиця 4.26. Параметри синтезу та густина матеріалів системи Ti-2Al- B_2O_3 -1.5TiB₂

№ зразка	T, °C	t, хв.	P, МПа	ρ_{th} , г/см ³	ρ , г/см ³	ρ/ρ_{th} , %
7.8	1400	8	30	4,29	3,49	81
7.9	1500	8	30	4,29	3,62	84
7.10	1600	8	30	4,29	4,22	98
7.11	1800	8	30	4,29	4,15	97
7.12	1900	8	30	4,29	4,27	99

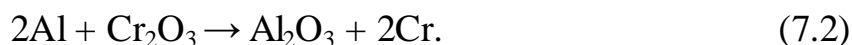
Отже, результати проведених експериментів дозволили зробити наступні висновки щодо застосування реакційного гарячого пресування для утворення структури типу дрібнодисперсна матриця – крупне високомодульне включення:

1. Застосування екзотермічних реакційних сумішей, що схильні до утворення проміжної рідкої фази дозволяє провести ущільнення тугоплавких зерен за нижчих температур;

2. Для отримання необхідної матричної структури жоден з продуктів реакції не повинен співпадати із баластною фазою.

7.2. Система Cr_2O_3 -Al-TiB₂: формування структури та механічні характеристики [206]

Представлені матеріали стали спробою об'єднати попередньо зроблені висновки щодо застосування баластної фази в реакційних сумішах із нашими сподіваннями отримати металічні включення в кераміці без захисної атмосфери. В якості реакційної зв'язки було обрано композицію Cr_2O_3 -Al, склад якої було розраховано, згідно з наступним рівнянням:



Отже, вихідна шихта складалася з: TiB_2 (30-50 μm) – 64мас.%, Cr_2O_3 (5-10 μm) – 24мас.% та Al (20-50 μm) – 12мас.%. Зразки були спечені під тиском 20МПа в температурному діапазоні 1700 – 1900 $^{\circ}C$ впродовж 2 – 8 хвилин (Див. Табл.7.3).

Таблиця 7.3. Режими виготовлення та густина зразків Cr_2O_3 -Al- TiB_2

№ зразка	T, $^{\circ}C$	t, хв.	ρ , г/см 3	ρ/ρ_{th} , %
7.13	1700	8	3,96	87,3
7.14	1800	2	3,89	85,9
7.15	1800	4	4,52	99,7
7.16	1800	8	4,47	98,6
7.17	1900	2	4,52	99,7
7.18	1900	4	4,42	97,5
7.19	1900	8	4,45	98,1

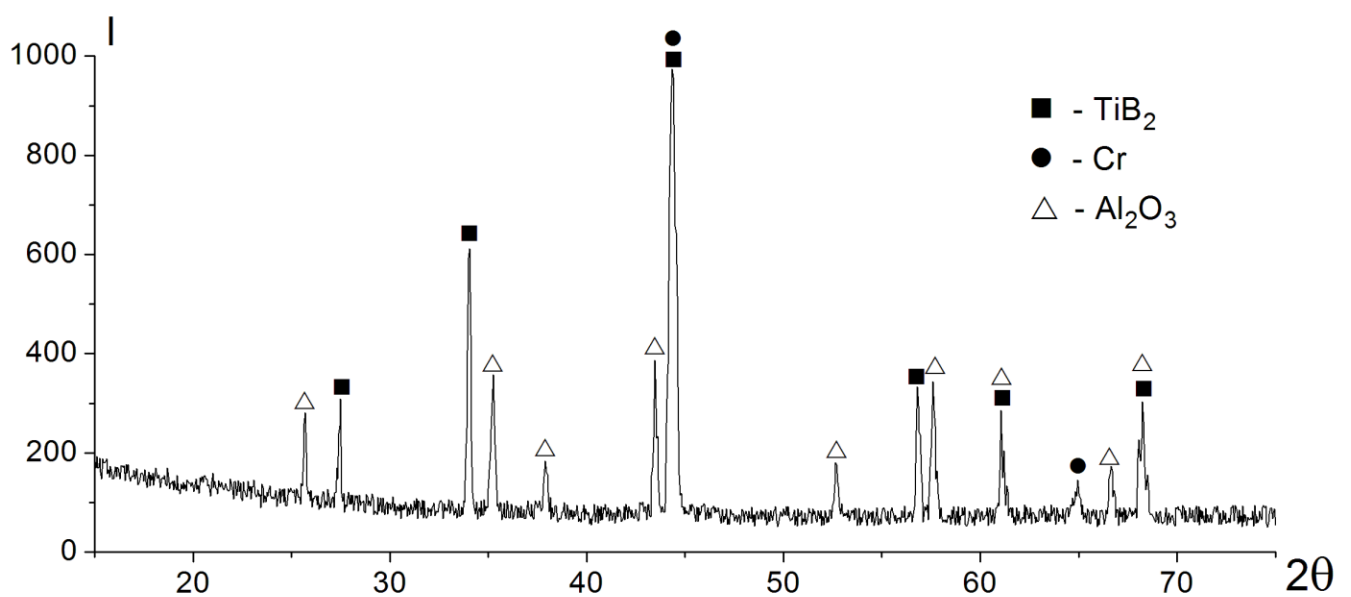


Рис. 7.2. Рентгенограма зразка 7.16 ($\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al-TiB}_2$, 1800°C , 20MPa , 8 хвилин)

Рентгенівський аналіз спечених зразків (Див. Рис.7.2) вказує на виникнення хрому в результаті алюмотермічного відновлення його оксиду. Отже, ми дійсно одержали чисту металічну фазу в кераміці, спеченій без захисної атмосфери.

Тут слід сказати про те, що, на відміну від попередніх зразків із надлишком металічних фаз, окислення хрому за рахунок атмосферного кисню не відбулося. Причиною вказаного ефекту є те, що металічний хром не входив до складу початкової порошкової суміші. Натомість, він виділявся з оксиду при температурах, вищих за 1200°C . За цих умов густина зразку є суттєво вищою, аніж густина порошкової шихти. Можна припустити, що відкрита поруватість вже відсутня і атмосферний кисень вже не проходить всередину зразку та не може окислювати новоутворену металічну фазу.

Дослідження густини виготовлених матеріалів показало, що повне ущільнення може бути досягнене лише при 1800°C , що, скоріш за все, пов'язано із в'язко-пружним переходом дибориду титану, який відбувається за цієї температури. Механічні характеристики виготовлених матеріалів (Табл.7.4) корелюють із густиною. Можна бачити, що тріщиностійкість композитів, хоча і є досить високою для кераміки, не перевищує значень, одержаних для зразків стехіометричної системи $\text{Ti-2Al-B}_2\text{O}_3$, отже наявність металічного хрому не відіграє ключової ролі в опорі поширенню тріщини в даному матеріалі. Це може бути пов'язане із тим, що висока тріщиностійкість металів спричинюється формуванням великої (декілька десятків мікрометрів) пластичної зони в вершині тріщини руйнування. Ця зона формується внаслідок руху дислокацій під дією напружень в околі вістря. Однак, металічний хром знаходиться у представленому матеріалі (Див. Рис. 7.3) у вигляді дрібних (до 10 мікрометрів) зерен, оточених твердою керамічною

фазою, отже, велика пластична зона не має достатнього об'єму пластичного матеріалу для свого формування.

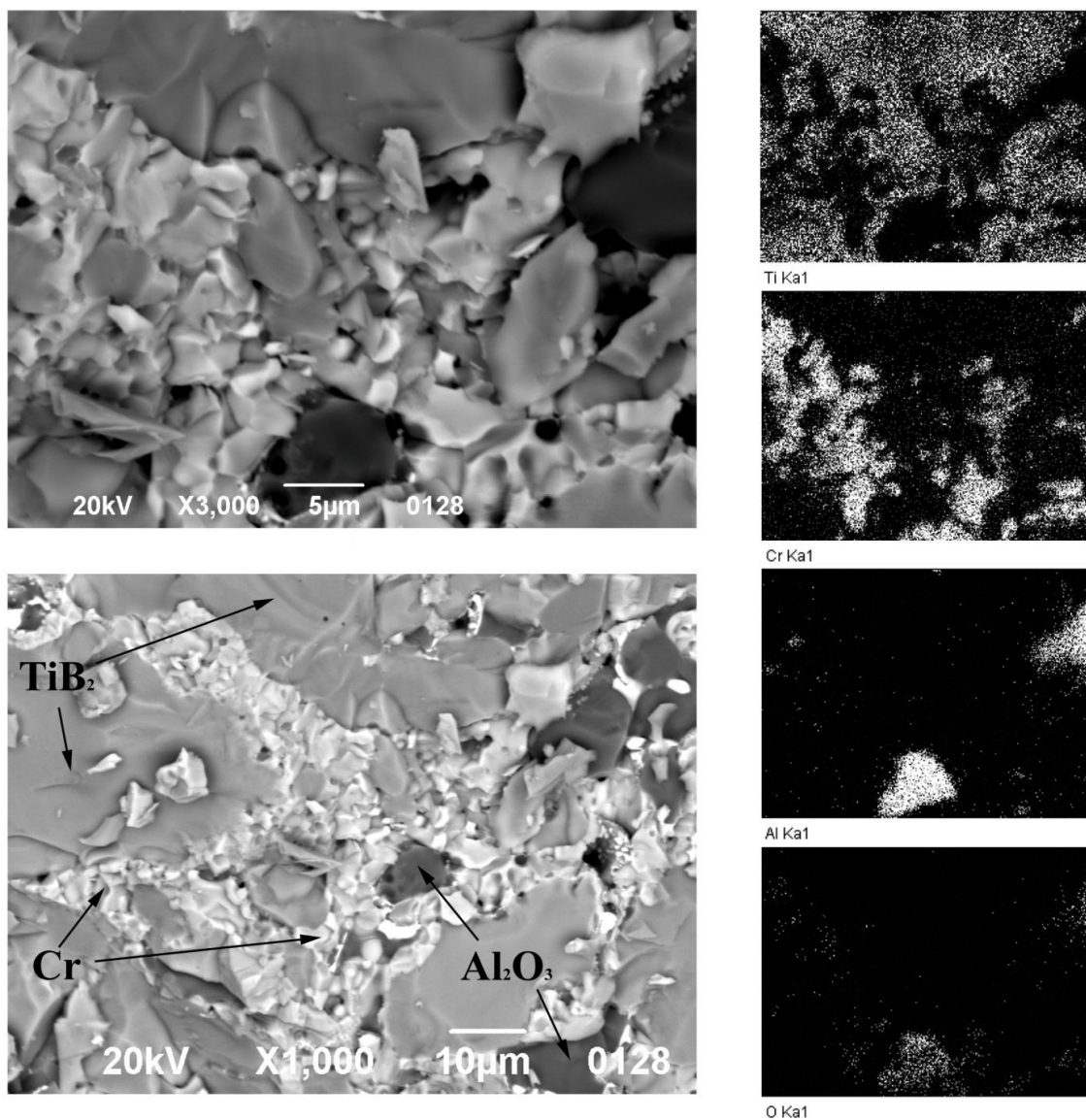


Рис. 7.3. Електронно-мікроскопічний та енергодисперсійний аналіз поверхні руйнування матеріалу системи Cr₂O₃-Al-TiB₂ (зразок 7.16)

Як можна бачити з Рис.7.3, використання суміші Cr₂O₃-Al в якості реакційної зв'язки дозволяє досягти бажаної структури з крупних включень дибориду титану в досить дрібнодисперсній матриці Cr-Al₂O₃. Безпоруваті зразки були виготовлені протягом 4-х хвилин при температурі 1800°C. Швидка консолідація спричинена реакційним тепловиділенням ($\Delta H = -$

541kJ/mol), яке, за певних умов, може призводити до оплавлення поверхневих шарів зерен TiB_2 . Виникнення рідкої фази в місцях контакту тугоплавких частинок полегшує проковзування та прискорює консолідацію шихти.

Таблиця 7.4. Мікротвердість та тріщиностійкість зразків $Cr_2O_3-Al-TiB_2$

№ зразка	$H_{V0.5}$, ГПа	$\Delta H_{V0.5}$, ГПа	K_{Ic} , МПа· м ^{1/2}	ΔK_{Ic} , МПа· м ^{1/2}
7.13	17,4	1,8	4,3	0,7
7.14	16,1	1,9	3,7	0,6
7.15	23,8	1,5	8,9	0,4
7.16	22,6	1,8	8,8	0,4
7.17	23,4	1,5	8,8	0,4
7.18	23,5	1,6	9,0	0,4
7.19	22,6	1,4	8,3	0,5

Представлений етап роботи дозволив досягти принаймні двох важливих результатів:

(1) виділення в кераміці металічної (хром) фази без захисної атмосфери в процесі спікання

(2) формування наперед заданої структури матеріалу типу матриця – високомодульне включення

Однак, як вже було зазначено, наявність металічної складової не призвела до підвищення тріщиностійкості, тож ми вирішили одержати відповідну структуру для чистої кераміки.

7.3. Система $V_2O_5-Al-C-TiB_2$: структура, склад, механічні характеристики [207]

Представлений етап нашої роботи присвячений виготовленню керамічних композитів на основі дибориду титану та оксиду алюмінію шляхом реакційного гарячого пресування із використанням легкоплавких фаз оксиду бору та алюмінію.

В якості вихідних компонентів були використані порошки TiB_2 (30 – 50 μm), Al (60 – 100 μm), B_2O_3 (~100 μm) та сажі (~10 μm). Порошкова суміш, що складалася з TiB_2 – 67 мас.%, B_2O_3 – 18 мас.%, Al – 14 мас.% та C – 1 мас.% була спечена в графітовій матриці без захисної атмосфери при температурах 1600 – 2000°C та тиску 20МПа протягом 2 – 8 хвилин за допомогою установки, описаної в підрозділі 3.1.

