

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Хасанов Алексей Олегович

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИИ
СПАРК-ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ,
КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МИКРО- И НАНОПОРОШКОВ В₄С

Специальность 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
д.ф.-м.н. Двилис Э.С.

Томск 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА БОРА	13
1.1 Карбид бора – перспективный конструкционный материал	13
1.2 Способы консолидации керамических материалов на основе B_4C	26
1.2.1 Метод реакционного спекания	28
1.2.2 Метод жидкофазного спекания	30
1.2.3 Метод горячего прессования	34
1.2.4 Метод спарк-плазменного спекания	35
1.3 Постановка цели и задач исследований.....	41
2 ИССЛЕДУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНОВ.....	44
2.1 Распределение частиц по размерам.....	47
2.2 Удельная поверхность	48
2.3 Рентгенофазовый анализ	49
2.4 Определение морфологии и элементного состава.....	51
2.5 Спекание керамических образцов из исследуемых порошков.....	52
2.6 Определение физико-механических характеристик керамических образцов.....	56
2.7 Характеризация порошка карбида бора М5-П.....	59
2.8 Характеризация порошка карбида бора Уралинвест (М1)	64
2.9 Характеризация нанопорошка карбида бора производства Plasmachem ..	68
2.10 Характеризация порошковой смеси на основе карбида бора М5-П и диспергированного М5-П.....	69
2.11 Характеризация порошковых смесей карбида бора из М1 и НП-Р1.....	75
2.12 Характеризация порошковых смесей из низкокачественного и отходного промышленного сырья ПИХТ	82
2.13 Характеризация композиционной порошковой смеси $AMg6-B_4C-W$	90
2.14 Выводы по главе.....	95

3 ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИКИ V_4C С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА СПС.....	98
3.1 Спекание керамики V_4C методом СПС из исследуемых порошковых составов	98
3.1.1 Керамические образцы из порошка М5-П.....	99
3.1.2 Керамические образцы из порошковой смеси М5-П _{mix}	110
3.1.3 Керамические образцы V_4C из порошковых смесей М1 и НП-Pl: V_4C -1%НП, V_4C -5%НП, V_4C -10%НП	115
3.1.4 Керамические образцы на основе низкокачественного и отходного сырья ПИХТ.....	122
3.1.4.1 Моделирование оптимальной упаковки частиц порошков ПИХТ.....	122
3.1.4.2 Спарк-плазменное спекание порошков ПИХТ-1(1), ПИХТ-2(2), ПИХТ-3(3), ПИХТ-4(2)	130
3.1.5 Композиционная металлокерамика АМГ- V_4C -W	132
3.1.5.1 Оптимизация упаковки компонентов смеси порошков композита.....	133
3.1.5.2 Исследование процессов консолидации композитного материала	136
3.2 Механизмы релаксации остаточных напряжения в керамике V_4C , изготовленной методом СПС.....	144
3.3 Моделирование, конструирование и апробация коллекторных пресс-форм для изготовления нецилиндрических изделий методом СПС.....	156
3.4 Выводы по главе.....	163
4 ЗАКЛЮЧЕНИЕ	168
5 СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	173
6 СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	175
Приложение 1	194

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы.

Карбид бора – легкий, тугоплавкий, высокотвердый, химически инертный материал, обладающий также полупроводниковыми свойствами. Благодаря такому комплексу уникальных свойств, карбид бора востребован в высокотехнологичных отраслях промышленности: атомная энергетика (поглотитель нейтронов), машиностроение (компонент износостойких наплавочных смесей, тугоплавких материалов; абразивно-устойчивые сопла и резцы; шлифующий и абразивный материал и др.), электроника (полупроводник р-типа), оборонные отрасли (элементы бронезащиты).

Активное изучение карбида бора в мире ведется с 40х годов XX века [1], в СССР - с 1950-х годов [2; 3; 4]. Распространенным методом изготовления изделий из поликристаллического карбида бора является горячее прессование [5], которое реализуется в специальных сложных установках в вакууме, при высоких температурах и давлении подпрессовки (которое лимитируется пределом прочности графитовых пресс-форм при температурах спекания). Однако этот метод не позволяет спекать наноструктурную керамику, так как реализуется при высоких температурах (около 2000 °С) в течение длительного времени (часы), что приводит к существенному росту зёрен (более 10 микрон) и не позволяет реализовать потенциал субмикронного состояния зёрновой структуры для достижения высоких эксплуатационных свойств керамики.

В последнее десятилетие активно развивается метод спарк-плазменного спекания (СПС) порошковых материалов (спекание в плазме искрового разряда) с высокой кинетикой процесса консолидации, что позволяет ограничить рост зерен и получать высокоплотные наноструктурные керамические материалы, если в качестве исходных применяются нанодисперсные порошки (НП) [6; 7; 8; 9]. Этот метод перспективен и для консолидации наноструктурной керамики из карбида бора [10], которая приобретает комплекс более высоких физико-механических свойств, чем крупнозернистая керамика (микротвердость совместно с трещино-

стойкостью, прочностью). Поэтому в настоящее время исследования и разработки керамики и композитов на основе нанопорошков B_4C являются актуальными [11; 12].

Только за последнее десятилетие опубликовано более 2000 работ по исследованиям карбида бора, в том числе с применением метода СПС – 904 (по данным базы данных Science Direct на сентябрь 2015 г.) [13]. Среди них достаточно много работ по СПС крупнодисперсных (микронных) порошков B_4C (например, [14; 15; 16]), но не встречаются работы по исследованию спекания нанопорошков или влияния добавок нанодисперсных фракций B_4C к микронным фракциям порошка-основы.

В Томском политехническом университете были разработаны теоретические основы интенсификации формирования структуры керамических материалов с применением нанодисперсных добавок для оксидных и силикатных материалов [17; 18]. Подобные подходы также используются в [19] и в других странах [20]. Нанодисперсные добавки даже в небольших количествах эффективно активируют процессы консолидации, способствуют формированию более совершенной микроструктуры, и в конечном итоге повышают свойства керамики. Кроме того, применение таких добавок делает технологию более экономичной, так как снижается потребление дорогостоящих нанодисперсных порошков [21]. Использование ряда недавно разработанных и успешно опробованных на оксидных материалах рациональных методов прессования [22] в сочетании с СПС также представляется перспективным путём реализации потенциала уникальных свойств карбида бора и требует развития в технологии керамических изделий различного назначения. К таковым относятся метод рациональной оптимизации содержания фракций различных порошков в смеси по критерию плотности упаковки и деформации, а также коллекторный способ прессования. Перечисленные подходы рассматриваются нами как наиболее перспективные для создания керамики из карбида бора с сочетанием повышенных физико-механических свойств (твердость, трещиностойкость, прочность).

В этой связи весьма **актуальными являются** исследования и разработки в области технологии изготовления конкурентоспособных изделий из микро- и нанодисперсных порошков B_4C методом СПС в сочетании с рациональными методами и приёмами прессования. Указанные выше подходы к разработке керамики и композитов из карбида бора отражают **достигнутый уровень и степень разработанности** проблемы.

Таким образом, в качестве **объекта исследования** выбраны: порошки карбида бора, порошковые смеси на его основе с различным содержанием добавки наноразмерной фракции, содержащий карбид бора композитный порошковый состав, а также консолидированные на их основе материалы.

Предметом исследования и разработки является технология консолидации спарк-плазменным спеканием в сочетании с различными рациональными приёмами прессования микро- и нанопорошков B_4C для производства керамики и композитов с заданной микроструктурой и свойствами.

Исследования были выполнены в рамках проекта RFMEFI57614X0010 «Разработка технологии наноструктурированной керамики на основе карбида бора» ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы»; проекта «Создание промышленного производства изделий из функциональной и конструкционной нанокерамики для высокотехнологичных отраслей» по постановлению Правительства РФ №218; проекта «У.М.Н.И.К.» 2009-2011 гг.; проекта «Материалы для экстремальных условий» ВИУ_ИФВТ_85_2014 и была поддержана стипендией Президента России в 2013-2015 гг.

Целью работы являлось установление закономерностей процессов консолидации керамики и композитов из карбида бора методом спарк-плазменного спекания и разработка оптимальных технологических приёмов и режимов их изготовления для достижения высоких физико-механических свойств.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Определение существенных для разрабатываемой технологии особенностей фазового состава, дисперсности, морфологии микро- и нано- дисперсных порошков B_4C различных производителей.

2. Модельное и экспериментальное определение влияния добавок субмикронных и наноразмерных фракций порошков B_4C на свойства консолидированной керамики и композитов.

3. Моделирование и экспериментальное исследование процессов поверхностного разрушения керамики из карбида бора при локальном нагружении.

4. Количественная оценка влияния различных режимов СПС при консолидации порошков B_4C на физико-механические характеристики спеченной керамики; экспериментальная оптимизация составов порошковых смесей, режимов СПС.

5. Аналитическое описание процесса СПС-консолидации металломатричного композита, содержащего порошок карбида бора, в условиях произвольно заданного изменения режимов СПС (давления и температуры).

6. Разработка и оценка перспектив технологии совместного использования метода СПС-консолидации и коллекторного способа прессования для изготовления изделий заданной формы из порошков B_4C .

Научная новизна работы заключается в следующем.

1. Установлены закономерности влияния введения субмикронных и нанодисперсных добавок в количестве до 10 мас.% в порошок-основу на служебные характеристики керамики, полученной методом СПС.

2. Показано, что разрушение поверхности керамики из стандартного порошка B_4C с добавкой субмикронного порошка B_4C при статическом локальном нагружении в процессе индентирования происходит с временной задержкой: вблизи отпечатка индентора наблюдается образование областей откольного разрушения в виде “лепестков” через 20 с после снятия нагрузки.

3. Впервые установлены закономерности релаксации напряжений при локальном нагружении керамики B_4C , когда разрушение керамики при индентировании начинается с образования области сдвиговых напряжений, а при снятии

сжимающей нагрузки эта область трансформируется в область растягивающих напряжений, что приводит к разрушению типа отрыва и к образованию макродефектов в виде «лепестков»; конкретный характер областей разрушения зависит от плотности керамики, определяемой режимами её изготовления методом СПС.

4. Применительно к СПС развиты теоретические положения процессов уплотнения порошковых материалов, в частности, представлено корректное аналитическое описание процесса СПС-консолидации металломатричного композитного материала, содержащего порошок карбида бора, в условиях немонотонного изменения параметров воздействия (давления и температуры).

Практическая значимость работы.

1. Для промышленного производства бронезащитных плиток V_4C методом СПС рекомендован состав из микронного порошка с добавкой 5 мас.% нанопорошка V_4C , из которого спекается керамика с плотностью 100% и наибольшими значениями трещиностойкости ($6,0 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$), микротвердости (38,1 ГПа). Оптимальными режимами СПС являются $1950^\circ\text{C}/30 \text{ МПа}/10 \text{ мин.}$ (Акт ХК ОАО «НЭВЗ-Союз»).

2. Для стандартного порошка V_4C оптимальной является добавка 10 мас.% субмикронного порошка V_4C , обеспечивающая комплекс наибольших физико-механических свойств: плотность 98,3%; трещиностойкость $9,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$; микротвердость 42,2 ГПа при оптимальных режимах СПС $1950^\circ\text{C}/90 \text{ МПа}/10 \text{ мин.}$

3. Разработанные технология совместного использования метода СПС-консолидации и коллекторного способа прессования для производства изделий нецилиндрической геометрии (параллелепипедов, 6-гранных призм), которая обеспечивает спекание 100%-плотных изделий из смеси микронного порошка V_4C с добавкой 5% нанопорошка V_4C .

4. Установленные оптимальные режимы СПС для спекания алюмоматричного композита ($490^\circ\text{C} / 39 \text{ МПа} / 10 \text{ мин.}$) обеспечивают формирование 100%-плотного композита с наибольшими значениями микротвердости (4,2 ГПа) и упругого модуля (98,62 ГПа), что позволяет рекомендовать эти режимы для из-

готовления легкого и механически прочного радиационно-защитного композита заданного состава.

5. По критерию плотности упаковки и деформации различных фракций порошков смеси оптимизирован состав металломатричного композита $AMg6/B_4C/W$ (74% $AMg6$ +6% B_4C +20% W), обеспечивающий без спекания наиболее плотную упаковку компонентов с координационным числом >4 и плотностью 67% в непрерывной матрице сплава. Экспериментальной верификацией установлено, что такой оптимальный состав композита после обычного статического прессования (800 МПа) без спекания достигает плотности 91,6%, а после прессования под ультразвуковым воздействием – плотности 95,1%.

Теоретическая значимость работы заключается в следующем.

1. Предложенное к использованию безразмерное уравнение логарифмического типа, включающее компоненты учёта компрессионной и термической составляющих воздействия с постоянными коэффициентами, с высокой достоверностью описывает СПС-процесс уплотнения материалов при повышении давления и нагреве, позволяет прогнозировать поведение материала при изменении условий консолидации и проводить оперативную оптимизацию режимов СПС.

2. Модельная оптимизация содержания добавок субмикронных и нанопорошков и схем их прессования, обеспечение максимальной равномерности распределения свойств по объёму прессуемого материала на протяжении всего процесса СПС-консолидации (от минимальной плотности до беспористого состояния) являются обязательными условиями достижения высоких физико-механических характеристик керамики на основе карбида бора.

Методология диссертационного исследования включала:

1. анализ гранулометрического, фазового, элементного состава, морфологии исследуемых порошков (коммерческие порошки B_4C производства Донецкого завода химреактивов, ЗАО НПФ Уралинвест, ООО «ПИХТ», ООО «ОКБ БОР», Plasmachem GmbH, а также порошковые смеси на их основе с различным содержанием добавок субмикронных и нано-фракций B_4C ; алюмо-матричный композитный порошковый состав $AMg6-B_4C-W$);

2. анализ процессов консолидации исследуемых порошков методом СПС;
3. компьютерное моделирование и экспериментальную верификацию структур упаковки частиц порошковых смесей, процессов их спекания методом СПС, процессов разрушения поверхности керамики В₄С при локальном статическом нагружении индентированием;
4. оптимизацию составов смесей из исследуемых порошков и режимов СПС для достижения комплекса наибольших физико-механических свойств (плотность, микротвердость совместно с трещиностойкостью, прочностью);
5. конструирование и апробация коллекторных пресс-формы для изготовления методом СПС изделий из В₄С нецилиндрической геометрии (параллелепипедов, 6-гранных призм);
6. анализ полученных данных.

В диссертационном исследовании использовался **комплекс современных методов** анализа структуры, морфологии порошковых материалов, физико-механических свойств, фазового и элементного состава: сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным элементным микроанализом; лазерный дифракционный анализ; БЭТ-анализ; рентгенофазовый анализ; нано- и микроиндентирование методом Виккерса; метод 3-точечного изгиба. Для компьютерного моделирования использовались: метод конечно-элементного моделирования распределения напряжений в зоне деформации; метод дискретно-элементного моделирования упаковки частиц полидисперсных порошков; метод наименьших квадратов на основе численной конечно-разностной обработки экспериментальных данных уплотнения порошкового материала для моделирования и аналитического описания процесса СПС консолидации. Спарк-плазменное спекание образцов проводилось на компьютеризованной установке с регистрацией и обработкой дилатометрических данных.

Достоверность результатов, представленных в диссертации, обусловлена применением комплекса современных методов экспериментальных и модельных исследований, привлечением общепринятых положений теории прессования, а также их непротиворечивого развития применительно к описанию исследуемых

СПС-процессов консолидации порошков, обработкой статистически представительных наборов экспериментальных данных измеренных свойств исследуемых материалов. Все приборы и оборудование, использованные в исследованиях, были калиброваны.

Личный вклад автора заключается в следующем: выполнены исследования по оптимизации гранулометрического состава и режимов СПС исследуемых материалов; проведены обработка и анализ экспериментальных результатов по характеристике исследуемых порошков, микроструктуры и физико-механических свойств спеченных из них керамики и композитов, по закономерностям процессов спарк-плазменного спекания карбида бора; сконструированы и апробированы конструкции коллекторных пресс-форм для изготовления методом СПС изделий нецилиндрической геометрии, сделаны выводы, обобщающие полученные результаты.

Положения, выносимые на защиту:

1. Для изготовления высокоплотной керамики на основе карбида бора методом СПС, кроме оптимизации технологических режимов (температуры, давления, скорости и продолжительности процесса), требуется применение методов оптимизации количественного содержания добавок субмикронных и нанопорошков, а также применение рациональных схем их прессования.

2. СПС-процесс уплотнения материалов при нагреве и повышении давления с высокой достоверностью описывается безразмерным уравнением логарифмического типа, состоящим из компонент учёта компрессионной и термической составляющих воздействия на материал с постоянными коэффициентами.

3. СПС-консолидация с применением коллекторной схемы прессования обеспечивает достижение наибольших физико-механических характеристик керамики на основе карбида бора.

Апробация результатов диссертационного исследования проведена на 21 конференции различного уровня. Это 11 Всероссийских конференций (Современные техника и технологии-2007, Томск; Современные керамические материалы и их применение-2011, 2012, Новосибирск; Перспективы развития фундаменталь-

ных наук-2011, 2012, 2013, 2014, Томск; Байкальский материаловедческий форум-2012, 2015, Улан-Удэ; V Всероссийская конференция по наноматериалам-2013, Звенигород; Школа-семинар «Современное материаловедение», 2014, Томск); 6 международных (Nanotechnology, energy, plasma, lasers - NEPL-2011, Йена; КерамСиб-2011, 2012, Новосибирск, Москва; German-Russian Forum Nanotechnology-2010, 2013, Томск; Средства индивидуальной бронезащиты-2013, Москва), 4 зарубежных (10th Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications CMCEE-2012, Дрезден; 14th Conferences of the European Ceramic Society-2015, Толедо; Sintering-2014, Дрезден; Japan-Russia Workshop and 19th SPS Forum, 2014, Сендай).

1 СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА БОРА

1.1 Карбид бора – перспективный конструкционный материал

Карбид бора – соединение элементов бора и углерода. Периоды кристаллической решетки карбида бора зависят и от содержания в нем свободного углерода, а также и от способа его получения. Так, при одном и том же содержании углерода периоды решетки карбида бора, полученного методом магниетермии [23], больше, чем карбида бора, полученного углетермическим методом [24]. Карбид бора обладает исключительно высокой химической стойкостью в различных агрессивных средах, однако в химическом машиностроении практически не применяется из-за технологических трудностей получения из него изделий больших размеров и сложной формы. Кроме того, карбид бора является фазой переменного состава и его свойства зависят от соотношения компонентов. Бор образует два карбида с точно известной структурой: B_4C и $B_{13}C_2$. Состав карбида бора $B_{13}C_2$ следует рассматривать как стехиометрический, он обладает самой высокой точкой плавления [4; 25].

Разрыв прочных химических связей в кристаллах, происходящих при плавлении, требует больших энергетических затрат, поэтому эти соединения имеют высокие температуры плавления (см. табл. 1.1).

Таблица 1.1 – Основные свойства карбида бора

Фаза	Структура (сингония)	$T_{пл}$, °C	E , ГПа	H_v , ГПа	$\sigma_m \cdot 10^{-6} \cdot ^\circ C^{-1}$	ρ , г/см ³
B_4C	Ромбоэдрическая	2450	480	49,6	5,7	2,52

Примечание: E – модуль упругости, H_v – микротвердость, σ_m – линейный коэффициент термического расширения, ρ – удельный вес.

Наиболее распространенные варианты диаграммы состояния системы В-С с широкой областью гомогенности твердофазной модификации B_4C (см. рис. 1.1 а) и с узкой областью гомогенности (рис. 1.1 б) $B_{13}C_{2\pm x}$ с расширением при высоких температурах [26].

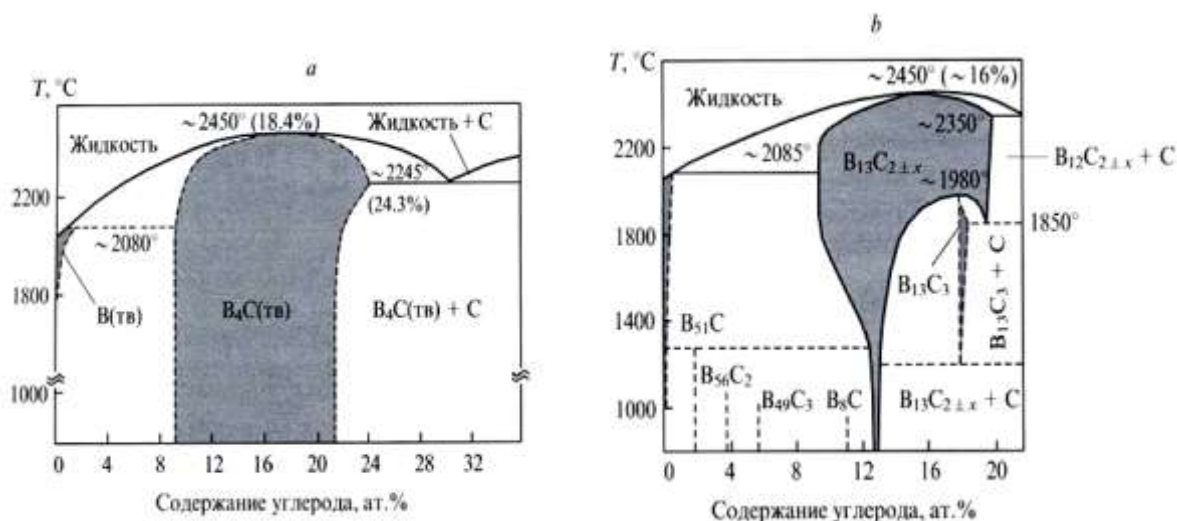


Рисунок 1.1 – диаграммы состояния системы В-С с широкой областью гомогенности B_4C (а) и с узкой областью гомогенности (б) $B_{13}C_{2\pm x}$

К настоящему времени накоплено достаточно достоверных сведений о структуре, электронном строении, физико-химических и физико-механических свойствах карбида бора и композитов на его основе (хотя природа концентрационных изменений в композитных структурах, расхождения результатов изучения свойств и другие факты остаются предметом обсуждения). Этот массив информации относится преимущественно к микроструктурным образцам; наноструктуры рассматриваются эпизодически.

Наноструктурный подход, который хорошо себя проявил при создании многих новых материалов, применительно к карбиду бора еще не принес ощутимых результатов. Тщательное изучение роли размерных эффектов и особенностей поверхностей раздела в формировании физико-химических и физико-механических свойств микро- и нанокомпозитов на основе карбида бора будет способствовать не только углублению фундаментальных знаний, но и расширению применения карбида бора как в традиционных сферах (шлифовальная обработка, детали узлов трения, атомная техника и бронезащита), так и в сравнительно новых областях (высокотемпературные термоэлектрические устройства, приборы для медицины и др.). В случае материалов, используемых в атомной и космической технике, использование карбида бора в нанокристаллическом состоянии будет способствовать снижению отрицательного влияния на эти материалы радиа-

ционного облучения — уменьшению их распухания и радиационного охрупчивания.