Таблиця 7.5. Умови ущільнення та густина зразків

№ зразка	T, °C	t, хв.	ρ , г/см ³	ρ/ρ_{th} , %
7.20	1600	8	3,64	86,8
7.21	1700	8	3,79	90,4
7.22	1800	2	3,86	92,1
7.23	1800	8	3,9	93,0
7.24	1900	2	4,01	95,6
7.25	1900	4	4,05	96,6
7.26	1900	8	4,18	99,7
7.27	2000	2	4,08	97,3

Густина матеріалів була виміряна методом гідростатичного зважування. Теоретична густина безпоруватого матеріалу обчислювалася, виходячи з значень густини TiB_2 (4.495 г/см³) та Al_2O_3 (3.987 г/см³) за правилом сумішей

та становила $\rho_{th} = 4.24 \text{ g/cm}^3$. Кристалічні фази в гарячепресованих зразках були визначені за допомогою рентгенівського фазового аналізу. Мікроструктура матеріалів досліджувалася за допомогою скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійного аналізу. Вимірювання мікротвердості за допомогою індентора Віккерса були виконані із навантаженнями 100г та 500г. Тріщиностійкість матеріалів визначали методом індентування при навантаженні 10кг. Тепловий ефект та адіабатична температура були розраховані із використанням даних NIST Chemistry WebBook [119]. Методика дослідження зразків описана в Розділі 3.

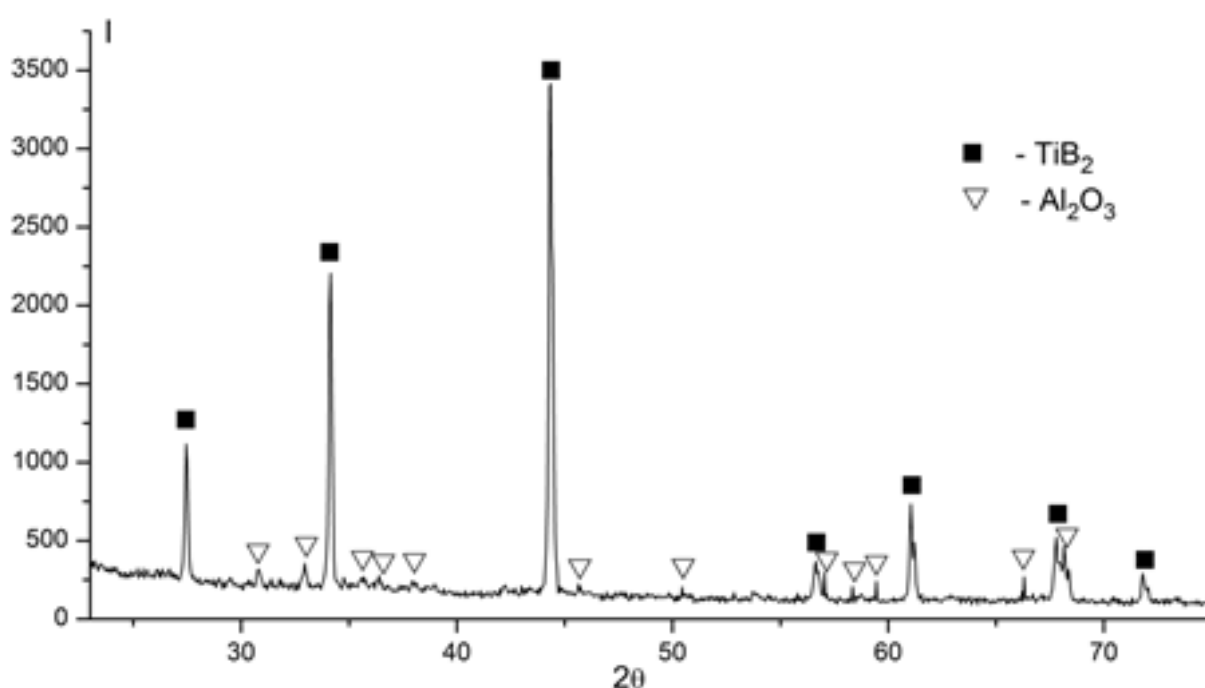


Рис. 7.4. Рентгенівський спектр зразка 7.25

Дослідження виготовлених зразків показали, що густина матеріалів збільшується із підвищенням температури та часу витримки (Табл.7.5) і досягає 99% при 1900°C та 8 хвилинах.

Рентгенограми виготовлених матеріалів (Див. Рис.7.4) вказують на наявність в зразках фаз дибориду титану та оксиду алюмінію. Електронно-мікроскопічний аналіз зразків (Рис.7.5) дає можливість розрізнити відносно

великі (20 – 50 μm) зерна, що за елементним складом відповідають дибориду титану, та дрібнодисперсну матрицю на основі Al_2O_3 .

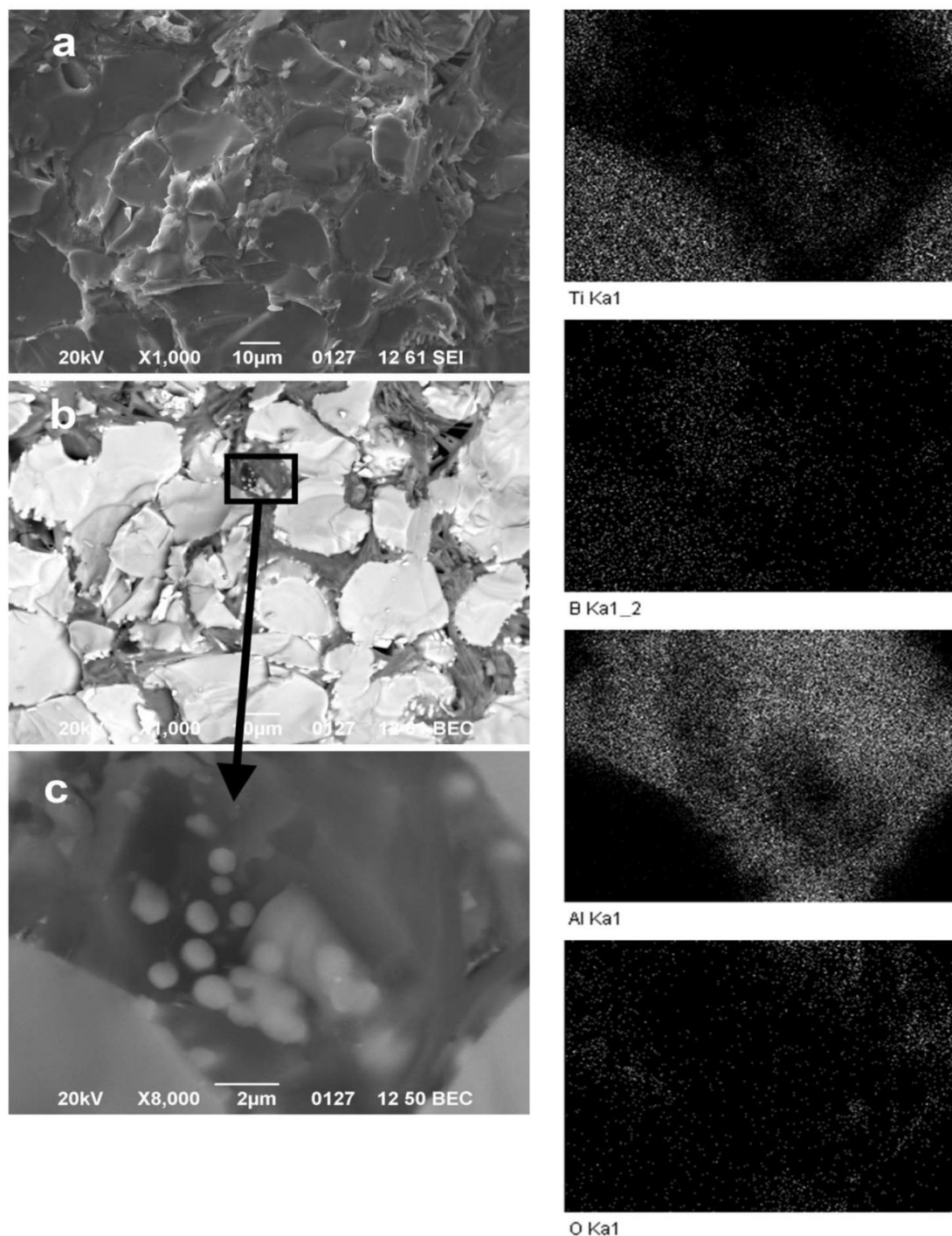


Рис. 7.5. Електронно-мікроскопічний та енергодисперсійний аналіз поверхні руйнування зразка 7.25: (а) вторинні електрони; (b) та (c) відбиті електрони; темні ділянки – матриця на основі Al_2O_3 , світлі – TiB_2

Таблиця 7.6. Механічні характеристики виготовлених матеріалів разом із даними інших авторів для аналогічних систем

Sample	HV _{0.5} , GPa	K _{1c} , МПа·м ^{1/2}
7.22	21.2±1.2	9.1±0.8
7.23	21.5±1.1	7.5±0.5
7.24	21.8±1.3	8.2±0.9
7.25	21.1±1.5	7.7±0.7
7.26	21.3±1.3	7.8±0.4
7.27	21,4±1.2	7.9±0.8
D. Jianxin et al. [208]	20.8	5.2
M. Gu et al. [209]	21.3	6

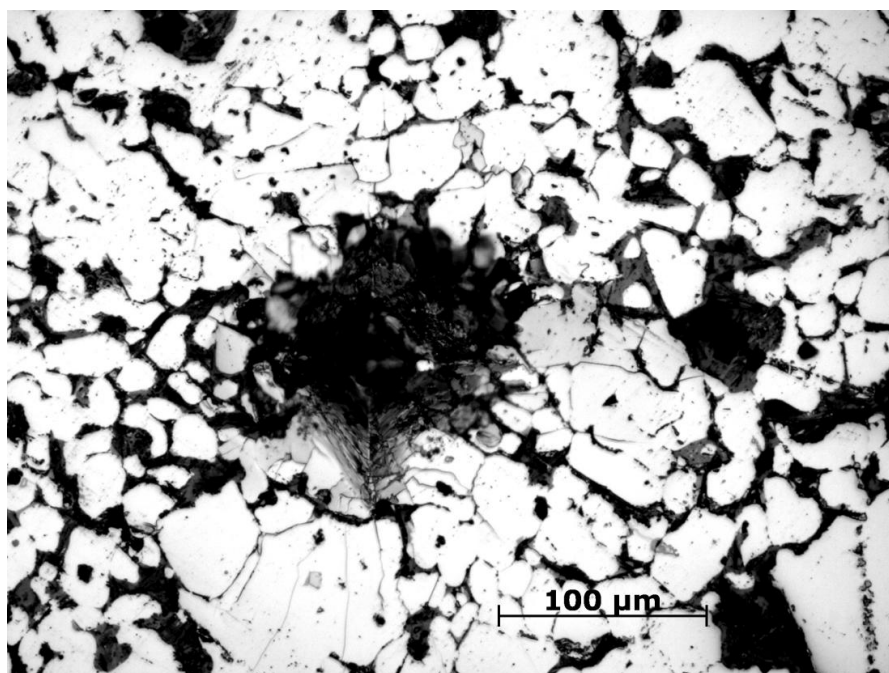


Рис. 7.6. Мікрофотографія відбитка з тріщинами. Зразок 7.22, навантаження 15кг.

Середня мікротвердість всіх синтезованих матеріалів залишалась на рівні 21ГПа (Див. Табл.7.6). Натомість тріщиностійкість змінювалася від

зразка до зразка та досягала $9.1 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Аналіз гістограми мікротвердості зразка 7.25 (Див. Рис.7.7), проведений згідно з методикою [210] також підтверджує наявність двох фаз із твердістю, що відповідає оксиду алюмінію (20ГПа) та дибориду титану (35ГПа).

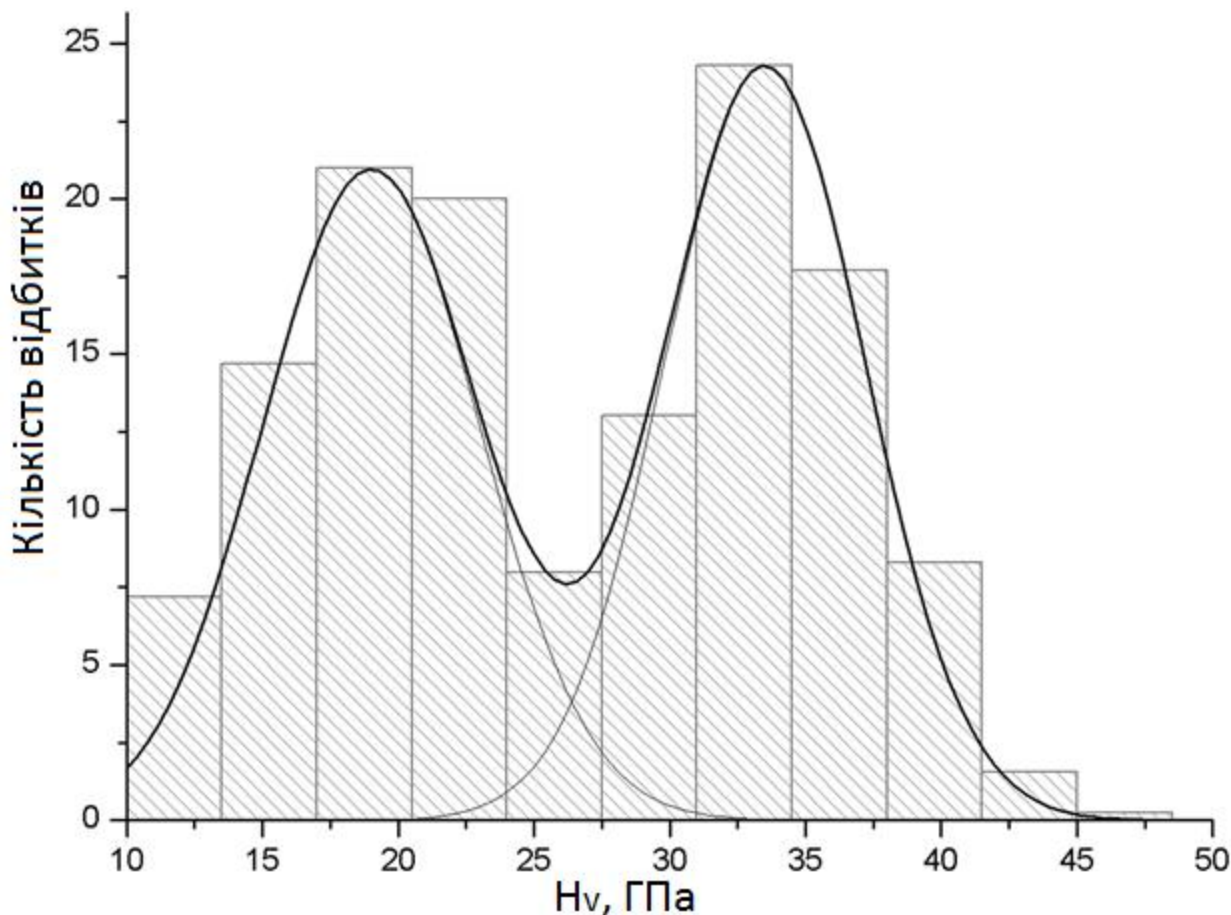


Рис. 7.7. Гістограма мікротвердості зразка 7.25

Дані [211] вказують на те, що взаємодія між алюмінієм, оксидом бору та вуглецем може призвести до формування оксиду алюмінію та карбїду бору згідно із наступним рівнянням:



Реакція (7.3) супроводжується значним тепловим ефектом ($\Delta H \approx -412$ кДж/моль) та має адіабатичну температуру $\sim 3800^\circ\text{C}$, яка суттєво перевищує температуру плавлення TiB_2 та за певних умов може призводити до оплавлення поверхневих шарів кристалів дибориду. Виникнення рідкої фази

в точках контакту твердих зерен дибориду полегшує міжзеренне проковзування та суттєво поживляє ущільнення матеріалу.