Представляет интерес рассмотреть, как варьирование структурных параметров и переход от обычных крупнокристаллических материалов к микро- и нанокристаллическим сказываются на изменении их физико-химических и механических свойств, а также на эксплуатационных характеристиках [26].

Изделия из конструкционной керамики используются для создания ударостойких преград, способных выдерживать такие интенсивные динамические нагрузки, как поражающее воздействие стрелкового оружия (бронежилеты и бронеэлементы транспортных средств высших классов баллистической защиты). В последние годы в России и за рубежом проводятся интенсивные работы в области создания противопульной бронезащиты на основе керамических материалов - карбида бора и кремния, а также оксида алюминия [27; 28]. Используемый в ударостойких преградах твердый, прочный и легкий материал при разрушении поглощает значительную долю кинетической энергии пули, остающуюся после пластической деформации и разогрева проникающего стального сердечника [29], поскольку при динамичном механическом взаимодействии пули с керамической пластиной большая часть кинетической энергии тратится на разрыв химической связи материала пластины. Благодаря меньшему весу керамические броневые элементы могут применяться в средствах индивидуальной защиты и защиты транспортных средств, где есть ограничения по весу и одновременно требуется высокая пулестойкость. Наиболее предпочтительным в этом отношении материалом является карбид бора, сочетающий высокую микротвердость (5000 кгс/мм^2) с низким удельным весом ($2,52 \text{ г/см}^3$).

По своей природе керамические материалы являются хрупкими. Однако при высокой скорости нагружения, например, в случае взрывного удара, когда эта скорость превышает скорость движения дислокаций в металле, пластические свойства металлов не будут играть существенной роли и металл будет таким же хрупким, как и керамика. По мнению ряда исследователей, в этом конкретном случае керамика оказывается существенно прочнее металла [30].

Именно поэтому, разработка базовых технологий изготовления броневых конструкций на основе карбида бора является одним из основных направлений совершенствования средств индивидуальной и коллективной бронезащиты, позволяющих существенно повысить уровень защитных и эксплуатационных свойств перспективных изделий при снижении массы броневых блоков от 30 до 60% в сравнении с аналогичными конструкциями броневой стали. На рисунке 1.2 представлены броневые блоки, обеспечивающих защиту от пуль винтовки СВД 7,62мм патрон 7-БЗ-3 с пулей Б-32 (по результатам испытания образцов конструкций ЗАО «Кираса») [31].

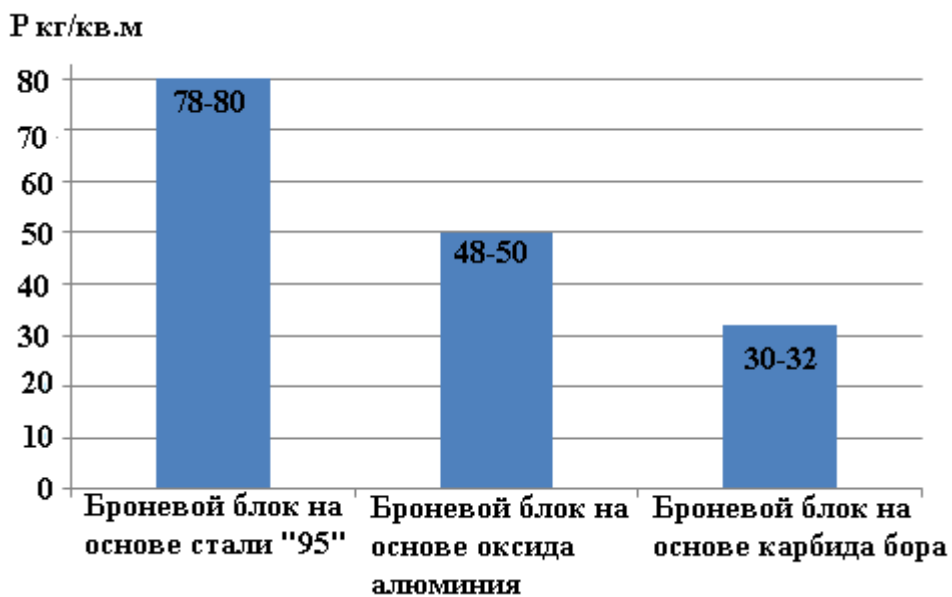


Рисунок 1.2 – Сравнительная оценка поверхностной плотности броневых блоков

Эффективная защита от высокоэнергетических средств поражения с высокой проникающей способностью - бронебойных винтовочных пуль с термоупрочненными сердечниками (ТУС) (6 и 6а классы защитных структур по ГОСТ Р 50744-95) немислима без использования в качестве элемента защитной структуры керамики - высокотвердого, но очень хрупкого материала.

Спеченные керамики характеризуются небольшой пористостью, ухудшающей ее механические свойства. Малопористое состояние керамических изделий с высоким уровнем механических свойств может быть достигнуто путем горячего прессования исходных порошков при высокой температуре. Например, с помощью

горячего прессования при 2200 °С получают керамику на основе карбида бора В₄С.

Структурно керамика состоит из кристаллической фазы, аморфной фазы (для ряда материалов) и пор. Свойства этих фаз, а также пористость определяют механические свойства керамических бронезащитных элементов. Чем меньше размеры кристаллических частиц, чем меньше в керамике содержится аморфной фазы, и чем меньше пористость, тем выше прочность и твердость керамики [32].

Критерием выбора материала ударостойких преград является вес бронезащитного элемента, технологичность и себестоимость его производства. «Несмотря на превышение плотности оксидной керамики над плотностью карбида бора, что сказывается на весе бронезащитного элемента, все же она для многих мировых производителей этой специализированной продукции остается привлекательной в коммерческом плане» [29]. Технология изготовления оксидных керамик свободным спеканием проще и дешевле, чем технология изготовления карбида бора методом горячего прессования в пресс-формах из высокоплотного графита, доля стоимости которых в себестоимости изделия может достигать 70%, либо методом газостатического спекания в дорогостоящих газостатах.

Основные физико-механические характеристики керамических материалов и сталей, наиболее часто применяемых в многослойных защитных структурах индивидуальной бронезащиты (СИБ), приведены в таблице 1.2 [27]. В этой же таблице для сравнения приведены те же данные для сталей, из которых изготавливают сердечники стальных пуль (сталь 10), термоупрочнённый сердечник (ТУС: сталь У12) и среднеуглеродистой среднелегированной стали 45Х. В отличие от стали, керамика имеет в 2–3 раза меньшую плотность и, в среднем, в 2 раза больший модуль упругости, что приводит к высоким значениям скорости распространения продольных упругих волн 10–12 км/с.

Таблица 1.2 – Физико-механические характеристики керамик и сталей, применяемых в средствах индивидуальной бронезащиты

Материал	Плотность ρ , г/см ³	Модуль упругости E , ГПа	Начальная твердость керамики, твердость стали	Коэффициент Пуассона μ	Продольная скорость звука c_k , км/с	Трещиностойкость K_{Ic} , МН·м ^{-3/2}	Удельная работа разрушения, Дж/м ²	Предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$, МПа
Корунд Al_2O_3	3,9	407	HV 18,0 (HRA 90)	0,22	10,4	3,5 ±0,3	180... 500	220 ±20
Карбид бора B_4C	2,4... 2,48 (max 2,52)	475	До HV 28 (HRA 96)	0,2	12,4	4,0 ±0,3	260	350 ±20
Карбид кремния SiC	3,0	350±2 0	HV 20 (HRA93)	0,17	10,5	3,2 ±0,3	240	440 ±20
Сталь 10	7,86	206	до HB 143	0,3	~6	—	235 ·10 ⁴	400 ГПа
Сталь У12	7,83	207	до HRC 68	0,3	5,4	18	200·10 ³	до 1600
Сталь 45X	7,82	206	до HB 500	0,3	5	120	550 ·10 ³	до 1500

Обращает на себя внимание чрезвычайно высокая твердость керамик в сочетании с низкой ударной вязкостью. Именно высокая твердость керамик определяет защищающую способность керамической брони.

Микромеханизмы деформирования и разрушения керамики имеют ряд существенных особенностей. В отличие от металлов в оксидах, карбидах, нитридах и других соединениях, являющихся основой керамических материалов, высока энергия образования носителей пластической деформации - дислокаций. По этой причине подобные материалы под действием сдвиговых напряжений растрескиваются практически без пластической деформации. Реологически керамики относятся к группе упруго-хрупких материалов и их большие сдвиговые деформации сопровождаются увеличением объема в результате растрескивания материала и разворота образовавшихся фрагментов. Прочность хрупких материалов на сжатие существенно (в 5... 10 раз) превосходит прочность на растяжение. Это обусловле-

но тем, что сжимающие усилия, в отличие от растягивающих, могут передаваться через существующие трещины, не приводя к их дальнейшему распространению. При одноосном сжатии растрескивание (повреждение) керамических образцов начинается при напряжениях порядка $1/3$ – $2/3$ предела упругости. Образуются отдельные внутренние микротрещины, которые на начальном этапе деформирования не объединены и не вызывают разрушения тела в целом. Растрескивание сопровождается небольшим (менее 1%) увеличением объема. При дальнейшем увеличении сдвиговых напряжений происходит рост и слияние трещин, материал разрушается. С ростом давления пороговые напряжения разрушения увеличиваются, поэтому становится возможной пластическая деформация керамики без разрушения. В области разрушенных состояний сопротивление сдвигу возрастает пропорционально действующему давлению. Чем больше твердость, модуль упругости и прочность керамики, тем более эффективно происходит разрушение пули.

«Роль ударной вязкости (вязкости разрушения), характеризуемой, например, коэффициентом трещиностойкости K_{Ic} , состоит в том, что увеличение K_{Ic} способствует локализации разрушения керамического слоя в области воздействия пули, а, следовательно, увеличивает возможность защитной структуры выдерживать попадание нескольких пуль, что важно практически. При увеличении K_{Ic} увеличиваются также размеры фрагментов в области разрушения, что способствует увеличению остаточной прочности разрушенной керамики и более эффективному торможению пули» [33].

«Как следует из полученной зависимости, характерный размер образующихся фрагментов оказывается пропорциональным квадрату трещиностойкости и обратно пропорционален квадрату предела упругости керамики. Поэтому изменение коэффициента трещиностойкости керамики должно заметным образом сказываться на ее эффективности. Таким образом, роль керамического слоя многослойной преграды сводится к разрушению головной части пули, увеличению площади воздействия на последующие слои преграды и поглощению части кинетической энергии остатков пули в процессе ее торможения в уже разрушенной керамике» [33].

Высокотвердые керамики используются в условиях, сопряженных с интенсивными ударными воздействиями, в связи с чем необходимо знать их прочностные свойства при ударных нагрузках с параметрами, сравнимыми с ожидаемыми в реальных ситуациях. На практике применяются керамические материалы, изготавливаемые по различным технологиям и отличающиеся, с одной стороны, плотностью, размером зерна, составом и твердостью, а с другой — стоимостью и возможностью массового изготовления. Для оптимального выбора материала и совершенствования технологии изготовления высокотвердых керамик важно иметь возможность сопоставления не только их интегральных служебных характеристик, таких, как, например, предел пробития, но и первичных механических свойств, в частности динамических пределов упругости и прочности. Помимо прочего, эти характеристики необходимы для калибровки моделей и определяющих соотношений, используемых в расчетах высокоскоростных соударений. Пример такого использования результатов измерений динамической прочности керамики карбида бора можно найти в работе [33].

Поскольку материалы в конструкциях рассматриваемого типа находятся в экстремальных условиях локального динамического нагружения, для количественной оценки надежности ударостойкой преграды необходимо разработать модель деформирования применяемых материалов и знать их физико-механические свойства [34]. Эффективным вариантом физического моделирования процессов локального хрупкого разрушения керамики при точечном нагружении представляется поверхностное индентирование с последующим изучением характера возникающих откольных зон. Эффективность такого варианта определяется относительной простотой компьютерного моделирования этого процесса с привлечением метода конечных элементов и последующим сравнительным рассмотрением изолиний напряжений в модели и возникающих при индентировании трещин. Такой приём позволяет сопоставить конкретное сочетание действующих напряжений сдвига и растяжения типу локальных разрушений, раскрыть закономерности их возникновения.

Обладающий высокой стойкостью против истирания карбид бора, применяются для изготовления шлифовальных и разрезных кругов, режущих элементов буровых коронок, пескоструйных сопел, различных калибров, матриц для протяжки абразивных стержней, фильер, нитепроводителей в текстильной промышленности, в безударных парах трения. Перспективно использование карбида бора в качестве правящего инструмента взамен алмазных или алмазно-металлических карандашей.

Подшипники и другие детали из карбида бора работают в условиях высоких температур и механических нагрузок инденторов для измерения твердости до 1850 °С. Инденторы из сплава на основе B_4C с добавкой титана позволяют измерять твердость тугоплавких и твердых материалов в интервале температур 300-2000 °С. Этот же сплав перспективен для изготовления наконечников мерительного инструмента, выглаживателей поверхности, лезвийного инструмента.

Благодаря высокой химической стойкости в сочетании с высокой твердостью и износостойкостью B_4C находит применение в качестве деталей магнито-гидродинамических генераторов, подвергающихся сильной химической коррозии, ступок для истирания твердых и хрупких материалов, химической посуды.

Широко используется такое физическое свойство изотопа ^{10}B как высокое эффективное сечение захвата тепловых нейтронов, которое в сочетании с сохранением высоких механических свойств, при высокой температуре определяет применение карбида бора в качестве расходоуемого поглотителя тепловых нейтронов в тепловыделяющих элементах, а также для биологической защиты вокруг активной зоны атомного реактора, ракетных установках, для космической аппаратуры. Высокой способностью к поглощению нейтронного излучения также обладают композиционные материалы на основе карбида бора, содержащие рений и гадолиний а также материалы, полученные прессованием порошка, содержащего сердцевину из карбида бора в медной оболочке.

Однако, несмотря на ряд преимуществ, керамика на основе карбида бора обладает низкой трещиностойкостью. Для достижения оптимального баланса характеристик «твердость-трещиностойкость» керамики на основе карбида бора, а,

следовательно, улучшения эксплуатационных свойств изделий, необходимо создание плотной керамики с минимальным размером зерна [35].

Среди методов исследования и оценки механических свойств твердых тел широкое применение, особенно в последнее время, находит метод измерения твердости, определяемой как напряжение квазистатического внедрения индентора в тело. Измерение твердости ведет к возможности определения упругих, прочностных и пластических характеристик тел, хотя реализация этой возможности далеко не всегда является простой задачей. Для керамики, которая, как правило, является хрупким материалом (при не слишком высоких температурах), установлено сильное влияние пористости на ее твердость. Здесь следует подчеркнуть, что в подавляющем количестве работ использовалась такая интегральная характеристика порового состояния материала, как доля объема тела, занятая порами, что и принято называть «пористостью» (P). При констатации факта зависимости твердости (H_v) керамики от интегральной характеристики — пористости (P) — механизм влияния пор на твердость нуждается в дальнейшем выяснении.

Одним из перспективных способов улучшения физико-механических свойств конструкционных и керамических материалов является введение добавок нано и субмикронных порошков [36]. Установлено, что введение таких добавок изменяет процесс структурообразования при компактировании и активирует процесс спекания, что позволяет в конечном итоге увеличить прочностные свойства керамики. В работах [37; 38] показано, что применение нано и субмикронных добавок порошков и перспективных методов их формования и спекания позволяет значительно увеличить трещиностойкость керамик благодаря созданию «тонкой микроструктуры».

Применение нанопорошков может быть в качестве исходных компонентов шихты для изготовления компактных порошковых материалов. В этом случае появится возможность сформировать устойчивую высокодисперсную структуру с повышенной плотностью, которая характеризуется высокими значениями твердости и прочности. Это предположение основывается на обратной зависимости прочности материалов от размера зерна, а также на том, что образование и рост

трещин критического размера в материалах с мелкозернистой структурой тормозится из-за малого размера структурных фрагментов и наличия большого числа границ. Однако, надо иметь в виду то, что применение НП при их компактировании методом порошковой металлургии ограничивается их малой насыпной массой, огромной усадкой и процессами рекристаллизации, приводящими к росту зерна при спекании. Поэтому в ряде случаев более целесообразным следует считать использование НП в качестве модифицирующих добавок, введение которых может изменять процессы структурообразования при компактировании материалов и активировать процесс спекания.

При практическом использовании метода введения добавок нанопорошка в основной материал возникают проблемы оптимизации их количественного содержания. Критериями оптимизации является плотность упаковки и деформации частиц смеси при её консолидации. В этой связи представляется эффективным метод рациональной оптимизации содержания фракций различных порошков в смеси по критерию плотности упаковки и деформации [22].

Свойства керамики – плотность, твердость, модуль упругости и трещиностойкость определяют в процессе динамического соударения пули с преградой, т.е. при реализации таких механизмов, как пластические деформации стального сердечника пули, дисперсность фрагментов разрушения керамики и волновые процессы внутри керамической части преграды, трансформирующие основную долю кинетической энергии пули. Поэтому эти характеристики и обусловили разработку и применение керамических материалов в составе комбинированных керамико-композиционных бронезащитных элементов. Плотности керамического материала уделяется особое внимание, так как она предопределяет все вышеперечисленные свойства, однако эти же свойства существенно зависят от равномерности распределения по объёму материала структурных неоднородностей (в основном, пор). В этой связи актуальной задачей представляется использование в процессах высокотемпературной консолидации порошков карбида бора таких способов, которые позволяют поддерживать на протяжении всего процесса уплотнения высокую равномерность распределения плотности по объёму изделия.

Применение B_4C ограничено трудностями его спекания до беспористого состояния и низкой вязкостью разрушения. Низкая спекаемость B_4C в основном обусловлена наличием сильной ковалентной связи и низким коэффициентом самодиффузии. Как правило, полностью плотные монокристаллические образцы B_4C керамики без использования добавок должны спекаться при температуре выше $2100\text{ }^\circ\text{C}$ при использовании метода горячего прессования. Однако обработка при высокой температуре является очень дорогостоящим процессом и, как правило, вызывает значительное укрупнение зерен и снижение механических свойств. В последние десятилетия много усилий было приложено для того, чтобы снизить температуру спекания и улучшить механические свойства керамики B_4C .

В работе [26] для изготовления объемных материалов (компактов) на основе порошков карбида бора используют ряд методов. Следует иметь в виду, что ковалентный характер этого соединения предопределяет, как и в случае спекания порошков других ковалентных объектов (B , Si , Si_3N_4), высокую температуру спекания ($>0,85 T_{пл}$), т.е. выше $2300\text{-}2400\text{ K}$. Однако, и в этих условиях только горячее прессование может привести к формированию образцов с минимальной пористостью. Широкое распространение получил метод электроразрядного спекания, в котором в качестве исходной шихты можно использовать заранее подготовленные карбидные нано- и микропорошки или материалы, синтезируемые в процессе изготовления образцов. В основе этого метода лежит пропускание электрического тока через спекаемый порошок, к которому также прикладывается небольшое внешнее давление. Предполагается, что в этих условиях возникает локальная разрядная плазма, активирующая процесс спекания, температура и длительность которого значительно меньше по сравнению с таковыми при горячем прессовании. Ниже в качестве примера приведены некоторые сведения о материалах на основе карбида бора, полученных с использованием метода электроразрядного спекания:

- практически плотные образцы получены после спекания порошков карбида бора при 2173 K ($t = 6\text{ мин}$, $P = 50\text{ МПа}$); размер зерна составил $4,05 \pm 1,62\text{ мкм}$;
- высокоплотные ультрадисперсные композиты $Al_2O_3 + 60\text{ об.}\% B_xC$ с до-

бавками до 5 мас.% SiC изготовлены после спекания порошков при 1923 К ($t = 4$ мин, $P = 80$ МПа); размер зерна составил 0,55 мкм; в спеченных образцах с помощью рентгенофазового анализа зафиксированы небольшие количества фазы $Al_{18}B_4O_{33}$ ($9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$);

- относительная плотность 92% установлена у нестехиометрических образцов B_xC ($x \sim 3 \div 10$) после синтеза и уплотнения порошков в режиме электро-разрядного спекания при 2173 К ($t = 20$ мин, $P = 20$ МПа);

- варианты синтеза микрокомпозитов B_xC-Al (в том числе и градиентных) методом пропитки с использованием пульсирующего электрического тока.

Композиционные материалы на основе карбида бора и алмаза, допированного бором (1,8 ат.% В), в виде цилиндров объемом 8 мм³ были получены в многопуансонном аппарате при давлении 20 ГПа и $T = 2300$ К. Композиты обладали полупроводниковыми свойствами и высокой твердостью (88 ± 3 ГПа). Поведение карбида бора при высоких давлениях исследовалось в ряде работ. При индентировании этого соединения фиксировался фазовый переход из кристаллического состояния в аморфное (оценочное значение давления перехода 44-49 ГПа). Исследование *in situ* спектров КР позволило выявить аморфизацию монокристаллов B_4C при разгрузке до $P \approx 1$ ГПа после нагружения до 50 ГПа. Однако высокое давление само по себе не приводит к аморфизации, что установлено на основании анализа дифрактограмм, фиксируемых с использованием синхротронного излучения при давлении вплоть до 126 ГПа. Расчеты электронной структуры показали, что ширина запрещенной зоны карбида бора с ростом давления уменьшается и происходит «металлизация» этого соединения [26].

Приведенные выше данные свидетельствуют о наличии богатого арсенала разнообразных методов получения микро- и нанопорошков, нанотрубок, нанопроволок, пленок и объемных материалов на основе карбида бора. С одной стороны, это показывает широкие синтетические и материаловедческие возможности этого соединения, а с другой — повышает требования к выбору оптимального метода изготовления с учетом не только проявления высокого уровня свойств таких материалов, но и экономических показателей процессов их получения.

Относительно высокая стоимость исходного сырья и сложность получения плотно спеченных изделий из карбида бора также во многом ограничивает его широкое применение. Получение высокоплотных изделий с регулируемой структурой из карбида бора сопряжено с определенными сложностями, из которых наиболее значимой является низкая диффузионная подвижность при температурах, которые можно обеспечить для спекания в промышленных условиях. Все свойства карбида бора являются структурно-чувствительными и зависят от пористости, формы и размера зерен, их ориентации, количества и вида примесей, а также их распределения по объему. Это связано со свойствами исходного сырья и технологией получения изделий.

1.2 Способы консолидации керамических материалов на основе В₄С

Хорошо зарекомендовавшие себя в производстве множества керамических материалов «холодные» способы прессования с последующим спеканием оказываются мало эффективными в процессах получения высокоплотных материалов на основе карбида бора. Даже достигнутые с применением внешнего энергетического воздействия или специальных схем деформации эффекты повышения плотности и равномерности её распределения по объёму порошкового тела требуют последующей высокотемпературной консолидации компакта, успех которой существенно зависит от диффузионной активности спекаемого материала.