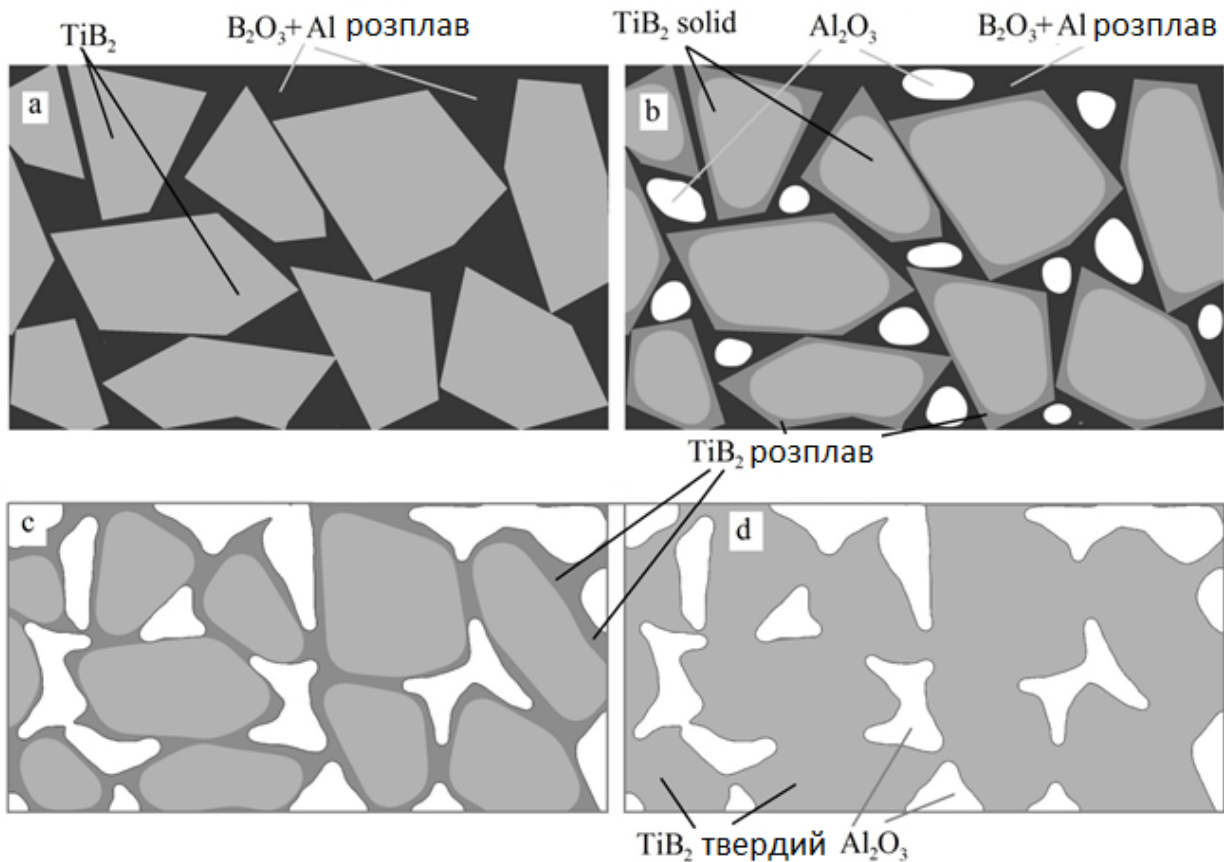


Рис. 7.8. Формування структури керамічних матеріалів $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiB}_2$ в процесі реакційного гарячого пресування:

- (а) Зерна TiB_2 в розплаві $\text{Al} - \text{B}_2\text{O}_3$ (вище 660°C)
- (б) Оплавлення поверхонь зерен TiB_2 в результаті тепловиділення під час реакції між Al та B_2O_3 .
- (в) Зв'язування твердих зерен TiB_2 розплавленими оксидом та боридом.
- (г) Післяреакційна кристалізація композиту.

Більше того, кристалізація рідких фаз на границях TiB_2 , що може супроводжуватися додатковими явищами розчинення-кристалізації, призводить до покращення зв'язку між частинками дибориду. Отже, структура керамічного композиту $\text{TiB}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ містить 2 основні компоненти: 1) дрібнодисперсна матриця на основі оксиду алюмінію, 2) відносно великі ($\sim 20 - 50 \mu\text{m}$) та малі ($0.5 \text{ to } 1 \mu\text{m}$) включення TiB_2 .

Структура матеріалу формується наступним чином (Див. Рис.7.8). Процес ущільнення починається із розплавлення оксиду бору при 450°C. Під впливом досить високого зовнішнього тиску, рідкий оксид бору рівномірно розподіляється між твердими частинками шихти, так само, як і розплав алюмінію після досягнення температури 660°C. Тож зерна TiB_2 опиняються в оточенні суміші $Al - B_2O_3$ (Рис. 7.8a). Подальше підвищення температури призводить до протікання взаємодії між Al та B_2O_3 та часткового оплавлення, а також розчинення поверхні зерен TiB_2 в оточуючому розплаві (Рис. 7.8b). Вказані процеси забезпечують ефективне зв'язування включень та матриці (Рис. 7.8c) та подальше формування остаточної структури композиту (Рис.7.8d).

Згідно із хімічними перетвореннями, що відбуваються протягом гарячого пресування, в гарячепресованих зразках повинен бути бор або його з'єднання. Однак, рентгенівський аналіз (Рис.7.4) не дає можливості виділити відповідні фази, окрім дибориду титану, який міститься у вихідній суміші. Додаткові дослідження за допомогою скануючої електронної мікроскопії (Рис.7.9) показують, що матриця матеріалу складається з 1 – 5µм зерен, пластинчастих включень із товщиною, меншою за 1µм та видовжених кластерів із розмірами меншими за 200нм. Враховуючи результати рентгену можна вважати, що відносно великі зерна є не чим іншим, як Al_2O_3 . З Рис.7.9 видно, що пластинчасті включення та кластери складаються з легший елементів, оскільки у відбитих електронах вони темніші. Тож, враховуючи рівняння (7.3) можна припустити що вони являють собою кристали B_4C . Структура матеріалу навколо зерен дибориду титану нагадує евтектичну. Розрахунки, проведені за методом Крюковича [212] показують, що евтектична температура квазі-бінарної системи $Al_2O_3 - B_4C$ становить 1850°C, що на 50°C нижче, ніж температура виготовлення матеріалів. Розрахований склад вищезгаданої евтектики містить 35 об'ємних % карбіду бору, що також корелює із рівнянням (7.3).

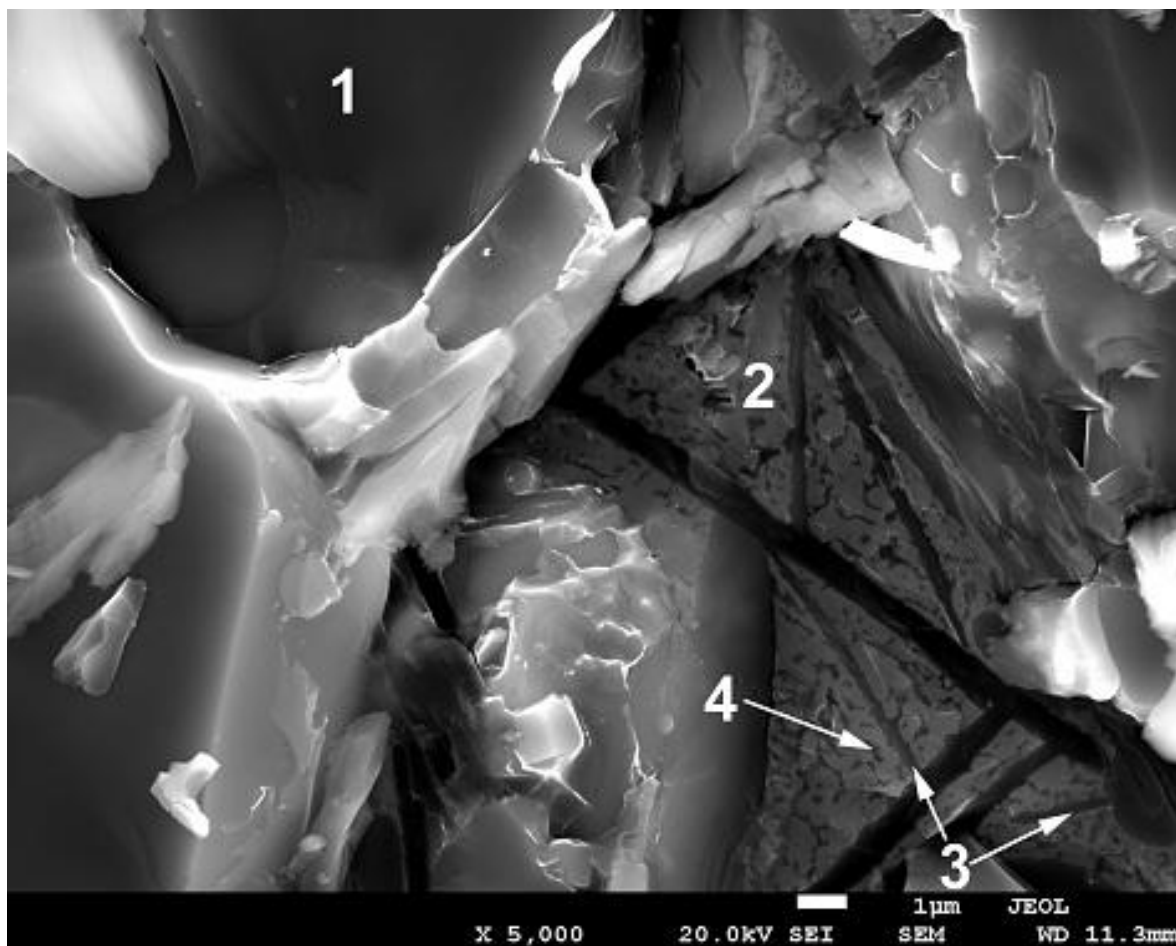


Рис. 7.9. Електронна мікроскопія поверхні руйнування зразка 7.27 (вторинні електрони): (1) зерна TiB_2 ; (2) зерна Al_2O_3 ; (3) пластинчасті включення B_4C ; (4) кластери B_4C

Трщиностійкість зразків досягає $9.1 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, що істотно вище за відповідні величини для дибориду титану ($6 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$), оксиду алюмінію ($4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) та карбїду бору ($1.2 - 3.6 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$), що відображає переваги спрогнозованої в розділі 4 структури композиційних матеріалів (Рис.7.5, 7.9), коли дрібнодисперсна евтектична матриця $Al_2O_3-B_4C$ зв'язує відносно великі зерна TiB_2 із вищим модулем Юнга. Як було показано вище, така структура дозволяє досягти підвищення енергії руйнування керамічного матеріалу за рахунок зупинки тріщини на межі розділу перед високомодульним зерном та додаткових енергетичних витрат на вигинання її фронту між стопорами.

Таким чином, ми можемо казати про те, що створено новий метод синтезу композиційних матеріалів системи $TiB_2 - Al_2O_3$ із використанням

легкоплавких вихідних фаз алюмінію та оксиду бору та баластних включень дибориду титану. Підбір стартових порошків дозволяє синтезувати дрібнодисперсну кераміку із тріщиностійкістю $K_{1C} \sim 9 \text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ без попереднього розмелювання шихти.

Висновки з Розділу 7

1. Структура керамічного композиційного матеріалу типу дрібнодисперсна матриця – крупне високомодульне включення може бути створена шляхом гарячого пресування реакційної суміші із необхідним вмістом інертної високомодульної фази за виконання наступних умов:

- температура гарячого пресування має бути вищою за температуру плавлення більшості реагентів, але нижчою за температуру плавлення інертних зерен;

- жоден з продуктів запланованої реакції не повинен співпадати із речовиною інертних включень.

2. Гаряче пресування порошків $\text{Al-B}_2\text{O}_3\text{-C-TiB}_2$ дозволило синтезувати керамічний композиційний матеріал із структурою типу дрібнодисперсна матриця на основі евтектики $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_4\text{C}$ – високомодульне включення TiB_2 . Як було передбачено, формування такої структури зумовило високі механічні характеристики одержаного композиту: $H_v = 24 \text{ГПа}$ та $K_{1C} = 9 \text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

3. Плавлення компонентів суміші $\text{Al-B}_2\text{O}_3\text{-C}$ та реакційне тепловиділення підвищували рухливість керамічної шихти та дозволили синтезувати тугоплавкий керамічний матеріал при температурі 1900°C та тискові 30МПа протягом 8 хвилин.

Загальні висновки

1. Основним механізмом зростання енергії руйнування керамічного матеріалу при додаванні зерен другої фази є затримка тріщини на границі перед речовиною із вищим модулем Юнга. Структурна оптимізація механічних характеристик тугоплавкої кераміки полягає у введенні в дрібнодисперсну жорстку матрицю (1) якомога більшої кількості крупних (>30мкм) високомодульних зерен або (2) 10 – 15об.% м'яких субмікронних включень графіту чи графітоподібного нітриду бору. Досягнення оптимальних структурних параметрів дозволить подвоїти тріщиностійкість матричної фази.

2. Реакції в порошкових сумішах Al-B₂O₃-Ti, Al-B₂O₃-Cr₂O₃, Al-B-Ti та Al-B₂O₃-C-TiB₂ призводять до утворення тугоплавких фаз TiB₂, Al₂O₃ та B₄C при температурах 1200 – 1700°C, що є істотно нижчими за їхні температури плавлення. Останнє зумовило можливість формування дрібнодисперсної структури гарячепресованих матеріалів відповідних систем із вмістом нанозерен дибориду титану та карбїду бору до 10%.

3. Екзотермічне перетворення легкоплавких речовин на тугоплавкі супроводжується значним (до 40%) зменшенням об'єму, яке призводить до формування вторинної поруватості, перешкоджаючи одержанню монолітної кераміки при температурах завершення взаємодії. Однак, наявність проміжних розплавів (Al та B₂O₃) на початку процесу разом із підвищеною мобільністю реакційної шихти зумовлює інтенсифікацію ущільнення та дозволяє використовувати методику рідкофазного реакційного синтезу для створення компактних керамічних композитів систем TiB₂-Al₂O₃, TiB₂-Al₂O₃-B₄C та TiB₂-Al₂O₃-Cr в температурному інтервалі 1600°C - 1900°C протягом 4 – 8 хвилин.

4. Структура керамічного композиційного матеріалу типу дрібнодисперсна матриця – крупне високомодульне включення може бути

створена шляхом гарячого пресування реакційної суміші із необхідним вмістом інертної високомодульної фази за виконання наступних умов: (1) температура гарячого пресування композиту має перевищувати температури плавлення реагентів; (2) адіабатична температура відповідної екзотермічної реакції має перевищувати температуру плавлення інертної фази з метою оплавлення поверхневого шару включень під час ущільнення шихти; (3) жоден з продуктів очікуваної реакції не повинен співпадати із речовиною інертних включень. Застосування даного підходу дозволило синтезувати композиційний матеріал на основі крупних (30 – 50 мкм) зерен TiB_2 в дрібнодисперсній матриці складу $Al_2O_3-B_4C$, що містить нанорозмірні частки карбіду бору. Тріщиностійкість одержаної кераміки досягає $9 MPa \cdot m^{1/2}$, що майже вдвічі перевищує відповідну характеристику окремих компонентів. Останнє пояснюється затримкою тріщини на високомодульних включеннях дибориду титану та в межах похибки відповідає значенню, розрахованому за допомогою запропонованої в роботі теоретичної моделі.

5. Субмікронні графітові включення можуть бути введені в жорстку керамічну матрицю за допомогою екзотермічної реакції між B_4C та карбідами перехідних металів (HfC , TiC , ZrC , NbC , WC), результатом якої є формування дибориду відповідного металу та виділення вільного вуглецю в формі графіту. Показано, що реакція починається при температурі $1200^\circ C$ та істотно прискорюється при $1800^\circ C$ за рахунок інтенсивної сублімації атомів бору з поверхні B_4C .

6. Експериментальне дослідження кінетики та механізмів реакції між TiC та B_4C показало, що накопичення сублімованих атомів бору в поверхневих шарах карбіду титану спричинює виникнення пластівчастих включень TiB_2 . Ріст цих пластівців зумовлює виникнення мікронапружень розтягу всередині кристалів TiC та призводить до відколонування субмікронних частинок від материнського зерна, забезпечуючи доступ сублімованого бору до нових поверхонь карбіду. Атоми вуглецю, вивільнені

протягом описуваного процесу, формують субмікронні графітові пластівці, які покращують тріщиностійкість матеріалів.

7. Описана реакція відбувається без дилатометричного ефекту, інтенсифікує ущільнення шихти та дозволяє отримати високоякісні ($H_V = 24\text{ГПа}$, $K_{1C} = 10\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) тугоплавкі (температура плавлення до 2800°C) гетеромодульні кераміки систем $\text{TiC-TiB}_2\text{-C}$, $\text{TiB}_2\text{-SiC-C}$ та $\text{B}_4\text{C-TiB}_2\text{-C}$ із структурою типу високомодульна матриця – субмікронні графітові включення при температурах $1800 - 1900^\circ\text{C}$ та тискові 30МПа протягом 16 хвилин.

Перелік посилань

1. Shabalin I.L. Ultra-High Temperature Materials I. Springer Netherlands, 2014. 794 pp.
2. Chen B., Young B.U. Behavior of high strength structural steel at elevated temperatures // Journal of Structural Engineering, Vol. 132, No. 12, 2006. pp. 1948-1954.
3. Vettegren V.I., Kulik V.B., Bronnikov S.V. Temperature dependence of the tensile strength of polymers and metals at elevated temperatures // Technical Physics Letters, Vol. 31, No. 11, 2005. pp. 969-972.
4. Munro R.G. Material Properties of Titanium Diboride // J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., No. 105, 2000. pp. 709-720.
5. Abzianidze T.G., Eristavi A.M., Shalamberidze S.O. Strength and Creep in Boron Carbide (B_4C) and Aluminum Dodecaboride ($\alpha\text{-AlB}_{12}$) // Journal of Solid State Chemistry, No. 154, 2000. pp. 191-193.
6. With G.D. High temperature fracture of boron carbide: experiments and simple theoretical models // Journal of Materials Science, No. 19, 1984. pp. 457-466.
7. Gropyanov A.V., Mikhailova I.S. High temperature ceramics based on II group oxides. St. Petersburg. 2011. 62 pp.
8. Moshtaghiouna B.M., Cumbreira F.L., Ortiz A.L., Castillo-Rodríguez M., Gómez-García D. Additive-free superhard B_4C with ultrafine-grained dense microstructures // Journal of the European Ceramic Society, No. 34, 2014. pp. 841–848.
9. Механика разрушения и прочность материалов. Справочное пособие в 4-х томах. Киев: Наукова думка, 1988. 2000 pp.
10. Lorcher R., Telle R., Petzow G. Influence of Mechanical and Tribochemical

- Properties on the Wear Behaviour of B₄C-TiB₂-W₂B₅ Composites // *Materials Science and Engineering, A*, No. 105-106, 1988. pp. 117-123.
11. Zhen-Lin Y., Jia-Hu O., Zhan-Guo L. Isothermal oxidation behavior of reactive hot-pressed TiN–TiB₂ ceramics at elevated temperatures // *Materials and Design*, Vol. 32, No. 1, 2011. pp. 29-35.
 12. Jinpeng S., Chuanzhen H., Bin Z., Hanlian L., Jun W. Microstructure and mechanical properties of TiB₂–TiC–WC composite ceramic tool materials // *Materials and Design*, No. 36, 2012. pp. 69-74.
 13. Bin Z., Chuanzhen H., Jinpeng S., Ziyue L., Lin L., Yan Z. Mechanical properties and microstructure of TiB₂–TiC composite ceramic cutting tool material // *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, No. 35, 2012. pp. 1-9.
 14. Quinn J.B., Quinn G.D. On the hardness and brittleness of ceramics // *Key Engineering Materials*, Vol. 132-136, 1997. pp. 460-463.
 15. Neshpor V.C., Zaitsev G.P., Dovgal E.J. Armour ceramics ballistic efficiency evaluation // *Ceramics: Charting the Future, Proceedings of the 8th CIMTEC*. Florence, Italy. 1994. pp. 2395-2401.
 16. Medvedovski E. Ballistic performance of armour ceramics: Influence of design and structure. Part 1 // *Ceramics International*, No. 34, 2010. pp. 2103–2115.
 17. Vargas-Gonzalez L., Speyer R.F. Flexural Strength, Fracture Toughness, and Hardness of Silicon Carbide and Boron Carbide Armor Ceramics // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, Vol. 7, No. 5, 2010. pp. 643-651.
 18. Taroco H.A., Santos J.A.F., Domingues R.Z., Matencio T. Ceramic Materials for Solid Oxide Fuel Cells. *Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications In Tech.* 2011. 520 pp.
 19. Subramanian M.A., Tritt T.M. Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View // *MRS Bulletin*, Vol. 31, March 2006. pp. 188-230.
 20. Jing-Feng L., Wei-Shu L., Li-Dong Z., Min Z. High-performance nanostructured thermoelectric materials // *NPG Asia Mater.*, Vol. 2, No. 4, 2010. pp. 152–158.
 21. Shabalin I.L., Tomkinson D.M., Shabalin L.I. High-temperature hot-pressing of titanium carbide–graphite hetero-modulus ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*, No. 27, 2007. pp. 2171–2181.
 22. Sunggi B., Becher P.F. Effect of Oxygen Contamination on Densification of TiB₂ // *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 70, No. 8, 1987. pp. 527-530.
 23. Telle R. Sintering Behaviour and Phase Reactions of TiB₂ with ZrO₂ Additives // *Materials Science and Engineering, A*, No. 105/106, 1988. pp. 125-129.
 24. Koëinigshofer R., Fuërn Sinn S., Steinkellner P., Lengauer W., Haas R., Rabitsch K., Scheerer M. Solid-state properties of hot-pressed TiB₂ ceramics

- // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, No. 23, 2005. pp. 350–357.
25. Wang W., Fu Z., Wang H., Yuan R. Influence of hot pressing sintering temperature and time on microstructure and mechanical properties of TiB₂ ceramics // Journal of the European Ceramic Society, No. 22, 2002. pp. 1045–1049.
 26. Hideaki I., Kouji S., Hiroyasu I. Preparation of TiB₂-B₄C composites by high pressure sintering // Journal of alloys and compounds, No. 232, 1996. pp. 186-191.
 27. Slutsker A.I., Sinani A.B., Betekhtin V.I., Kadomtsev A.G., Ordan'yan S.S. Hardness of Microporous SiC Ceramic // Technical Physic, Vol. 53, No. 12, 2008. pp. 1591–1596.
 28. Luo J., Stevens R. Porosity-dependence of elastic moduli and hardness of 3Y-TZP ceramics // Ceramics International, No. 25, 1999. pp. 281-286.
 29. Koval'chenko M.S., Ochkas L.F., Litvin R.V., Yurchenko D.Z., Britun V.F. Sintering and strength of hot- pressed ceramics based on titanium diboride // Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 46, No. 9-10, 2007.
 30. Song J., Huang C., Lv M., Zou B., Wang S., Wang J., An J. Effects of TiC content and melt phase on microstructure and mechanical properties of ternary TiB₂-based ceramic cutting tool materials // Materials Science & Engineering A, No. 605, 2014. pp. 137-143.
 31. Yasa E., Kempen K., Kruth J.P., Thijs L., Van Humbeeck J. Microstructure and mechanical properties of maraging steel 300 after selective laser melting // Solid Freeform Fabrication Symposium Proceedings, 2010. pp. 383-396.
 32. Hall E.O. Variation of Hardness of Metals with Grain Size // Nature, No. 173, 1954. pp. 948 - 949.
 33. Rice R.W., Wu C.C., Borchelt F. Hardness - Grain Size Relations in Ceramics // Journal of American Ceramic Soc., Vol. 77, No. 10, 1994. pp. 2539 - 2553.
 34. Tani T., Miyamoto Y., Koizumi M., Shimada M. Grain size dependences of vickers microhardness and fracture toughness in Al₂O₃ and Y₂O₃ ceramics // Ceramics International, Vol. 12, No. 1, 1986. pp. 33-37.
 35. Andrievsky R.A., Lanin A.G., Rimashevsky G.A. Strength of refractory compounds. Moscow: Metalurgy, 1974. 233 pp.
 36. Knudsen F.P. Dependence of Mechanical Strength of Brittle Polycrystalline Specimens on Porosity and Grain Size // Journal of American Ceramic Society, Vol. 42, No. 8, 1959. pp. 376-388.
 37. Petch N.J. Cleavage Strength of Polycrystals // J. Iron Steel Inst., Vol. 174, 1963.
 38. Орданьян С.С., Унрод. Исследование механических свойств горячепрессованных материалов системы TiC – TiB₂ // In: Высокотемпературные бориды и силициды. Київ: Наукова думка, 1982. pp. 54-58.

39. Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д. Высокотемпературные бориды. М.: Металлургия. Челяб. отделение, 1991. 368 pp.
40. Rak Z.S., Czechowski J. Manufacture and Properties of Al₂O₃-TiN Particulate Composites // Journal of the European Ceramic Society, No. 18, 1998. pp. 373-380.
41. Deng J., Cao T., Liu L. Self-lubricating behaviors of Al₂O₃/TiB₂ ceramic tools in dry high-speed machining of hardened steel // Journal of the European Ceramic Society, No. 25, 2005. pp. 1073-1079.
42. Ran S., Van der Biest O., Vleugels J. ZrB₂-SiC composites prepared by reactive pulsed electric current sintering // Journal of the European Ceramic Society, No. 30, 2010. pp. 2633-2642.
43. Meilin G., Chuanzhen H., Bin Z., Binqiang L. Effect of (Ni, Mo) and TiN on the microstructure and mechanical properties of TiB₂ ceramic tool materials // Materials Science and Engineering A, No. 433, 2006. pp. 39-44.
44. Yue X.Y., Zhao S.M., Lü P., Chang Q., Ru H.Q. Synthesis and properties of hot pressed B₄C-TiB₂ ceramic composite // Materials Science and Engineering A, No. 527, 2010. pp. 7215-7219.
45. Ping H., Shaoming D., Yanmei K., Xiangyu Z., Yusheng D. Microstructure and mechanical properties of B₄C-TiB₂ composites prepared by reaction hot pressing using Ti₃SiC₂ as additive // Ceramics International, No. 42, 2016. pp. 650-656.
46. Deng J., Zhou J., Feng Y., Ding Z. Microstructure and mechanical properties of hot-pressed B₄C/(W,Ti)C ceramic composites // Ceramics International, No. 28, 2002. pp. 425-430.
47. Song G.M.L.Q., Wen G.W., Zhou Y. Mechanical properties of short carbon fiber-reinforced TiC composites produced by hot pressing // Materials Science and Engineering A, No. 326, 2002. pp. 240-248.
48. Wang W., Fu Z., Wang H., Yuan R. Influence of hot pressing sintering temperature and time on microstructure and mechanical properties of TiB₂ ceramics // Journal of the European Ceramic Society, No. 22, 2002. pp. 1045-1049.
49. Meilin G., Chuanzhen H., Shourong X., Hanlian L. Improvements in mechanical properties of TiB₂ ceramics tool materials by the dispersion of Al₂O₃ particles // Materials Science and Engineering A, No. 486, 2008. pp. 167-170.
50. Mussler B., Swain M.V., Claussen N. Dependence of Fracture Toughness of Alumina on Grain Size and Test Technique // Journal of the American Ceramic Society, Vol. 65, No. 11, 1982. pp. 566-572.
51. Chlup Z., Baca L., Halasova M., Neubauer E., Hadraba H., Stelzer N., Roupcova P. Effect of metallic dopants on the microstructure and mechanical properties of TiB₂ // Journal of The European Ceramic Society, Vol. 35, No. 10, 2015. pp. 2745-2754.