Среди предложенных ранее путей повышения эффективности процессов консолидации тугоплавких порошковых соединений следует выделить обобщённые в работе В. С. Бакунова и Е. С. Лукина приёмы. Положительный результат «достигается в следующих случаях. Первый - повышение температуры, т. е. подвод тепловой энергии. Второй - увеличение внутренней энергии при механическом измельчении за счет энергии поверхности и ее дефектов. Третий - повышение внутренней энергии при химических методах получения в существенно неравновесных условиях за счет энергии поверхности и дефектов поверхности и объема. Четвертый - увеличение внутренней энергии при введении добавок за счет энергии деформации решетки при введении инородных ионов...» [39]. Из пе-

речисленных вариантов, применительно к проблеме получения высококачественной керамики на основе карбида бора, целесообразно использовать энергетический потенциал субмикронного и наносостояния частиц консолидируемого порошка. Такой подход согласуется с разрабатываемыми в НИ ТПУ технологиями повышения активности порошков при спекании силикатных и тугоплавких неметаллических материалов [17; 40].

Целесообразно также использовать концепцию В. Е. Перельмана [41] о рационализации процесса прессования, обобщённую и развитую в работе [22] применительно к методу подбора гранулометрического состава порошков, а также выбора рациональной схемы их прессования.

Несмотря на перспективы повышения эффективности процесса прессования, достигнуть высокоплотного состояния поликристаллического карбида бора можно только сочетанием компрессионного и температурного воздействия на уплотняемый порошок. Это, тем не менее, не исключает необходимости оптимизации схем деформации и режимов такого совместного воздействия (давления и температуры), а также использования перечисленных выше приёмов повышения эффективности процесса уплотнения.

Из-за низкой диффузионной активности карбида бора [42; 43] плотные материалы на его основе получают, в основном, методом высокотемпературного горячего прессования или спеканием предварительно сформованных компактов при 2000-2200 °С. Однако реализация этих способов сопровождается технологическими сложностями обеспечения высоких температур и длительности спекания [4; 44; 45; 46]. Несомненным достоинством метода горячего прессования является относительно невысокие требования к величинам рабочих давлений, при которых имеется возможность получения изделий с хорошими прочностными характеристиками. По этим причинам методы прессования при высоких температурах, в частности, горячее прессование и горячее изостатическое прессование, в настоящее время являются основными способами получения высокоплотных изделий из керамики на основе карбида бора. Прибегать к этим способам приходится несмотря на то, что горячее прессование требует применения более сложного и

энергоёмкого оборудования, графитовой оснастки с относительно низким ресурсом службы, и характеризуется относительно низкой производительностью в сравнении с «холодным» прессованием и последующим спеканием. В связи с этим, для создания материалов на основе карбида бора с меньшими затратами ресурсов и энергии поиск методов, обеспечивающих активацию процесса массопереноса при спекании, продолжает быть актуальным.

В несколько меньшей степени распространены процессы получения материалов на основе карбида бора методом силицирования, например таких перспективных систем, как $\text{B}_4\text{C-SiC-C}$ и $\text{B}_4\text{C-C}$ [47; 48]. С. С. Орданьян и др. с 1988 г. изучают другие перспективные системы на основе карбида бора [49; 50]: $\text{B}_4\text{C-Me}^{\text{IV-VI}}\text{B}_2$, $\text{B}_4\text{C-W}_2\text{B}_5\text{-TiB}_2$. Однако, аналогично успешных разработок в области альтернативной технологии консолидации керамики из чистого карбида бора до сих пор не представлено.

В связи с этим, получивший в последнее время интенсивное исследование и развитие метод изготовления изделий из керамических порошков спеканием в плазме искрового разряда или спарк-плазменное спекание (от англ. Spark Plasma Sintering – SPS) или искровое плазменное спекание - СПС метод [51] открывает хорошие перспективы для развития технологии консолидированного карбида бора, особенно, с применением дополнительных приёмов повышения качества изделий в процессе уплотнения материала.

С целью выявления наиболее перспективных направлений в разработке технологии керамики на основе карбида бора рассмотрим известные варианты её получения.

1.2.1 Метод реакционного спекания

Для получения броневой керамики на основе карбида бора также применяется метод реакционного спекания. Процессы реакционного спекания карбида бора включают обычные стадии процессов получения керамики: смешение определенных фракций исходных карбидов с углеродными компонентами и связующим, формование, сушку - полимеризацию и собственно реакционное спекание, т. е.

пропитку сформованных заготовок парами и расплавом кремния. Механизм получения реакционно-спеченного карбида бора включает в себя образование карбидов $B_{12}(B,C,Si)_3$ вокруг исходных зерен карбида бора, формируя структуру типа «ядро-оболочка». Конечная структура реакционно-спеченного карбида бора включает четыре фазы: B_4C (исходный), $B_{12}(B,C,Si)_3$, SiC и кремний, в которых растворены бор и углерод. Причем соотношение и формы всех этих составляющих могут регулироваться исходным составом и технологическим режимом процесса получения [33].

Изучение и практическое применение реакционного спекания карбида бора для получения броневой керамики началось еще в 60–70-е годы 20 века. Главные результаты по механизму образования, структуре и свойствам этого материала обобщены в [52].

Способ синтеза сверхтвёрдого материала на основе карбида бора патентуется в России [53]. Свойства полученных композиций представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Свойства композиций, полученных методом реакционного спекания

№ примера	Состав	Плотность отн.,%	Предел прочности при изгибе, Н/мм ²	Твердость по Виккерсу при нагрузке 50 Н, ГПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}
1	69%B ₄ C+26%TiB ₂ +5% н.к.	98,3	420±10	39-41	7,0
2	69%B ₄ C+26%TiB ₂ +5% н.к.	95,0	250±10	26-28	6,5
3	69%B ₄ C+26%TiB ₂ +5% н.к.	88,0	180±30	18-20	4,5
4	69%B ₄ C+26%TiB ₂ +5% н.к.	90,0	240±10	24-26	4,5
5	65%B ₄ C+28%TiB ₂ +7% н.к.	98,0	450±10	38-41	7,3
6	63%B ₄ C+27%ZrB ₂ +10% н.к.	98,2	450±10	27-30	6,6
7	81%B ₄ C+14%NbB ₂ +5% н.к.	98,5	430±10	30-32	5,5
8	69%B ₄ C+26%SiC+5% н.к.	98,1	420±10	30-32	6,3
9	69%B ₄ C+26%SiC+5% н.к.	84,7	150±30	12-14	-
10	69%B ₄ C+26%SiC+5% н.к.	95,0	260±10	23-26	6,0

Примечание: н.к. – наноразмерная композиция.

Способ основан на приготовлении исходной слабо экзотермической смеси из бора и сажи в присутствии 0,1 до 10 мас.% титана или циркония; прессовании смеси до относительной плотности 40-50%; воспламенении исходной смеси и извлечение готового материала и обеспечивает получение керамики с микротвердостью 5040 – 7150 кгс/мм² и высоким значением высокотемпературной прочности.

Следует, однако, признать, что методы реакционного спекания не позволяют получать изделия из чистого карбида бора и в максимальной степени реализовать потенциал свойств этого материала.

1.2.2 Метод жидкофазного спекания

В настоящее время проводятся исследования по получению реакционно-спеченных материалов на основе B_4C [54] с активирующими добавками оксидов алюминия, иттрия и магния. Получение карбида бора с указанными добавками проводится методом жидкофазного спекания. В таблице 1.4 представлены физико-механические свойства жидкофазно-спеченных образцов B_4C с добавками [48].

Таблица 1.4 – Физико-механические свойства жидкофазно-спеченного B_4C

№ состава	Количество оксидов	$\rho \pm 0,02$, г/см ³	$P \pm 0,5$, %	$E \pm 15$, ГПа	$\sigma_{изг} \pm 20$, МПа	$K_{Ic} \pm 0,2$, МПа·м ^{1/2}	$H_V \pm 0,5$, ГПа
1	3	2,55	8,0	230	340	-	-
2	5	2,60	5,0	270	400	4,0	38,0

Итак, благодаря сочетанию высокой твердости, прочности, и низкой плотности керамические материалы на основе карбида бора, полученные жидкофазным спеканием с оксидными активирующими добавками, могут применяться в качестве элементов брони и в качестве узлов трения, работающих в условиях высоких температур и агрессивных сред.

В работе [47] проведены исследования с целью получения керамики с мелкозернистой структурой в системе B-Si-C с улучшенными физико-механическими свойствами.

В ходе исследований было обнаружено, что при охлаждении во время режима реакционного связывания B_4C и Si дают усадку с разной скоростью. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) B_4C составляет $5,6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, Si $\sim 4 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, поэтому Si испытывает большие напряжения, что обуславливает высокую плотность дислокаций. Следовательно, для разработки конструкционных материалов в системах B_4C - SiC-C и B_4C -C по технологии реакционного связывания необходимо замедление или ликвидация указанных выше процессов.

Анализ современной информации, показывает, что в настоящее время в России разработку реакционно-связанных материалов на основе V_4C ведут несколько российских предприятий. Среди них можно выделить ОАО ЦНИИМ (С.-Петербург), ООО ВИРИАЛ (С.-Петербург) и ОАО НПП «АРМОКОМ-ЦЕНТР» (г. Хотьково Московской обл.), материалы которых обладают высокими физико-механическими свойствами и успешно апробированы в различных бронеконструкциях (табл. 1.5) [55].

Таблица 1.5 – Физико-механические характеристики отечественных керамических материалов на основе реакционно-связанного V_4C

Показатели	Материал		
	RSBC (ОАО ЦНИИМ)	реакционно-спеченный карбид бора* (ООО ВИРИАЛ)	смесевая карбидная ке- рамика (ОАО НПП «АРМОКОМ- ЦЕНТР»)
Плотность, г/см ³	2,70-2,75	2,63	2,70
Пористость, %	>0,5	-	-
Предел прочности при изгибе, МПа	320-380	250-300	280-380
Модуль Юнга, ГПа	350-400	400-410	380-400
Твердость по Виккерсу, ГПа	27-28	30-35	25-28
Вязкость разрушения, МПа·м ^{1/2}	3,5-4,0	2,1-2,5	2,5

Примечание: * – ТУ 3988-034-23042805-2013.

Также представлено изучение процессов реакционного спекания керамики на основе карбида бора и кремния. Характеристики полученной керамики представлены в таблице 1.6.

Образцы группы III отличаются максимальными значениями прочности. Наибольшие значения K_{Ic} достигнуты в образцах группы I. Следует отметить, что максимальными значениями прочности (образец состава 7 – 350 МПа) и вязкости разрушения (образец состава 1, $K_{Ic} = 4,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) характеризовались образцы, содержащие только фракции V_4C . При этом уменьшение размера зерна до 40-50 мкм приводит к увеличению прочности, а увеличение — до 60-80 мкм в сочетании с тонкой фракцией обеспечивает увеличение вязкости разрушения V_4C .

Таблица 1.6 – Физико-механические свойства и скорость ультразвуковых колебаний (УЗК) исследуемых образцов V_4C

Состав	Плотность, г/см ³	Пори- стость, %	Предел проч- ности при из- гибе, МПа	Микротвер- дость, ГПа	Скорость УЗК, м/с	Вязкость разру- шения, МПа·м ^{1/2}
Группа I						
1	2,50-2,55	0,4	230	31	11800	4,5
2	2,65-2,70	0,3	220	33	12100	4,3
3	2,55-2,60	0,3	220	34	11700	4,0
Группа II						
4	2,55-2,60	0,3	330	28	12280	4,0
5	2,65-2,70	0,3	330	28	12400	4,1
6	2,55-2,60	0,3	340	27	12120	3,9
Группа III						
7	2,55-2,60	0,3	350	24	12230	3,7
8	2,65-2,70	0,3	340	21	12168	3,5
9	2,55-2,60	0,3	340	23	11910	3,4

Наибольшей микротвердостью обладают образцы, изготовленные из крупнозернистых порошков В₄С. При этом введение 10% сажи увеличивает H_V до 33 ГПа (образец состава 2), а введение 10% SiC - до 34 ГПа (образец состава 3). Скорость УЗК для образцов всех составов находится в пределах 11700-12400 м/с.

Путем варьирования содержания различных фракций карбида бора, добавок углерода и карбида кремния методом реакционно-связывания получены керамические материалы на основе карбида бора, плотность которых находится в интервале 2,55-2,7 г/см³. Оптимальными микроструктурой и механическими свойствами ($\sigma_{изг} = 330-340$ МПа, $H_V = 27-28$ ГПа) обладают составы, содержащие 70% фракции F 240.

Установлено, что при силицировании карбида бора формируется объёмная структура материала, состоящая из первичного карбида бора и карбида кремния, вторичного карбида кремния, сложных соединений в системе Si-B-C, а также примеси свободного кремния. При этом вторичный карбид кремния образуется на зернах как первичного карбида кремния, так и первичного карбида бора, создавая тем самым прочную взаимосвязанную структуру.

Показано, что наличие в составе керамики карбида кремния, твердых растворов карбида кремния в карбиде бора и металлического кремния свидетельствует о формировании микроструктуры по механизму образования вторичного карбида кремния при прямом взаимодействии углерода с кремнием и карбида бора с кремнием [55].

За рубежом керамические материалы на основе реакционно-связанного B_4C достаточно широко изучены и широко используются большинством фирм (Ceradyne Inc., MCT, Saint-Gobain, ETEC, Advanced Ceramics и др.) как альтернатива применению карбидкремниевой керамики для изготовления более легких и эффективных средств бронезащиты личного состава и транспортной техники.

Рассмотренные методы производства керамики на основе карбида бора, которые предусматривают его наличие в виде одного из компонентов смеси, подразумевают всестороннюю оптимизацию состава по множеству критериев (морфологических, структурных, технологических), а также требует привлечения аналитических методов описания процессов для эффективной и оперативной оптимизации режимов производства при возможных изменениях рецептуры смесей и морфологических свойств исходного порошкового сырья.

Перспективным для достижения повышенных свойств керамики представляется введение добавки наночастиц этого же материала в количестве 2-5% к традиционной керамической массе, в первую очередь, как модифицирующие добавки [56; 57]. Наночастицы имеют более низкую температуру плавления, а содержащиеся в них атомы из-за ослабленных химических связей при более низких температурах начинают участвовать в процессах массопереноса, происходящих при спекании керамики. Получаемое при этом снижение температуры спекания и повышение качества керамических изделий вполне может оказаться экономически выгодным. Хотя наночастицы при этом исчезнут, но такой процесс относится к нанотехнологиям, поскольку присутствие наночастиц обеспечивает положительный эффект.

В этой связи для разрабатываемой технологии производства изделий из поликристаллического карбида бора представляется целесообразным применение предложенных в [22] методов рациональной оптимизации содержания таких добавок на основе критериев повышения плотности упаковки и деформации частиц смеси.

1.2.3 Метод горячего прессования

Один из перспективных методов формования порошковых материалов - метод горячего прессования безусловно эффективен в производстве некоторых типов нанокерамики из материалов, обладающих эффектом сверхпластичности при повышенных температурах (например, диоксид циркония [58]) и способных в связи с этим к уплотнению до беспористого состояния за относительно короткий промежуток времени. Наряду с минимизацией дорогостоящей операции последующей механической обработки, это позволяет существенно снизить себестоимость изделий, однако может быть ограничено высокими требованиями к материалу пресс-формы, который должен быть инертным по отношению к прессуемым порошкам при повышенных температурах, жаропрочным, не обладающим свойством сверхпластичности, долговечным и экономичным.

«Совершенствование методов порошковой металлургии в области горячего прессования тугоплавких соединений позволило производить керамические ударостойкие элементы для бронежилетов III—IV классов защиты». Наиболее эффективными и надежными остаются бронеэлементы, изготовленные из карбида бора, а также оксида алюминия или материалов на их основе (см. табл. 1.7) [29].

Таблица 1.7 – Физико-механические свойства бронеэлементов

Материал и условия спекания	Плотность, г/см ³	Твердость H_v , ГПа	Модуль упругости E , ГПа	Трещиностойкость K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}
B ₄ C, ГП	2,52	25	430	3,5
K1 (> 60% B ₄ C), ГП	2,42	10	210	3,7
Al ₂ O ₃ , СС	3,50	18	350	3,7
B6 (Al ₂ O ₃ < 98%), СС	3,86	12	340	3,4
11 (Al ₂ O ₃ > 86%), СС	3,14	11	175	2,5
SiC, ГП	3,20	25	425	4,4
SiC—Si, РС	3,12	20	413	4,6

Примечание: СС — свободное спекание; ГП — горячее прессование; РС — реакционное спекание.

В работе [34] проведены исследования по определению влияния скорости нагружения на изменение прочности керамических материалов на основе карбида кремния. Физико-механические свойства конструкционной керамики на основе карбидов бора и кремния, спеченных различными технологическими способами представлены в таблице 1.8.

Таблица 1.8 – Физико-механические свойства керамики

Материал и способ его спекания	плотность ρ , г/см ³	твёрдость H_V , ГПа	модуль упругости E , ГПа	μ	$\alpha \cdot 10^{-6}$, °C ⁻¹	$\sigma_{раст}$ МПа	трещиностойкость K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}
B ₄ C (ГП)	2,48-2,52	22-25	420-430	0,19	5,2-5,8	210-230	3,5-3,9
SiC (ГП)	3,20	25	425	0,18	4,6	270	4,4
SiC-Si (РС)	3,03	18	392	0,17	4,3	295	4,5
SiC-Si (РС)	3,12	20	413	0,18	4,5	370	4,6

Примечания: ГП - горячее прессование, РС - реакционное спекание; μ - коэффициент Пуассона; α - коэффициент температурного расширения (20-1000°C); σ - предел прочности при растяжении, пересчитанный по результатам испытаний на четырёхточечный изгиб.

Варьируя параметры процесса горячего прессования, можно получать материалы различной плотности и прочности. Для этого необходимо изучить кинетику уплотнения, её зависимости от температуры, давления и продолжительности выдержки. Реологическое описание кинетики уплотнения порошков тугоплавких соединений при горячем прессовании изучено давно и приведено в [57]. Процесс горячего прессования материалов на основе карбида бора с различными активирующими добавками изучали исследователи под руководством П.С. Кислого [59], И. Т. Остапенко [60], О.Н. Григорьева [61], М.С. Ковальченко [62].

Единственным недостатком метода горячего прессования, который, видимо, не поддаётся устранению, является его низкая производительность. Кроме того, высокая температура и длительность процесса горячего прессования таких материалов, как карбид бора, не позволяют сохранить размер зерна на субмикронном уровне, что негативно отражается на комплексе прочностных свойств изделия – оптимальном сочетании твёрдости и трещиностойкости. Перспективу устранения этого недостатка можно связать с разработкой технологии совмещения метода горячего прессования с дополнительными приёмами повышения эффективности процесса уплотнения, снижения энергоёмкости и расширения номенклатуры форм изготавливаемых изделий.

1.2.4 Метод спарк-плазменного спекания

Спарк-плазменное спекание, также известное как электро-разрядное спекание [63] является многообещающей технологией консолидации порошковых материалов. Данный метод также известен под названиями Field Assisted Sintering

Technology (FAST), Plasma Assisted Sintering (PAS), Electroconsolidation, High Energy High Rate Processing (HEHR), Electric Discharge Compaction (EDC) [64] – это новая, инновационная технология спекания, которая играет все большую роль в получении различных материалов, например, наноструктурных материалов, композитных материалов и градиентных материалов. В основе процесса лежит модифицированный метод горячего прессования, при котором электрический ток пропускается непосредственно через пресс-форму и прессуемую заготовку, а не через внешний нагреватель. С помощью импульсного электротока и т.н. «эффекта плазмы искрового разряда» ("spark plasma effect") достигается очень быстрый нагрев и исключительно малая продолжительность рабочего цикла. Это позволяет подавить рост зерна и получить равновесное состояние, что открывает возможности для создания новых материалов с ранее недоступными композициями и свойствами, материалов с субмикронным или наномасштабным зерном, а также композитных материалов с уникальными или необычными композициями.

Самый первый пример консолидации порошка с помощью электрического тока описан в патенте, полученном в Великобритании Вильямом Волкером в 1899 году [65].

СПС привлекает особое внимание материаловедов в связи с уникальными возможностями обработки трудно деформируемых материалов, которые, как правило, требуют длительной консолидации при значительно более высоких температурах в условиях обычного прессования или спекания порошков. Ряд обзорных статей описывают различные аспекты СПС, в том числе публикации Мунира и его сотрудников [6; 66], Орру с соавторами [67], Грассо с соавторами [68] и Гарэя [69]. СПС состоит в основном из совместного применения высоких скоростей нагрева, высоких осевых давлений и электромагнитных полей. Электрический ток, проходящий через порошковый образец (рис. 2.2) или, в случае непроводящих образцов, через проводящие матрицу и пуансоны, генерирует джоулево тепло, которое обеспечивает условия горячего уплотнения; электрический ток в значительной степени ускоряет консолидацию и улучшает конечную структуру зерен.

Данная технология существенно сокращает время обработки и повышает качество конечных изделий. В частности, она несет в себе потенциал сохранения нано- и субмикронных структур в нано-порошковых материалах после их высокотемпературной консолидации. Данная способность весьма важна при консолидации подобных материалов, для которых рост зерен является одной из основных проблем. Однако практическая реализация высокого потенциала спарк-плазменного спекания ограничена отсутствием теоретических концепций, без которых невозможны предсказуемость процесса и его оптимизация.

В целом, отличительные факторы СПС можно отнести к двум группам физических явлений: (I) тепловой и (II) нетепловой природы. Первая группа факторов принимает во внимание то, что спарк-плазменное спекание осуществляется с чрезвычайно высокой скоростью нагрева и вызывает весьма неоднородные локальные распределения температуры, которые инициируют ускоренные скорости диффузии в процессе спекания и, в том числе, влияние термодиффузии. Вторая группа связана с прямым воздействием электромагнитного поля на диффузионный массоперенос посредством электромиграции, механизмов электропластичности и диэлектрического пробоя оксидных пленок на границах зерен.

Основные факторы, влияющие на уплотнение и кинетику роста зерен в ходе спарк-плазменного спекания, включают в себя:

(I) Тепловые механизмы:

- высокая скорость нагрева;
- нелинейная ползучесть под действием внешнего давления;
- локальная неоднородность температуры и термодиффузия;
- макроскопический тепловой пробой, потенциально являющийся основной причиной явления мгновенного спекания.

(II) Нетепловые механизмы:

- очистка оксидов с поверхности зерен, ведущая к пробоею межчастичных контактов;
- электропластичность;
- электромиграция.

Высокая скорость нагрева является одним из необходимых условий успешной консолидации при СПС. Для непроводящих порошков высокая скорость нагрева является главным отличительным фактором между СПС и традиционным горячим прессованием. Известно, что быстрый нагрев ускоряет уплотнение при свободном спекании из-за ранней активации диффузионных механизмов (зернограничной и объемно-решеточной диффузии) и сокращения низкотемпературной стадии спекания, при которой поверхностная диффузия доминирует. С другой стороны, сокращенное время консолидации позволяет сохранить мелкозернистую структуру в материалах, что, в свою очередь, также способствует высокому уровню уплотнения.