52. Скороход В.В., Солонин С.М. Физико-металлургические основы спекания порошков. М.: Металлургия, 1984. 159 pp.
53. Хирт Д., Лоте И. Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972.
54. Гнесин Г. Керамические инструментальные материалы. К.: Наукова думка, 1991. 188 pp.
55. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука, 1984. 314 pp.
56. German R.M. Liquid phase sintering. New York: Plenum Press, 1985. 184 pp.
57. Kingery W.D. Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase. I. Theory // J. appl. Phys., No. 30, 1959. pp. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1735155>.
58. Kuczynsky G.C. Sintering Processes. Springer US, 1980. 575 pp.
59. Mashhadi M., Taheri-Nassaj E., Sglavo V.M., Sarpoolaky H., Ehsani N. Effect of Al addition on pressureless sintering of B₄C // Ceramics International, No. 35, 2009. pp. 831–837.
60. Raju G.B., Basu B. Development of High Temperature TiB₂-based Ceramics // Key Engineering Materials, Vol. 395, 2009. pp. 89-124.
61. Lee B.S., Kang S. Low-temperature processing of B₄C–Al composites via infiltration technique // Materials Chemistry and Physics, No. 67, 2001. pp. 249–255.
62. Wang W., Fu Z., Wang H., Yuan R. Influence of hot pressing sintering temperature and time on microstructure and mechanical properties of TiB₂ ceramics // Journal of the European Ceramic Society, No. 22, 2002. pp. 1045–1049.
63. Cherednyk M.I., Popov O.Y., Chornobuk S.V., Totsky I.M., Semenko M.P., Boshko O.I., Tkachuk V.J., Slobodanyk Y.V., Naumenko S.M., Makara V.A. Modification of sintered iron properties with Y₂O₃ nanoparticles // Functional Materials, Vol. 23, No. 2, 2016. pp. 249-254.
64. Чередник М.И., Попов О.Ю., Кумуржі О.Ю., Рутковський А.В. Вплив оксиду ітрію на розподіл міжвузлових атомів у порошковому залізі // Journal Of Nano And Electronic Physics, Vol. 6, No. 16, 2016. pp. http://jnep.sumdu.edu.ua/download/numbers/2016/1/articles/jnep_2016_V8_01003.pdf.
65. Чорнобук С.В., Чередник М.И., Попов А.Ю. Структура и механические свойства гафния легированного оксидом иттрия // Журнал нано- та електронної фізики, Vol. 9, No. 1, 2017.
66. Heiligers C., Herrmann M., Sigalas I.J., Neethling J.H. Microstructure and properties of hot-pressed (Hf, Ti) C // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, No. 25, 2007. pp. 300-309.
67. Zhang W., Gao L., Lei Y., Yang B., Li J., Xiao L., Yin Y. TiAl/B₄C composite fabricated by high energy ball milling and hot press sintering processes and its mechanical properties // Materials Science and Engineering

- A, No. 527, 2010. pp. 7436-7442.
68. Sun S.C., Sakamoto T., Nakai K., Kurishita H., Kobayashi S., al E. Microstructures and mechanical properties in B₄C–CeO₂ ceramics // *Journal of Nuclear Materials*, No. 417, 2011. pp. 663-667.
 69. Mukhopadhyaya A., Raju G.B., Basu B., Suri A.K. Correlation between phase evolution, mechanical properties and instrumented indentation response of TiB₂-based ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*, No. 29, 2009. pp. 505-516.
 70. Zhang Z., Wang F., Luo J., Lee S., Wang L. Densification behavior and mechanical properties of the spark plasma sintered monolithic TiB₂ ceramics // *Materials Science and Engineering A*, No. 527, 2010. pp. 5947-5951.
 71. Divya J., Reddy K.M., Mukhopadhyaya A., Basu B. Achieving uniform microstructure and superior mechanical properties in ultrafine grained TiB₂–TiSi₂ composites using innovative multi stage spark plasma sintering // *Materials Science and Engineering A*, No. 528, 2010. pp. 200-207.
 72. Murthy T.S.R.C., Basu B., Srivastava A., Balasubramaniam R., Suri A.K. Tribological properties of TiB₂ and TiB₂–MoSi₂ ceramic composites // *Journal of the European Ceramic Society*, No. 26, 2006. pp. 1293-1300.
 73. Sonber J.K., Murthy T.S.R.C., Subramanian C., Krishnamurthy N., Hubli R.C., Suri A.K. Effect of CrSi₂ and HfB₂ addition on densification and properties of ZrB₂ // *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, No. 31, 2012. pp. 125–131.
 74. Jianxin D., Jun Z., Yihua F., Zeliang \.D. Microstructure and mechanical properties of hot-pressed B₄C/(W,Ti)C ceramic composites // *Ceramics International*, No. 28, 2002. pp. 425–430.
 75. Suzuya Y., Kiyoshi H., Yukihiko Y., Shuzo K. Mechanical and electrical properties of B₄C–CrB₂ ceramics fabricated by liquid phase sintering // *Ceramics International*, No. 29, 2003. pp. 299-304.
 76. Орданьян С.С., Вихман С.В., Прилуцкий Э.В. Структура и свойства материалов системы SiC – TiB₂ // *Порошковая металлургия*, No. 1-2, 2002. pp. 48-55.
 77. Григорьев О.Н., Гогоци Г.А., Гогоци Ю.Г., др. и. Получение и свойства керамики системы SiC – B₄C – MeB₂ // *Порошковая металлургия*, No. 5-6, 2000. pp. 29-42.
 78. Sharifi E.M., Karimzadeh F., Enayati M.H. A study on mechanochemical behavior of B₂O₃–Al system to produce alumina-based nanocomposite // *Journal of Alloys and Compounds*, No. 482, 2009. pp. 110–113.
 79. Третьяков Ю.Л., Путляев В.И. Введение в химию твердофазных реакций. Москва: Наука, 2006. 402 pp.
 80. Чорнобук С.В., Казо І.Ф. Механізми та енергетичні параметри хімічної взаємодії в системі TiC – B₄C // *Праці Міжнародної конференції «Сучасні проблеми фізики твердого тіла»*. Київ. 2007. Р. 221.

81. Jander A.W. // Chemistry, Vol. 41, No. 3. pp. 75-79.
82. Shibuya M., Yamamoto Y., Ohyanagi M. Simultaneous densification and phase decomposition of TiB₂-WB₂ solid solutions activated by cobalt boride addition // Journal of the European Ceramic Society, No. 27, 2007. pp. 307–312.
83. Schmidt H., Borchardt G., Schmalzried C., Telle R., Baumann H., Weber S., Scherrer H. Material transport in (Ti_{0.3}W_{0.5}Cr_{0.2})B₂ ceramics: simultaneous diffusion of ion implanted ⁴⁹Ti and ⁵⁴Cr // Journal of the European Ceramic Society, No. 23, 2003. pp. 991–995.
84. Yonenaga I. Dislocation Velocities and Mechanical Strength of Bulk GeSi // phys. stat. sol. (a), Vol. 171, No. 41, 1999.
85. Zhao G., Huang C., Liu H., Zou B., Zhu H., Wang J. Microstructure and mechanical properties of TiB₂-SiC ceramic composites by Reactive Hot Pressing // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, No. 42, 2014. pp. 36–41.
86. Пагава Т.А., Башелейшвили З.В. Энергия миграции вакансий в кристаллах кремния р-типа // Физика и техника полупроводников, Vol. 37, No. 9, 2003. pp. 1058 – 1062.
87. Yeh C.L., Chen Y.L. Combustion synthesis of TiC-TiB₂ composites // Journal of Alloys and Compounds, No. 463, 2008. pp. 373–377.
88. Yeh C.L., Chen Y.L. An experimental study on self-propagating high-temperature synthesis in the Ta-B₄C system // Journal of Alloys and Compounds, No. 478, 2009. pp. 163–167.
89. Plovnick R.H., Richards E.A. New combustion synthesis route to TiB₂-Al₂O₃ // Materials Research Bulletin, No. 36, 2001. pp. 1487–1493.
90. Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U. Self-propagating exothermic reactions: the synthesis of high-temperature materials by combustion // Materials Science Reports, No. 3, 1989. pp. 277-365.
91. Yeh C.L., Li R.F. Formation of TiB₂-Al₂O₃ and NbB₂-Al₂O₃ composites by combustion synthesis involving thermite reactions // Chemical Engineering Journal, No. 147, 2009. pp. 405–411.
92. Deqing W. Effects of additives on combustion synthesis of Al₂O₃-TiB₂ ceramic composite // Journal of the European Ceramic Society, No. 29, 2009. pp. 1485–1492.
93. Li J., Cai Z., Guo H., Xu B., Li L. Characteristics of porous Al₂O₃-TiB₂ ceramics fabricated by the combustion synthesis // Journal of Alloys and Compounds, No. 479, 2009. pp. 803–806.
94. Meyers M.A., Olevsky E.A., Ma J., Jamet M. Combustion synthesis/densification of an Al₂O₃-TiB₂ composite // Materials Science and Engineering A, No. 311, 2001. pp. 83–99.
95. Yeh C.L., Lin J.Z., Wang H.J. Formation of chromium borides by combustion synthesis involving borothermic and aluminothermic reduction of Cr₂O₃ //

- Ceramics International, No. 38, 2012. pp. 5691–5697.
96. Cui H., Liu W., Cao L., Song Q., Tian J., Teng F., Wang J. Effects of B₄C particle size on pore structures of porous TiB₂–TiC by reaction synthesis // Journal of the European Ceramic Society, 2015.
 97. Ping S., Binglin Z., Shenbao J., Qichuan J. Reaction mechanism in self-propagating high temperature synthesis of TiC-TiB₂/Al composites from an Al-Ti-B₄C system // Materials Science and Engineering A, No. 454, 2007. pp. 300–309.
 98. Zhang G.J., Yue X.M., Jin Z.Z., Dai J.Y. In-situ Synthesized TiB₂, Toughened SiC // Journal of the European Ceramic Society, No. 16, 1996. pp. 409-412.
 99. Patel M., Subrahmanyam J., Bhanu Prasad V.V., Goyal R. Processing and characterization of B₄C–SiC–Si–TiB₂ composites // Materials Science and Engineering A, No. 527, 2010. pp. 4109–4112.
 - 100 Zhang Z., Xu C., Du X., Li Z., Wang J., Xing W., Sheng Y., Wang W., Fu Z. . Synthesis mechanism and mechanical properties of TiB₂–SiC composites fabricated with the B₄C–TiC–Si system by reactive hot pressing // Journal of Alloys and Compounds, No. 619, 2015. pp. 26–30.
 - 101 Suzuya Y., Kiyoshi H., Yukihiro Y., Kanzaki S. High strength B₄C–TiB₂ . composites fabricated by reaction hot-pressing // Journal of the European Ceramic Society, No. 23, 2003. pp. 1123–1130.
 - 102 Sahin F.C., Apak B., Akin I., Kanbur H.E., Genckan D.H., al E. Spark plasma . sintering of B₄C-SiC composites // Solid State Sciences, No. 14, 2012. pp. 1660-1663.
 - 103 Попов О.Ю., Бойко В.С., Ліщук П.О., Мельник В.В., Мельниченко М.С., . Прокопов О.І., Федорець В.С., Ярмошук Є.І. Особливості формування тугоплавких фаз в процесі реакційного пресування порошкової суміші Al₂O₃-SiO₂-C-Al // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка, серія «Фізичні науки», No. 16, 17, 2014. pp. 40-43.
 - 104 Xinghong Z., Chuncheng Z., Wei Q., Xiaodong H., Kvanin V.L. Self- . propagating high temperature combustion synthesis of TiC/TiB₂ ceramic–matrix composites // Composites Science and Technology, No. 62, 2002. pp. 2037–2041.
 - 105 He P., Dong S., Kan Y., Zhang X., Ding Y. Microstructure and mechanical . properties of B₄C–TiB₂ composites prepared by reaction hot pressing using Ti₃SiC₂ as additive // Ceramics International, No. 42, 2016. pp. 650-656.
 - 106 Wen G., Li S.B., Zhang B.S., Guo Z.X. Reaction synthesis of TiB₂–TiC . composites with enhanced toughness // Acta mater., No. 49, 2001. pp. 1463–1470.
 - 107 Karthiselva N.S., Murty B.S., Bakshi S.R. Low temperature synthesis of dense . TiB₂ compacts by reaction spark plasma sintering // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, No. 48, 2015. pp. 201–210.