Предполагая, что высокоскоростное спекание контролируется теми же самыми диффузионными процессами, как и обычное спекание, «экспериментально наблюдаемые скорости усадки соответствуют диапазону действия диффузии, инициируемой капиллярными силами» (Джонсон [70]). Качественно, то же самое объяснение влияния скорости нагрева остается в силе и для традиционного спекания под действием внешнего давления, и для СПС. Экспериментально в нескольких исследованиях было показано, что возрастание скорости нагрева ведет к значительному росту скорости консолидации проводящих и непроводящих порошков в ходе СПС. Например, для порошка оксида алюминия (Жу и др. [71]) было показано, что возрастание скорости нагрева от 50 до 300 °С/мин при той же максимальной температуре и соответствующем шестикратном сокращении времени спекания позволило получить ту же самую конечную плотность. Это означает, что в рассматриваемом интервале скоростей нагрева скорости усадки им прямо пропорциональны. Физически это может быть объяснено, как результат существования дополнительных дефектов в материале, имеющих прямое отношение к высоким скоростям нагрева и короткому времени процесса. Эти дефекты могут быть начальными «биографическими» дефектами, возникшими в результате процесса синтеза порошка (Ивенсен [72]) или зернограничными дефектами в межчастичных контактах (Дабхаде и др. [73]). Было установлено, что долговременная высокотемпературная обработка существенно изменяет внутреннюю структуру

границ зерен: доля высокоугловых границ, обладающих большой диффузионной способностью уменьшается во времени (Бхаттачарджи и др. [74]).

Е. А. Олевский и соавторы [75] показал, что высокие скорости нагрева уменьшают время независимой активности поверхностной диффузии, что, как правило, снижает величину движущей силы зернограничной диффузии, редуцируя скорость уплотнения. Таким образом, вызванное высокими скоростями нагрева сокращение периода самостоятельного действия поверхностной диффузии ведет к ускорению уплотнения в условиях СПС.

Теория горячего прессования при электронагреве проводящих порошков объясняет ускорение консолидации посредством локального плавления межчастичных контактов (Райченко [76]). В результате спекание под воздействием электромагнитных полей становится подобным переходной стадии жидкофазного спекания, что может служить объяснением высоких скоростей усадки. Теоретический анализ и экспериментальное подтверждение плавления межчастичных контактов было получено для спарк-плазменного спекания Сонгом и др. [77]. Высокий локальный температурный градиент возникает в области контакта между проводящими частицами, даже если точка плавления материала не достигнута. Он может способствовать росту контактных перешейков в связи с эффектом термодиффузии, который обуславливает массоперенос одновременно с передачей энергии. Эта идея была высказана Янгом и Макферсоном [78]. Температурные градиенты существуют не только вблизи контактов, но также и вблизи пор на заключительной стадии спекания; эти градиенты могут способствовать уплотнению (Корнюшин и Ошкадеров [79]). Позднее, было получено больше данных об эффекте Соре (диффузии, вызванной температурными градиентами) (Корте и др. [80], Тимм и Янек [81]).

В работах [42; 82] проведено сравнение физико-механических характеристик керамик на основе карбида бора, полученных методами СПС и горячего прессования, результаты которого представлены в таблице 1.9.

Таблица 1.9 – Физико-механические свойства и микроструктура карбида бора

Физико-механические свойства	Метод получения		
	Свободное спекание (по данным [42])	Горячее прессование	СПС
Температура спекания, °С	2150	2050	1700
Средний размер зерен, мкм	2,5	2,1	1,9
Плотность, г/см ³	2,47	2,51-2,52	2,49-2,50
Микротвёрдость, ГПа	38-40	35-40	35-40
Прочность при изгибе, МПа	350-420	320-410 (по данным [42]); 450-500 (по данным [82])	560-580
Трещиностойкость, МПа·м ^{1/2}	6,7-7,5	2,5-3,5 (по данным [42]); 4,0-5,5 (по данным [82])	2,4-2,6 (по данным [42]); 4-5,5 (по данным [82])
Модуль упругости, ГПа	–	440-450	450-465

В работе [83] также изучен СПС процесс керамики В₄С. Высокая относительная плотность (> 95%) образцов была получена при температуре спекания 1900 °С. Основными фазами карбидной керамики оказались В₄С и В₁₃С₂ с небольшим количеством непрореагировавшего свободного углерода, размер зерен был примерно 500 нм.

В работе [84] изучены свойства керамик В₄С, SiC, полученных методом СПС при температуре 1980 °С и давлении 60 МПа (табл. 1.10).

Таблица 1.10 – Свойства керамик В₄С и SiC, полученных методом СПС

Образец	Плотность ρ , г/см ³	Отн. плотность, %	Модуль Юнга E , ГПа
В ₄ С	2,486	98,8	413
SiC-AlN-C	3,133	98,5	366
SiC-5 мас.% В ₄ С-ZrO ₂	3,208	98,7	460

С. Н. Перевислов и коллеги в работе [85] получили методом СПС керамику на основе SiC (при температуре спекания 1830 °С) SiC+3Y₂O₃·5Al₂O₃ (при температуре спекания 1760 °С). Свойства полученных образцов – плотность, микротвёрдость H_v , трещиностойкость K_{Ic} , предел прочности при сжатии $\sigma_{изг}$ и модуль Юнга E представлены в таблице 1.11.

Таблица 1.11 – Свойства керамики на основе SiC, полученной методом СПС

Состав	Отн. плотность, %	$H_v (\pm 0,4)$, ГПа	$K_{Ic} (\pm 0,2)$, МПа·м ^{1/2}	$\sigma_{изг} (\pm 15)$, МПа	E , ГПа
SiC	88,3	–	–	180	120
SiC+3Y ₂ O ₃ ·5Al ₂ O ₃	98,2	20,8	5,2	450	360

Таким образом, метод СПС представляется наиболее перспективным для производства высокоплотных керамических изделий на основе карбида бора, который относительно просто позволяет применить различные дополнительные приёмы повышения эффективности и оптимизации, а также подходы модельного и аналитического описания процессов консолидации, разработанные для методов прессования в закрытых жёстких пресс-формах [22; 86]. Также представляется перспективным совмещение метода СПС с таким рациональным приёмом, как коллекторный способ прессования [87], который успешно применяется в методах «холодного» прессования [22]. В этом случае на протяжении всего процесса консолидации порошковое тело будет находиться в состоянии максимально равномерного распределения плотности по объёму, что позволяет ожидать достижения повышенных свойств консолидированного материала. Существующие методы конечно-элементного моделирования позволяют провести конструктивную оптимизацию коллекторной оснастки для СПС-прессования изделий различных форм.

1.3 Постановка цели и задач исследований

Проведённый анализ современного состояния разработки технологических процессов получения изделий из карбида бора позволяет выделить ряд проблем, ограничивающих должное развитие этого направления производства востребованных промышленностью керамических материалов.

До сих пор не разработаны методики повышения эффективности известных высокотемпературных способов консолидации карбида бора путём их совмещения с рациональными приёмами уплотнения. Наиболее приемлемыми для этого представляются методы оптимизации содержания добавок нанопорошка карбида бора к порошку основе, а также один из методов рационального уплотне-

ния порошков – коллекторный способ прессования, основанный на перераспределении сил пристенного трения по поверхности изделия и автовыравнивания плотности в его объёме.

Метод оптимизации состава консолидируемой порошковой смеси применительно к процессам её СПС-консолидации, кроме построения адекватных моделей упаковок частиц различных реальных порошков карбида бора, требует прямой экспериментальной верификации и поиска режимов (температуры и давления), которые приводят к получению материала с сочетанием повышенных свойств плотности, микротвёрдости и ударной вязкости.

Метод коллекторного прессования при СПС-консолидации требует проектирования реализующей его оснастки на основе результатов модельной оптимизации кинематической схемы перемещения формообразующих элементов пресс-формы.

Эффективное исследование влияния режимов консолидации требует выбора адекватного аппарата аналитического описания процесса высокотемпературного уплотнения с привлечением непротиворечивых и обоснованных теорий прессования.

Оперативная оценка эксплуатационных свойств керамики специального назначения ограничена специфическими условиями пулевых испытаний на полигонах. Более эффективным представляется разработка физической модели локального нагружения с поверхностным разрушением керамики, внешний вид которого может быть прямо сопоставлен с компьютерным моделированием распределения механических напряжений в аналогичной геометрии.

Перечисленные проблемы могут быть решены комплексным применением современных методов исследования структуры и свойств исходных порошков и керамики, моделирования и проектирования, а также статистически состоятельной экспериментальной верификации.

Таким образом, **целью настоящей работы является** установление закономерностей процессов консолидации керамики и композитов из карбида бора методом спарк-плазменного спекания и разработка оптимальных технологических

приёмов и режимов их изготовления для достижения высоких физико-механических свойств.

На основании вышеизложенного, для достижения указанной цели в настоящей работе поставлены следующие задачи.

1. Определение потенциально полезных для разрабатываемой технологии особенностей фазового состава, дисперсности, морфологии микро- и нанодисперсных порошков B_4C различных производителей.

2. Модельное и экспериментальное определение влияния добавок субмикронных и наноразмерных фракций порошков B_4C на свойства керамики, спеченных методом СПС.

3. Экспериментальное исследование и модельное описание процессов поверхностного разрушения керамики из карбида бора при локальном сосредоточенном нагружении.

4. Количественная оценка влияния различных режимов СПС при консолидации порошков B_4C на физико-механические характеристики спеченной керамики и композитов; оптимизация составов порошковых смесей, режимов СПС.

5. Аналитическое описание процесса СПС-консолидации металломатричного композитного материала, содержащего порошок карбида бора, в условиях произвольного изменения параметров воздействия (давления и температуры).

6. Разработка и оценка перспектив технологии совместного использования метода СПС-консолидации и коллекторного способа прессования для изготовления изделий заданной формы из порошков B_4C .

2 ИССЛЕДУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНОВ

Данный раздел содержит описание исследованных материалов и примененных методик экспериментов. Описаны технологические особенности производства исходных порошков и изготовления из них консолидированных материалов.

Для достижения поставленных в работе целей и решения задач исследован ряд порошков карбида бора различного типа и спеченных из них материалов, что позволило комплексно изучить закономерности формирования структуры керамики B_4C .

В качестве исходных компонентов для изготовления керамики исследовались следующие порошки:

- Промышленный коммерческий порошок карбида бора марки М5-П; ГОСТ 5744-85, ГОСТ 3647-80 (далее *М5-П*) производства Донецкого завода химических реактивов;
- Экспериментальный порошок карбида бора производства ЗАО НПФ Уралинвест, г. Уфа, средний размер зерен 1 мкм (далее *М1*);
- Нанопорошок карбида бора производства компании Plasmachem GmbH. (Германия), средний размер частиц 40 нм (далее *НП-Р1*).

Для изучения влияния дисперсности порошков на структуру и свойства спеченной керамики исследовались различные смеси на основе указанных порошков.

Смеси порошков имели следующие составы:

- Порошковая смесь $M5-P_{mix}$, содержащая 90 мас.% порошка основы М5-П и 10 мас.% порошка М5-П, молотого до субмикронного размера пневмоциркуляционным методом [92] (рис. 2.1).
- Порошковые смеси $B_4C-1\%НП$, $B_4C-5\%НП$, $B_4C-10\%НП$, основу которых составляет экспериментальный порошок М1 с содержанием добавки нанопорошка НП-Р1 в количестве 1, 5, 10 мас.%, соответственно.