- 108 Schmidt H., Borchardt G., Schmalzried C., Scherrer H. Self-diffusion of boron in TiB₂ // Journal of Applied Physics, Vol. 93, No. 2, 2003. pp. 907-911.
- 109 Heuer A.H. Oxygen and aluminum diffusion in α -Al₂O₃: How much do we really understand? // Journal of the European Ceramic Society, No. 28, 2008. pp. 1495–1507.
- 110 Zhang L., Wang H.Y., Li S.T., Liu C. Jiang. Influence of reactant particle size on products of self-propagating high-temperature synthesis in 30 wt.% Cr–Ti–B₄C system // Journal of Alloys and Compounds, No. 468, 2009. pp. 143–149.
- 111 Ni D.R., Geng L., Zhang J., Zheng Z.Z. TEM characterization of symbiosis structure of in situ TiC and TiB prepared by reactive processing of Ti–B₄C // Materials Letters, No. 62, 2008. pp. 686–688.
- 112 Li A., Zhen Y., Yin Q., Ma L., Yin Y. Microstructure and properties of (SiC, TiB₂)/B₄C composites by reaction hot pressing // Ceramics International, No. 32, 2006. pp. 849–856.
- 113 Yin J., Zhang H., Yan Y., Huang Z., Liu X., Jiang D. High toughness in pressureless densified ZrB₂-based composites co-doped with boron–titanium carbides // Scripta Materialia 66, No. 66, 2012. pp. 523–526.
- 114 Zhen Y., Li A., Yin Y., Shi R., Liu Y. Reactive and dense sintering of reinforced-toughened B₄C matrix composites // Materials Research Bulletin, No. 39, 2004. pp. 1615–1625.
- 115 Górnja G., Rączka M., Stobierski L., Roźniatowski K., Rutkowski P. Ceramic composite Ti₃SiC₂–TiB₂—Microstructure and mechanical properties // Materials Characterization, No. 60, 2009. pp. 1168 – 1174.
- 116 Deng J., Zhou J., Feng Y., Ding Z. Microstructure and mechanical properties of hot-pressed B₄C/(W,Ti)C ceramic composites // Ceramics International, No. 28, 2002. pp. 425–430.
- 117 Григорович В.К. Твердость и микротвердость металлов. Москва: Наука, 1976. 230 pp.
- 118 Evans E.A., Charles A.G. Fracture Toughness Determinations by Indentation // J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 59, 1976. pp. 371–372.
- 119 NIST. Chemistry WebBook: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- 120 Lee B.S., Kang S. Low-temperature processing of B₄C–Al composites via infiltration technique // Materials Chemistry and Physics, No. 67, 2001. pp. 249–255.
- 121 Guo Q., Sun D.L., Jiang L.T., Wu G.H., Chen G.Q. Residual microstructure and damage geometry associated with high speed impact crater in Al₂O₃ and TiB₂ particles reinforced 2024 Al composite // Materials Characterization, No. 66, 2012. pp. 8-15.
- 122 Wei-Fang D., Tadahiko W. High-Toughness B₄C-AlB₁₂ Composites Prepared by Al Infiltration // Journal of the European Ceramic Society, No. 17, 1997. pp. 879-884.

- 123 Steinbrech R.W. Toughening Mechanisms for Ceramic Materials // Journal of the European Ceramic Society, No. 10, 1992. pp. 131-142.
- 124 Meyers M.A., Olevsky E.A., Ma J., Jamet M. Combustion synthesis/densification of an Al₂O₃-TiB₂ composite // Materials Science and Engineering A, No. 311, 2001. pp. 83-99.
- 125 Lange F. Transformation toughening. 4. Fabrication, fracture toughness and strength of Al₂O₃ - ZrO₂ system // J.Mater. Sci., Vol. 17, No. 1, 1982. pp. 247-254.
- 126 Petrow G., Claussen N. Verstärkung keramisches Werkstoffe, vorzugweise mit ZrO₂ // Grundlagen, Herstellung und Eigenschaften pulvermet, No. 1, 1981. pp. 61-81.
- 127 Орданьян С.С., Вихман С.В., Прилуцкий Э.В. Структура и свойства материалов системы SiC - TiB₂ // Порошковая металлургия, No. 1-2, 2002. pp. 48-55.
- 128 Григорьев О.Н., Гогоци Г.А., Гогоци Ю.Г., др. и. Получение и свойства керамики системы SiC - B₄C - MeB₂ // Порошковая металлургия, No. 5-6, 2000. pp. 29-42.
- 129 Martin R.H. Composite Materials: Fracture and Fatigue. Academic Press, 1974. 374 pp.
- 130 Popov O.Y., Kazo I.F., Makara V.A. Two phase composite destruction energy estimating model // Functional Materials, Vol. 12, No. 3, 2005. pp. 432-436.
- 131 Suzuya Y., Kiyoshi H., Yukihiko Y., Shuzo K. Mechanical and electrical properties of B₄C-CrB₂ ceramics fabricated by liquid phase sintering // Ceramics International, No. 29, 2003. pp. 299-304.
- 132 Suzuya Y., Kiyoshi H., Yukihiko Y., Shuzo K. High strength B₄C-TiB₂ composites fabricated by reaction hot-pressing // Journal of the European Ceramic Society, No. 23, 2003. pp. 1123-1130.
- 133 Srivatsan T.S., Guruprasad G., Black D., Radhakrishnan R., Sudarshan T.S. Influence of TiB₂ content on microstructure and hardness of TiB₂-B₄C composite // Powder Technology, No. 159, 2005. pp. 161-167.
- 134 Попов А.Ю., Чернобук С.В., Макара В.А. Расчет энергии разрушения двухфазного композита матричной структуры // Деформация и разрушение материалов, No. 1, 2009. pp. 21-27.
- 135 Tada H., Paris P.C., Irwin G.R. The Stress Analysis of Cracks Handbook. 3rd ed. American Society of Mechanical Engineers, 2000. 698 pp.
- 136 Bartenev G.M., Zuyev Y.S. Strength and Failure of Visco-Elastic Materials. Pergamon Press, 1968.
- 137 Popov O.Y., Kazo I.F., Makara V.A. Biphasic ceramic material fracture toughness calculation // Functional Materials, Vol. 13, No. 1, 2006. pp. 26 - 29.
- 138 Griffith A.A. The Phenomena of Rupture and Flow in Solids // Philos. Trans.

- . R. Soc., Vol. A, No. 221, 1920. pp. 163-198.
- 139 Солонин С.М. Расчет величины межфазной поверхности двухкомпонентных порошковых смесей // Порошковая металлургия, No. 3-4, 1994. pp. 37-41.
- 140 Cherepanov G.P. Mechanics of Brittle Fracture. New York, 1979.
- .
- 141 Ленг Ф.Ф. Композиционные материалы. М.: Наука, 1978. 484 pp.
- .
- 142 Kazo I.F., Popov A.Y. Mechanical properties of TiB₂ – TiC – C* ceramic materials // Functional Materials, No. 3, 2003. pp. 503-506.
- 143 Попов О.Ю. Залежність механічних характеристик керамічних композиційних матеріалів від співвідношення між розмірами зерен різних фаз // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія «Фізико-математичні науки», No. 1, 2014. pp. 275-281.
- 144 Bris J., Benítez F., Mateo A., Calero J., Anglada M., Llanes L. Fracture Toughness Of High-Density Sintered Steels // Anales de Mecánica de la Fractura, Vol. 2, 2006. pp. 397–401.
- 145 Samborski S., Sadowski T. Dynamic Fracture Toughness of Porous Ceramics // J. of the Amer. Cer. Soc., Vol. 93, No. 11, 2010. pp. 3607–3609.
- 146 Li L., Aubertin M. A general relationship between porosity and uniaxial strength of engineering materials // Can. J. Civ. Eng., No. 30, 2003. pp. 644–658.
- 147 Rice R. Grain size and porosity dependence of ceramic fracture energy and toughness at 22°C // Journal of Materials Science, No. 31, 1996. pp. 1969–1983.
- 148 Gasirov R. Porous Composite Fracture Toughness Prediction // In: Models of Deformation and Destruction of Composite Materials / Ed. by V. Moshev A.T. Sverdlovsk. 1988. pp. 41, 42.
- 149 Xiuqing L., Yimin G., Wu P., Xin W., Liancheng S., Zhichao Z., Shanshan W. Fabrication and characterization of B₄C-based ceramic composites with different mass fractions of hexagonal boron nitride // Ceramics International, No. 41, 2015. pp. 27-36.
- 150 Lian G., Xihai J., Jingguo L., Yaogang L., Sun J. BN/Si₃N₄ nanocomposite with high strength and good machinability // Materials Science and Engineering A, No. 415, 2006. pp. 145–148.
- 151 Tao J., Zhihao J., Jianfeng Y., Qiao G. Mechanical property and R-curve behavior of the B₄C/BN ceramics composites // Materials Science and Engineering A, No. 494, 2008. pp. 203–216.
- 152 Jianxin D., Jun Z., Yihua F., Zeliang D. Microstructure and mechanical properties of hot-pressed B₄C/(W,Ti)C ceramic composites // Ceramics International, No. 28, 2002. pp. 425–430.
- 153 Wei-Ming G., Yang Y., Guo-Jun Z., Shang-Hua W., Hua-Tay L. Improvement

- of fracture toughness of ZrB₂-SiC composites with carbon interfaces // Journal of the European Ceramic Society, No. 35, 2015. pp. 1985–1989.
- 154 Takafumi K., Tohru S., Yong-Ho C., Koichi N. Machinability of Silicon Nitride/Boron Nitride Nanocomposites // J. Am. Ceram. Soc., 2002. pp. 2689 - 2695.
- 155 Shabalin I.L., Wang Y., Krynkin A.V., Umnova O.V., Vishnyakov V.M., Shabalin L.I., Churkin V.K. Physicomechanical properties of ultrahigh temperature heteromodulus ceramics based on group 4 transition metal carbides // Advances in Applied Ceramics, Vol. 109, No. 7, 2010. pp. 405-416.
- 156 Saggar R., Porwal H., Tatarko P., Dlouhy I., Reece M.J. Boron nitride nanosheets reinforced glass matrix composites // Advances in Applied Ceramics, Vol. 114, 2015. pp. 26-33.
- 157 Чорнобук С.В., Попов А.Ю., А. М.В. Кинетика структурообразования и эволюция микромеханических характеристик реакционно-прессованных материалов системы TiB₂-SiC-C // Деформация и разрушение материалов, No. 11, 2009. pp. 15-18.
- 158 Чорнобук С.В., Попов О.Ю., Казо І.Ф., В.А. М. Залежність структури і механічних властивостей композиційної кераміки TiB₂-SiC-C від методу отримання // Вісник київського університету. Серія: фізико-математичні науки, No. 3, 2009.
- 159 O'Connor, Latella B.A., H. B. Hertzian Contact Damage in Porous Alumina Ceramics // J. Am. Ceram. Soc., Vol. 80, No. 4, 1997. pp. 1027–1031.
- 160 Hasselman D.P., Becher P.F., Mazdiasni K.S. Analysis of the resistance of high-E, low-E brittle composites to failure by thermal shock // Materials Science & Engineering Technology, Vol. 11, No. 3, 1980. pp. 82 - 92.
- 161 Broek D. Elementary engineering fracture mechanics. London. 1982. 462 pp.
- 162 Popov O., Vishnyakov V. Fracture toughness in some hetero-modulus composite carbides: carbon inclusions and voids // Advances in Applied Ceramics, Vol. 116, 2017. pp. 61-70.
- 163 Zuyev G.M., Bartenev Y.S. Strength and Failure of Visco-Elastic Materials. Pergamon Press, 1968.
- 164 Foreman A.J.E., Makin M.J. Dislocation Movement-Through Random Array of Obstacles // Philosophical Magazine, Vol. 14, 1966. pp. 911 – 924.
- 165 Garboczi E.J., Roberts A.P. Elastic properties of model porous ceramics // J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 83, No. 12, 2000. pp. 3041 – 3048.
- 166 Brožek V., Dufek V., Harok V., Rohan P. Improvement in boron nitride ceramics prepared by electroconsolidation // Ceramics – Silikáty, Vol. 47, No. 4, 2003. pp. 135 - 140.
- 167 Попов А.Ю., Чорнобук С.В., Макара В.А., Тоцкий И.Н. Влияние пор и низко модульных включений на трещиностойкость керамического

- материала // Деформация и разрушение материалов, No. 4, 2011. pp. 36 – 39.
- 168 Weimin W., Zhengyi F., Hao W., Yuan R. Influence of hot pressing sintering temperature and time on microstructure and mechanical properties of TiB₂ ceramics // J. Eur. Ceram. Soc, No. 22, 2002. pp. 1045–1049.
- 169 El Mel A.A., Gautron E., Christien F., Angleraud B., Granier A., Souček P., Vašina P. Titanium carbide/carbon nanocomposite hard coatings: A comparative study between various chemical analysis tools // Surface and coating technology, No. 256, 2014. pp. 41-46.
- 170 White R.M., Dickey E.C. Mechanical properties and deformation mechanisms of B₄C–TiB₂ eutectic composites // Journal of the European Ceramic Society, Vol. 34, No. 9, 2014. pp. 2043-2050.
- 171 Gotman I., Travitzky N.A., Gutmanas E.Y. Dense In-Situ TiB₂/TiN and TiB₂/TiC Ceramic-Matrix Composites Reactive Synthesis and Properties // Mater. Sci. Eng. A, Vol. 244, No. 1, 1998. pp. 127 – 137.
- 172 Itoh H., Sugiur K., Iwahara H. Preparation of TiB₂-B₄C composites by high pressure sintering // J. of Alloy. Compd., No. 232, 1996. pp. 186 – 191.
- 173 Popov O., Chornobuk S., Vishnyakov V. Structure formation of TiB₂-TiC-B₄C-C hetero-modulus ceramics via reaction hot pressing // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, No. 64, 2017. pp. 106 – 112.
- 174 Чорнобук С.В., Попов А.Ю., Когутюк П.П., Макара В.А., Казо И.Ф. Закономерности бесконтактного высокотемпературного взаимодействия между TiC и B₄C // Материаловедение, No. 5, 2010. pp. 45 – 47.
- 175 Pritula O.A., Pogreliuk I.M., Fedirko V.M. The influence of oxygen exhaustion on the interaction of boron carbide with titanium alloys // Physico-chemical Mechanics of Materials, No. 1, 2007. pp. 80-84.
- 176 Williams W.S. Dispersion Hardening of Titanium Carbide by Boron Doping // Trans. Metal. Soc. AIME, No. 236, 1966. pp. 211-216.
- 177 Venables J.D. The nature of precipitates in boron-doped TiC // Phil. Mag., No. 16, 1967. pp. 873 – 890.
- 178 Rudy E. Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems, Part V. 652nd ed. Wright-Patterson Air Force Base, OH: Air Force Materials Laboratory, 1969.
- 179 Totsky I.N., Popov A.Y., Makara V.A. Effect of 1.9-MeV electron irradiation on characteristics of reactively-pressed TiB₂-TiC ceramic composites // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, Vol. 16, No. 4, 2013. pp. 382-386.
- 180 Totsky I.M., Shynkarenko V.V., Popov O.Y., Makara V.A. Effect of neutron irradiation on non-equilibrium HfB₂-B₄C composites // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, Vol. 16, No. 1, 2013. pp. 162-165.
- 181 John D., Jenkins G.M. Hot-working and strengthening in metal carbide-

- . graphite composites // Journal of materials science, No. 21, 1986. pp. 2941-2958.
- 182 Borchardt G., Schmidt H. Self-diffusion of boron in TiB₂ // J. Appl. Phys., Vol. 93, No. 2, 2003. pp. 907 – 911.
- 183 Kingery W.D. Factors Affecting Thermal Stress Resistance of Ceramic Materials // Journal of The American Ceramic Society, Vol. 38, No. 1, 1955. pp. 1-13.
- 184 Чиркин В.С. Тепло-физические свойства материалов ядерной техники. Москва: Атомиздат, 1968. 485 pp.
- 185 Чорнобук С.В., Попов А.Ю., Макара В.А. Структура и механические свойства реакционноспеченных керамических композиционных материалов на основе диборидов титана и гафния // Сверхтвердые материалы, No. 2, 2009. pp. 22-25.
- 186 Попов А.Ю., Казо И.Ф., Макара В.А., Чорнобук С.В. Структурно-фазовые превращения в процессе синтеза композиционных материалов на основе карбидов и боридов титана и гафния с ультрадисперсными включениями углерода // Материаловедение, No. 7, 2007. pp. 54-56.
- 187 Попов О.Ю. Вплив поруватості на кінетику деградації міцності боридів внаслідок гелійового розпухання під дією нейтронного опромінення // Фізика і хімія твердого тіла, Vol. 15, No. 1, 2014. pp. 198 – 202.
- 188 Ма Б.М. Материалы ядерных энергетических установок. Москва: Энергоатомиздат, 1987. 407 pp.
- 189 Неклюдов ИМ, editor. Ядерная энергетика. Обращение с отработанным ядерным топливом и радиоактивными отходами. Київ: Наукова Думка, 2006. 252 pp.
- 190 Залужный А.Г., Сокурский Ю.Н., Тебус В.Н. Гелий в реакторных материалах. Москва: Энергоатомиздат, 1988. 233 pp.
- 191 Воеводин В.Н., Неклюдов И.М. Эволюция структурно-фазового состояния и радиационная стойкость конструкционных материалов. Киев: Наукова Думка, 2006. 378 pp.
- 192 Яворский Б.М., Детлаф А.А. Справочник по физике. Москва: Наука, 1985. 512 pp.
- 193 Попов А.Ю., Чорнобук С.В., Мисник А.Ю., Маркив В.Я. Кинетика формирования тугоплавких соединений в системе Ti—Al—B₂O₃ // Материаловедение, No. 11, 2009. pp. 16-18.
- 194 Попов О.Ю., Сівак О.А., Бобришев О.О., Клепко О.Ю., Літовченко О.В., Літовченко М.В., Балюк Є.В., Бородянський Є.А., Федорчук О.Ю., Осадчий С.В. Кінетика фазоутворення та механічні характеристики реакційно пресованих матеріалів системи Ti – B – Al // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка, No. 14, 15, 2012.
- 195 Сівак О.А., Чередник М.І., Тоцький І.М., Попов О.Ю., Макара В.А. Особливості утворення тугоплавких фаз в системі Al - Cr₂O₃ - B₂O₃ //

- Фізика і хімія твердого тіла, Vol. 15, No. 4, 2014. pp. 780-783.
- 196 Keddani M., Taktak S., Tasgetiren S. A diffusion model for the titanium borides on pure titanium // *Surface Engineering*, 2016. P. DOI 10.1080/02670844.2016.1180845.
- 197 Talmy I.G., Wuchina E.J., Zaykosky J.A., Opeka M.M. Properties of Ceramics in the NbB₂–CrB₂ System // *Proceedings of the 20th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures - A: Ceramic Engineering and Science Proceedings*. 2011. Vol. 17. No. 3. pp. 128-135.
- 198 Попов А.Ю., Клепко А.Ю., Чернобук С.В., Макара В.А., Стадниченко С.Н. Структура и механические характеристики композиционных материалов системы Ti–B–Al–O // *Материаловедение*, No. 6, 2012. pp. 20-23.
- 199 Клепко А.Ю., Попов А.Ю. Кинетика уплотнения и структура реакционно-прессованной керамики системы TiB₂–Al₂O₃ // *Деформация и разрушение материалов*, No. 12, 2013. pp. 14-18.
- 200 Арсентьев П.П., Коледов Л.А. Металлические расплавы и их свойства. М.: Металлургия, 1976. 376 pp.
- 201 Самсонов Г.В. Бор, его соединения и сплавы. К.: Изд-во АН УССР, 1960. 589 pp.
- 202 Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. М.: Советская школа, 2005. 608 pp.
- 203 Paladino A.E., Kingery W.D. Aluminum ion diffusion in aluminum oxide // *J. Chem. Phys.*, No. 37, 1962. pp. 957–962.
- 204 Попов О.Ю., Бобришев О.О., Клепко О.Ю., Макара В.А. Структура та механічні характеристики реакційно-пресованих композитів системи Ti–B–Al // *Фізика і хімія твердого тіла*, Vol. 15, No. 2, 2014. pp. 395-400.
- 205 Попов О.Ю., Клепко О.Ю., Суляліна О.Д. Реакційний синтез композиційного матеріалу на основі TiB₂ // *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія «Фізико-математичні науки»*, No. 4, 2013. pp. 269 – 274.
- 206 Сивак А.А., Попов А.Ю., Макара В.А. Структура и трещиностойкость композиционных материалов системы TiB₂–Al₂O₃–Cr // *Деформация и разрушение материалов*, No. 2, 2014. pp. 21-25.
- 207 Popov A.Y., Sivak A.A., Borodianska H.Y., Shabalin I.L. High-toughness TiB₂ – Al₂O₃ composite ceramics produced by the reactive hot-pressing with fusible components // *Advances in Applied Ceramics*, Vol. 114, No. 3, 2015. pp. 178-182.
- 208 Deng J., Cao T., Liu L. // *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 25, No. 7, 2005. pp. 1073–1079.
- 209 Gu M., Huang C., Xiao S., Liu H. // *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 486, No. 1-2, 2008. pp. 167–170.

- 210 Тоцький І.М., Казо І.Ф., Попов О.Ю., Макара В.А. Розподіл
· мікротвердості двофазних композитних систем // Вісник Київського
національного університету імені Тараса Шевченка, 2010. pp. 297-302.
- 211 Torabi O., Ebrahimi- Kahrizsangi R. Effect of the aluminum content on the
· mechanochemical behavior in ternary system Al–B₂O₃–C // International
Journal of Refractory Metals and Hard Materials, No. 36, 2013. pp. 90-96.
- 212 Krukovich M.G. // Metalloved. Term. Obrab. Met., No. 10, 2005. pp. 9-17.
·
- 213 Qin Q.H. Introduction to the composite and its toughening mechanisms, in
· Toughening Mechanisms in Composite Materials. Woodhead Publishing,
2015.
- 214 Rouxel T., Sanglebœuf J.C., Huger M., Gault C., Besson J.L., Testu S.
· Temperature dependence of Young's modulus in Si₃N₄-based ceramics: roles
of sintering additives and of SiC-particle content // Acta Materialia, No. 50.
pp. 1669-1682.
- 215 Li W., Wang R., Li D., Fang D. A Model of Temperature-Dependent Young's
· Modulus for Ultrahigh Temperature Ceramics // Physics Research
International, 2011. P. Article ID 791545.
- 216 Ken'ichi M., Shusei K., Taira O., Mjtsue K. Temperature Dependence of
· Young's Modulus and Internal Friction in Alumina, Silicon Nitride, and
Partially Stabilized Zirconia Ceramics // Journal of American Ceramics
Society, Vol. 67, No. 2, 1984. pp. 23, 24.
- 217 Cheng P., Zhang Y., Zhang Y. First-principles calculation on the
· concentration of intrinsic defects in 4H-SiC // Journal of Semiconductors, Vol.
34, No. 1, 2013. pp. 013002-1 – 013002-4.
- 218 Augsburg A.M. Ab initio-Theory of Point Defects and Defect Complexes in
· SiC. Thesis for: Doctoral. 2005. [https://opus4.kobv.de/opus4-
fau/files/148/Diss_A5.pdf](https://opus4.kobv.de/opus4-fau/files/148/Diss_A5.pdf) pp.
- 219 Gao L.R., Zhang T., Ding H.L., Jiang Y., Wang X.P., Fang Q.F., Liu C.S.
· Annealing effects on the microstructure and mechanical properties of hot-
rolled 14Cr-ODS steel // Journal of Nuclear Materials, No. 465, 2015. pp. 268-
279.
- 220 Lindau R., Möslang A., Schirra M., Schlossmacher P., Klimenkov M.
· Mechanical and microstructural properties of a hiped RAFM ODS-steel // J.
Nucl. Mater, No. 307, 2002. pp. 769–772.
- 221 Brik V. V., Voevodin V.N., Kalchenko A.S., Melnichenko V.V., Neckludov
· I.M., Agheev V.S., Nikitina A.A. Swelling of yttria dispersion hardened steel
irradiated with heavy ions // BAHT, Vol. 84, No. 2, 2013. pp. 22-30.
- 222 J. Brodrick D.J.H.G.J.A. Mechanism for Radiation Damage Resistance in
· Yttrium Oxide Dispersion Strengthened Steels // Journal of Nuclear Materials,
No. 445, 2014. pp. 291-297.
- 223 Cayron C., Rath E., Chu I., Launois S. Microstructural evolution of Y₂O₃ and

- . MgAl₂O₄ ODS EUROFER steels during their elaboration by mechanical milling and hot isostatic pressing // *Journal of Nuclear Materials*, No. 335, 2004. pp. 83-102.
- 224 Voevodin V.N., Karas V.I., Komarov A.O., Kuprianova J.E., Pilipenko N.N., Shilaev B.A. Phase stability of oxide particles in ODS ferrite-martensite steels // *BAHT*, No. 6, 2011. pp. 157-175.
- 225 Sidorenko O.G., Svetukhin V.V. Modeling of irradiation strengthening and irradiation embrittlement of metals and alloys // *News of institutes of higher education. Physicomathematical sciences*, No. 2, 2007. pp. 49-58.
- 226 Parshin A.M. Structural transformation and radiation swelling of alloys // *BAHT*, No. 4, 1980. pp. 20-29.
- 227 Cai Y.C., Liu R.P., Wei Y.H., Cheng Z.G. Influence of Y on Microstructures and Mechanical Properties of High Strength Steel Weld Metal // *Materials & Design*, No. 62, 2014. pp. 83-90.
- 228 Oksiuta Z., Lewandowska M., Unifantowicz P., Baluc N., Kurzydowski K.J. Influence of Y₂O₃ and Fe₂Y additions on the formation of nano-scale oxide particles and the mechanical properties of an ODS RAF steel // *Fusion Engineering and Design*, No. 86, 2011. pp. 2417-2420.
- 229 Sakuma D., Yamashita S., Oka K., Ohnuki S., Rehn L.E., Wakai E. Y₂O₃ nano-particle formation in ODS ferritic steels // *Journal of Nuclear Materials*, 2004. pp. 392-396.
- 230 Schaublin R., Ramar A., Baluc N., de Castro V., Monge M.A., Leguey T., Schmid N., Bonjour C. Microstructural development under irradiation in European ODS ferritic/martensitic steels // *Journal of Nuclear Materials*, No. 351, 2006. pp. 247-260.
- 231 Guo Z., Liu Q., Yang W., Guo L. Densification and properties of ODS-iron based alloy // *Rare Metals*, Vol. 31, No. 4, 2012. P. 339.
- 232 Solomonov V.I., Osipov V.V., Shitov V.A., Lukjashin K.E. Ytria sintered nanopowders annealing and shrinkage peculiarities // *News of institutes of higher education. Physics*, No. 1, 2011. pp. 224-229.
- 233 Islamkulov K.M., Aimenov G.T., Smagulov D.U. Modeling of low-carbon steel hardening // *Conference proceedings. Advances in modern nature science*. 2014. pp. 73-75.
- 234 Gaboriaud R., Boisson M. Dissociation of the dislocation and plasticity of the yttrium sesquioxide : Y₂O₃ // *Journal de Physique Colloques*, No. 41, 1980. pp. 171-174.
- 235 Srivatsan T.S., Guruprasad G., Black D., Radhakrishnan R., Sudarshan T.S. Influence of TiB₂ content on microstructure and hardness of TiB₂-B₄C composite // *Powder Technology*, No. 159, 2005. pp. 161-167.
- 236 Huang S.G., Vanmeensel K., Malek O.J.A., Van der Biest O., Vleugels J. Microstructure and mechanical properties of pulsed electric current sintered B₄C-TiB₂ composites // *Materials Science and Engineering A*, Vol. 528, No.

- 3, 2011. pp. 1302-1309.
- 237 Demirskyi D., Sakka Y., Vasylykiv O. High-temperature reactive spark plasma consolidation of TiB₂-NbC ceramic composites // *Ceramics International*, Vol. 41, No. 9, 2015. pp. 10828-10834.
- 238 Orru R., Licheri R., Locci A.M., Cincotti A., Cao G. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering // *Materials Science and Engineering R*, No. 63, 2009. pp. 127-287.
- 239 Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method // *J MATER SCI*, 2006. pp. 763-777.
- 240 Huntington H.B. *Diffusion in Solids*. New York: Academic Press, 1975. 306 pp.
- 241 Макара В.А., Стебленко Л.П., Плющай И.В., Курилюк А.Н., Калиниченко Д.В., Крит А.Н., Науменко С.Н. Влияние слабого магнитного поля на микропластичность кристаллов кремния // *Физика твердого тела*, Vol. 56, No. 8, 2014. pp. 1531-1538.
- 242 Rehman S.S., Ji W., Khan S.A., Fun Z., Zhang F. Microstructure and mechanical properties of B₄C densified by spark plasma sintering with Si as a sintering aid // *Ceramics International*, No. 41, 2015. pp. 1903-1906.
- 243 Musa C., Locci A.M., Licheri R., Orrù R., Cao G., et al. Spark plasma sintering of self-propagating high-temperature synthesized TiC_{0.7}/TiB₂ powders and detailed characterization of dense product // *Ceramics International*, No. 35, 2009. pp. 2587-2599.
- 244 Li B. Effect of ZrB₂ and SiC addition on TiB₂-based ceramic composites prepared by spark plasma sintering // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, No. 46, 2014. pp. 86-89.
- 245 Wang F.C., Zhang Z.H., Luo J., Huang C.C., Lee S.K. A novel rapid route for in situ synthesizing TiB-TiB₂ composites // *Composites Science and Technology*, No. 69, 2009. pp. 2682-2687.
- 246 Усиков А.И., Герасимов Д.Ю., Евдокимов А.А. Компактирование нанодисперсных порошков нитрида титана плазмодинамического синтеза методом искрового плазменного спекания // *Сборник докладов XVIII международной научно-практической конференции "Современные техника и технологии"*. Томск. 2012. pp. 321-322.
- 247 Gai L., Ziemnicka-Sylwester M. The TiB₂-based Fe-matrix composites fabricated using elemental powders in one step process by means of SHS combined with pseudo-HIP // *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, No. 45, 2014. pp. 141-146.
- 248 Xinghong Z., Chuncheng Z., Wei Q., Xiaodong H., Kvanin V.L. Self-propagating high temperature combustion synthesis of TiC/TiB₂ ceramic-matrix composites // *Composites Science and Technology*, No. 62, 2002. pp. 2037-2041.

- 249 Jie Y., Hui Z., Yongjie Y., Zhengren H., Xuejian L., Dongliang J. High toughness in pressureless densified ZrB₂-based composites co-doped with boron–titanium carbides // Scripta Materialia, No. 66, 2012. pp. 523–526.
- 250 Fracture Toughness of Brittle Materials // Applied Problems of Strength and Plasticity. 1981. No. 17. pp. 108 – 113.
- 251 Yoshida K., Tsukidate H., Murakami A., Miyata H. Influence of Pore Size on Fracture Strength of Porous Ceramics // Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, Vol. 2, No. 8, 2008. pp. 1060 – 1069.
- 252 Крукович М.Г. Расчет эвтектических концентраций и температуры в двух и многокомпонентных системах // МиТОМ, No. 10, 2005. pp. 9-17.

ДОДАТОК А

Список наукових праць, опублікованих за темою дисертації

1. Попов А.Ю., Казо И.Ф., Макара В.А., Чернобук С.В. Структурно-фазовые превращения в процессе синтеза композиционных материалов на основе карбидов и боридов титана и гафния с ультрадисперсными включениями углерода // Материаловедение. – 2007. - №7. – С. 54 – 56.
2. Попов А. Ю., Чернобук С. В., Макара В. А. Расчет энергии разрушения двухфазного композита матричной структуры // Деформация и разрушение материалов. – 2009. – №1. – С. 21 – 27.
3. Чернобук С. В., Попов А. Ю., Макара В. А. Кинетика структурообразования и эволюция микромеханических характеристик реакционно-прессованных материалов системы $TiB_2-SiC-C$ // Деформация и разрушение материалов. – 2009. – №11. – С. 15 – 18.
4. Попов А. Ю., Чернобук С. В., Мисник А. Ю., Маркив В. Я. Кинетика формирования тугоплавких соединений в системе $Ti-Al-B_2O_3$ // Материаловедение. – 2009. - №11. – С. 16 – 18.
5. Чернобук С.В., Попов А.Ю., Макара В.А. Structure and mechanical properties of reaction-sintered ceramic composite materials based on titanium and hafnium diborides // Journal of Superhard Materials. – 2009. – №2. – P. 22 – 25. <http://link.springer.com/article/10.3103/S106345760902004X>
6. Чернобук С. В., Попов А. Ю., Когутюк П. П., Макара В. А., Казо И. Ф. Закономерности бесконтактного высокотемпературного взаимодействия между TiC и W_4C // Материаловедение. – 2010. - №5. – С. 45 – 47.
7. І.М. Тоцький, І.Ф. Казо, О.Ю. Попов, В.А. Макара. Розподіл мікротвердості двофазних композитних систем // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка – Київ, 2010. – С. 297-302.
8. А. Ю. Попов, С. В. Чернобук, В. А. Макара, И. Н. Тоцкий. Влияние пор и низко модульных включений на трещиностойкость керамического материала // Деформация и разрушение материалов - 2011. - №4. – С. 36 – 39.
9. Попов, А. Ю.; Клепко, А. Ю.; Чернобук, С. В.; Макара, В. А.; Стадниченко, С. Н. Структура и механические характеристики композиционных материалов системы $Ti-B-Al-O$ // Материаловедение. - 2012. - № 6. - С. 20-23 . - ISSN 1684-579X
10. Попов О.Ю., Сівак О.А., Бобришев О.О. Клепко О.Ю. асп., Літовченко О. В. студ., Літовченко М. В. студ., Балюк Є.В. студ., Бородянський Є.А. студ., Федорчук О.Ю. студ., Осадчий С.В. студ. Кінетика фазоутворення та механічні характеристики реакційно пресованих матеріалів системи $Ti - B - Al$ // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка – Київ, 2012, № 14, 15. – С.
11. I.N. Totsky, A.Yu. Popov, V.A. Makara. Effect of 1.9-MeV electron irradiation on characteristics of reactively-pressed TiB_2-TiC ceramic composites //

- Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 2013. V. 16, N 4. P. 382-386 http://journal-spqeo.org.ua/n4_2013/v16n4-2013-p382-386.pdf
12. I.M. Totsky, V.V. Shynkarenko, O.Yu. Popov, V.A. Makara. Effect of neutron irradiation on non-equilibrium $\text{HfB}_2\text{-B}_4\text{C}$ composites // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 2013. V. 16, N 1. P. 162-165 (http://journal-spqeo.org.ua/n2_2013/v16n2-2013-p162-165.pdf)
13. А. Ю. Клепко, А. Ю. Попов. Кинетика уплотнения и структура реакционно-прессованной керамики системы $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Деформация и разрушение материалов - 2013. - №12. - С. 14 - 18. (http://www.nait.ru/journals/number.php?p_number_id=1811)
14. Попов О.Ю., Клепко О.Ю., Суляліна О.Д. Реакційний синтез композиційного матеріалу на основі TiB_2 // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія «Фізико-математичні науки» – Київ, 2013, № 4. – С. 269 – 274.
15. Попов О.Ю. Вплив поруватості на кінетику деградації міцності боридів внаслідок гелійового розпухання під дією нейтронного опромінення // Фізика і хімія твердого тіла – 2014, №1, том 15. – С. 198 – 202. http://www.pu.if.ua/inst/phys_che/start/pcss/vol15/!1501-30.pdf
16. А. А. Сивак, А. Ю. Попов, В. А. Макара. Структура и трещиностойкость композиционных материалов системы $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ // Деформация и разрушение материалов – 2014, №2. – С. 21 – 24.
17. О.Ю. Попов. Залежність механічних характеристик керамічних композиційних матеріалів від співвідношення між розмірами зерен різних фаз // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія «Фізико-математичні науки» – Київ, 2014, № 1. – С. 275 – 281.
18. Олексій Ю. Попов, Віктор С. Бойко, Павло О. Ліщук, Віктор В. Мельник, Микола С. Мельниченко, Олександр І. Прокопов, Володимир С. Федорець, Євгеній І. Ярмошук. Особливості формування тугоплавких фаз в процесі реакційного пресування порошкової суміші $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-C-Al}$ // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка, серія «Фізичні науки» – Київ, 2014, № 16-17 – С. 40 – 43.
19. О.Ю. Попов, О.О. Бобришев, О.Ю. Клепко, В.А. Макара. Структура та механічні характеристики реакційно-пресованих композитів системи Ti - B - Al // Фізика і хімія твердого тіла. – 2014. – т.15. – №2. – с. 395 – 400.
20. Сивак О.А., Чередник М.І., Тоцький І.М., Попов О.Ю., Макара В.А. Особливості утворення тугоплавких фаз в системі $\text{Al - Cr}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ // Фізика і хімія твердого тіла – т.15, №4 (2014) С. 780-783
21. А. Yu. Popov, А.А. Sivak, Н.Yu. Borodianska and I. L. Shabalin. High-toughness $\text{TiB}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ composite ceramics produced by the reactive hot-pressing with fusible components // Advances in Applied Ceramics – 2015, vol. 114, № 3, P. 178 – 182. <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/1743676114Y.0000000202>

22. Cherednyk M.I., Popov O.Yu., Chornobuk S.V., Totsky I.M., Semenko M.P., Boshko O.I., Tkachuk V.Ja., Slobodanyk Y.V., Naumenko S.M., Makara V.A. Modification of sintered iron properties with Y_2O_3 nanoparticles // Functional Materials, vol. 23, 2 (2016), p.249-254. <http://functmaterials.org.ua/contents/23-1/249>

23. М.І. Чередник, О.Ю. Попов, О.Ю. Кумуржі, А.В. Рутковський. Вплив оксиду ітрію на розподіл міжвузлових атомів у порошковому залізі // Journal Of Nano And Electronic Physics, Vol. 6, 16 (2016), 01003 (5pp), http://jnep.sumdu.edu.ua/download/numbers/2016/1/articles/jnep_2016_V8_01003.pdf

24. O. Popov and V. Vishnyakov. Fracture toughness in some hetero-modulus composite carbides: carbon inclusions and voids // Advances in Applied Ceramics – Vol. 116 (2017), 61 – 70.

<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/17436753.2016.1208470>

25. O. Popov, S. Chornobuk, V. Vishnyakov. Structure formation of TiB_2 - TiC - B_4C -C hetero-modulus ceramics via reaction hot pressing. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 64(2017), 106 – 112.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.01.012>

26. С.В. Чернобук, М.И. Чередник, А.Ю. Попов. Структура и механические свойства гафния легированного оксидом иттрия // Журнал нано- та електронної фізики, Том 9, №1 (2017), 5с. DOI: 10.21272/jnep.9(1).01031

http://jnep.sumdu.edu.ua/en/component/content/full_article/2159

Основні тези наукових доповідей

1. Чернобук С.В. , Попов А.Ю., Когутюк П.П., Макара В.А., Казо И.Ф. Закономерности бесконтактного высокотемпературного взаимодействия между TiC и B_4C // Тези доповідей V міжнародної конференції “Фазовые превращения и прочность кристаллов”, Черногловка, 2008.- С. 122.

2. Попов А.Ю., Чернобук С.В. , Мисник А.Ю., Маркив В.Я. Кинетика формирования тугоплавких соединений в системе $Ti-Al-B_2O_3$ // Тези доповідей V міжнародної конференції “Фазовые превращения и прочность кристаллов”, Черногловка, 2008.- С. 123

3. Попов А.Ю., Клепко А.Ю., Чернобук С.В. Структура и механические характеристики композиционных материалов системы $Ti - Al - B_2O_3$ // Тези доповідей VI міжнародної конференції “Фазовые превращения и прочность кристаллов”, Черногловка, 2010.- С. 192-193.

4. Попов А.Ю., Бобрышев А.А., Клепко А.Ю., Формирование структуры металлокерамических композитов системы $Ti - B - Al$ в процессе реакционного горячего прессования // Тези доповідей VII міжнародної конференції “Фазовые превращения и прочность кристаллов”, Черногловка, 2012.- С. 153-154.

5. Попов А.Ю., Клепко А.Ю., Макара В.А. Влияние условий синтеза на кинетику формирования структуры реакционнопрессованных металлокерамических композитов системы $Ti - B - Al - O$ // Тези доповідей

VII міжнародної конференції “Фазовые превращения и прочность кристаллов”, Чорноголовка, 2012.- С. 155.

6. O. Yu. Popov. Structure formation and mechanical characteristics of TiB_2 -TiC-C and TiB_2 - B_4C -C hetero-modulus ceramics produced by reactive hot pressing // scientific works of the International conference on Sintering 2014. – Dresden, 2014. – P.78 – 80.

7. V.M. Vishnyakov, B.D. Beake, S.V. Chornobuk, O.Ju. Popov. Crack Resistance in Ceramics – From Thin Films to Bulk Materials // 58th Annual Technical Conference Proceedings, Santa Clara, CA April 25–30, 2015, P. 1 – 9.

Відомості про апробацію результатів дисертації

Матеріали дисертаційної роботи доповідались на одинадцяти міжнародних конференціях:

1. IV International Young Scientific Conference, Optics and High Technology Material Science, SPO 2005 - Київ, 2005, стендова доповідь;

2. IV міжнародній конференції «Фазовые превращения и прочность кристаллов», Чорноголовка, 2006, стендова доповідь;

3. V міжнародній конференції “Фазовые превращения и прочность кристаллов”, Чорноголовка, 2008, стендова доповідь;

4. VI міжнародній конференції “Фазовые превращения и прочность кристаллов”, Чорноголовка, 2010, стендова доповідь;

5. VII міжнародній конференції “Фазовые превращения и прочность кристаллов”, Чорноголовка, 2012, стендова доповідь;

6. Міжнародній конференції «Украина – Россия – Сколково. Единое инновационное пространство», Київ, 2013, стендова доповідь;

7. International conference «Sintering 2014», Dresden, 2014, усна ключова доповідь;

8. VIII International Young Scientists Conference, Optics & High Technology Material Science SPO 2014, Київ, 2014, стендова доповідь;

9. Конференції молодих вчених з фізики напівпровідників, Лашкарьовські читання, Київ, 2015, стендова доповідь;

10. International conference NANO 2016, Львів, 2016, усна доповідь;

11. European Commission funded International Workshop “Materials resistant to extreme conditions for future energy systems” Київ, Липень 2017, стендова доповідь.