- Порошковые смеси карбида бора из низкокачественного и отходного (см. раздел 2.12) сырья производства ООО «Полигон инновационных химических технологий» (ООО «ПИХТ»), г. Дзержинск, максимальный размер частиц не превышает 10 мкм: составы *ПИХТ-1(4)*, *ПИХТ-2(3)*, *ПИХТ-3(2)*, *ПИХТ-4(2)*.

- Порошковая смесь для алюмо-матричного композита АМг-В₄С-*W* из порошков алюмо-магниевого сплава АМг6 по ГОСТ 4784-97, карбида бора производства ООО «ОКБ-БОР» (г. Дзержинск) и нанопорошка *W*, изготовленного электрическим взрывом проводников в НИ ТПУ.

Процесс приготовления смесей *В₄С-1%НП*, *В₄С-5%НП*, *В₄С-10%НП*, *ПИХТ-1(4)*, *ПИХТ-2(3)*, *ПИХТ-13(2)*, *ПИХТ-14(2)*, композита АМг-В₄С-*W* и описание основных характеристик исследуемых материалов приведено в подразделах 2.12 – 2.13.

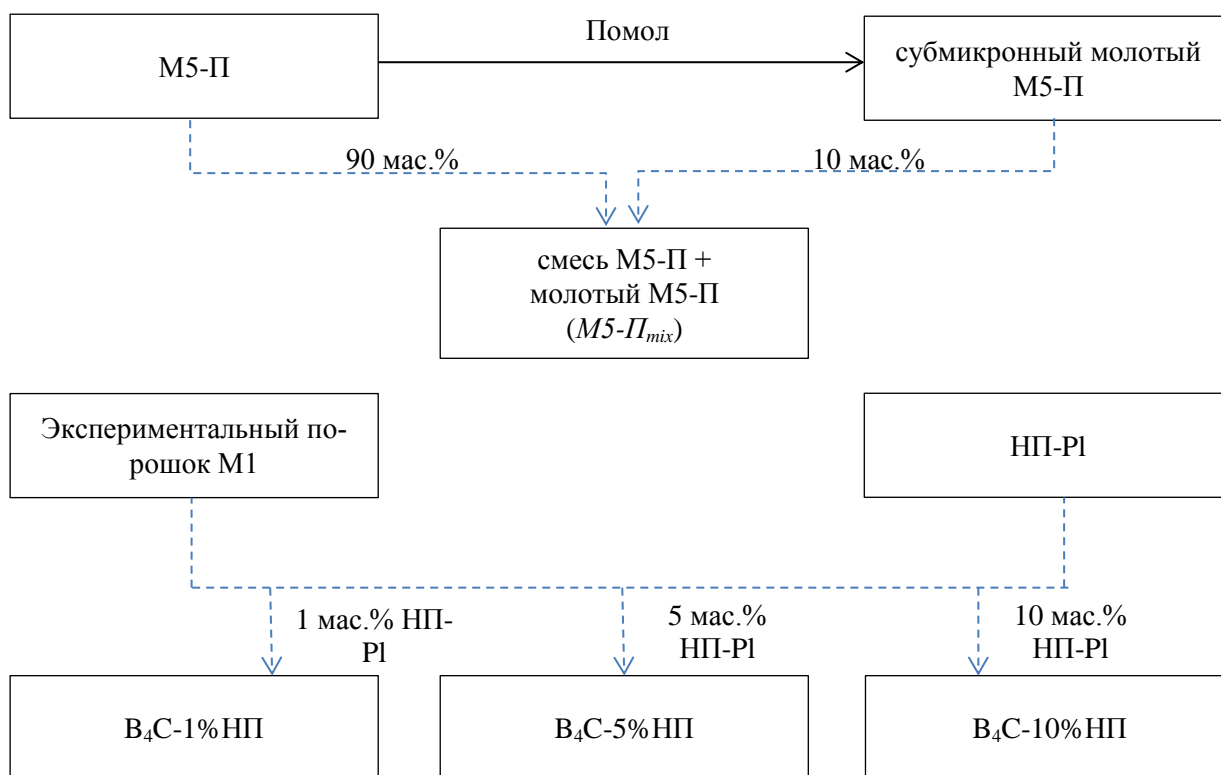


Рисунок 2.1 – Исходные порошковые материалы и смеси на их основе

Порядок проведения исследований (рис. 2.2).

1) Характеризация исходных порошковых материалов и их смесей:

а) определение распределения частиц по размерам методом лазерной дифракции (п. 2.1);

б) определение удельной поверхности методом БЭТ (п. 2.2);
 в) рентгенофазовый анализ (п. 2.3);
 г) определение морфологии частиц и элементного состава методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, п. 2.4).

2) Подготовка порошковых навесок, необходимых для спекания керамических образцов цилиндрической формы $\varnothing 15$ мм и высотой $2\div 3$ мм (п. 2.6, формула 2.4).

3) Консолидация керамических образцов методом спарк-плазменного спекания (СПС) при варьируемых режимах: давлении подпрессовки P , температуре спекания t_{cn} , силе тока I , длительности $\tau_{выдержки}$ (п. 2.5, рис. 2.2).

4) Определение геометрических размеров (высота, диаметр), массы спеченных образцов (п. 2.6, формула 2.11).

5) Определение физико-механических характеристик спеченных керамических образцов: плотность, микротвердость по Виккерсу, трещиностойкость (по методу Ниихары, формула 2.14); рентгенофазовый анализ, определение морфологии зерен и элементного состава методом СЭМ; определение предела прочности при сжатии (п. 2.6).

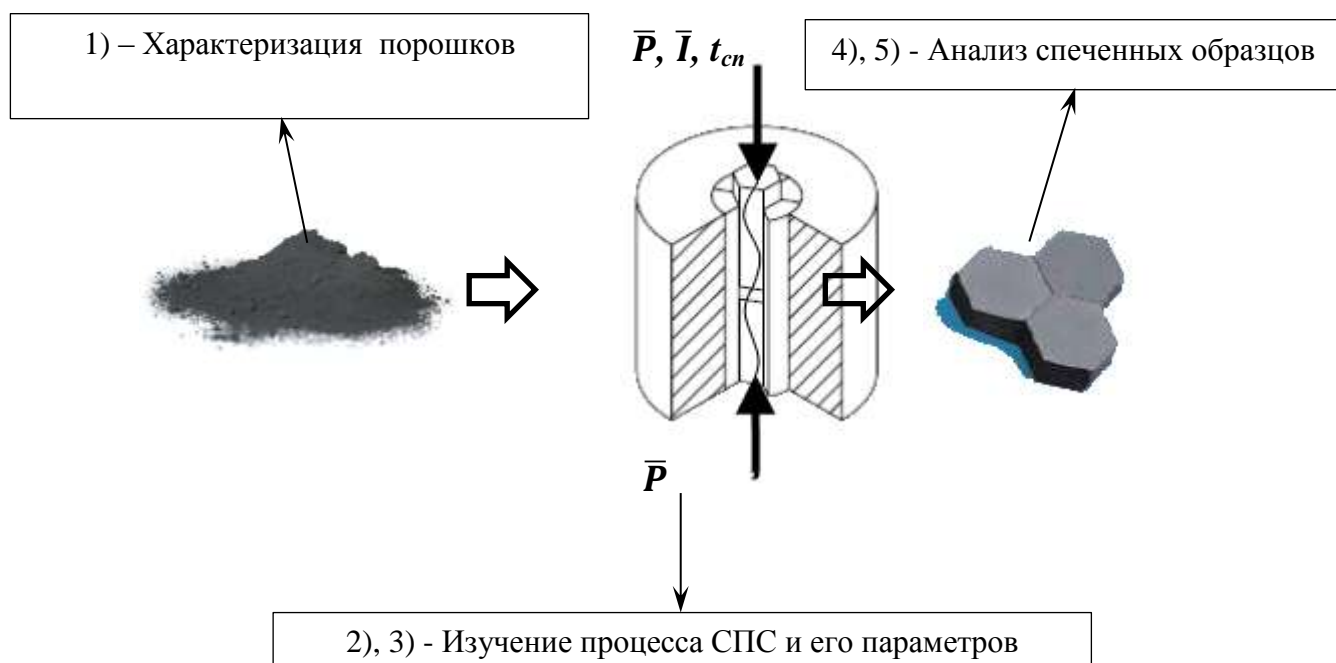


Рисунок 2.2 – Этапы проведения экспериментов

2.1 Распределение частиц по размерам

Построение гистограмм распределения частиц по размерам проводилось методом лазерной дифракции (ЛД) на установке SALD-7101 (SHIMADZU, Япония) согласно стандартной методике ГОСТ Р 8.777-2011 «Определение состава аэрозолей и взвесей».

Анализатор состоит из трех основных блоков: измерительный блок, пробоотборник и персональный компьютер. В измерительном блоке расположена оптическая система и проточная кювета.

Оптическая система включает в себя: детектор, который в общей сложности состоит из 81 элемента фотосенсоров с углом охвата 60 градусов, что дает возможность улучшить разрешение в субмикронном диапазоне. На рисунке 2.3 представлена принципиальная схема лазерного анализатора SALD – 7101.

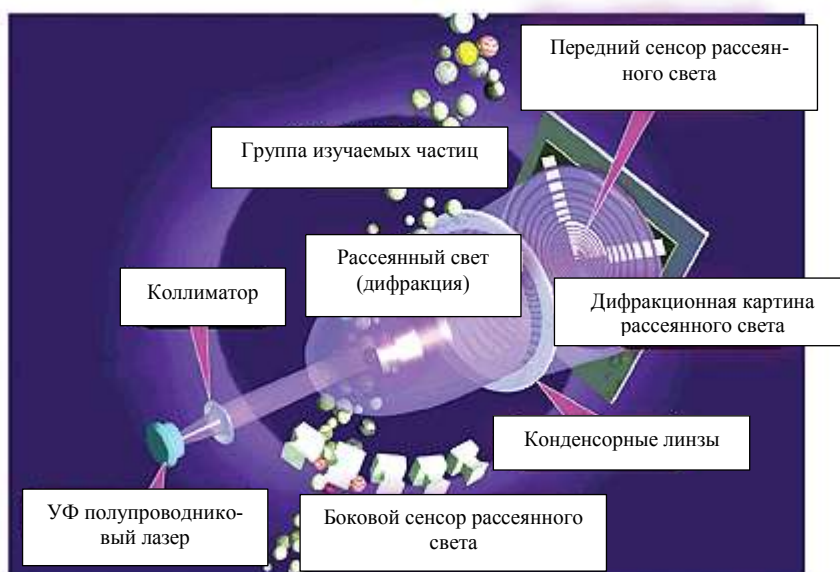


Рисунок 2.3 – Принципиальная схема лазерного анализатора SALD – 7101¹

Водная суспензия для анализа, содержащая навеску порошка массой 1 мг, предварительно перемешивается и дезагрегируется в активаторе, из которого насосом прокачивается через стеклянную кювету. Кювета просвечивается лазерным лучом, который рассеиваясь на частицах порошка попадает на светочувствительные датчики, фиксирующие дифракционную картину рассеянного излучения.

¹ изображение с сайта-производителя оборудования: <http://www.ssi.shimadzu.com/products/product.cfm?product=sald-7101>.

Зарегистрированные различными фотосенсорами данные после обработки используются встроенной программой для построения гистограммы распределения частиц исследуемого порошка по размерам в диапазоне от 10 нм до 300 мкм.

2.2 Удельная поверхность

Определение удельной поверхности проводилось стандартным методом БЭТ на установке SORBI-M (ЗАО МЕТА, г. Новосибирск), предназначенной для анализа дисперсных и пористых материалов путем сравнения объемов газа-адсорбата, сорбируемого исследуемым образцом и стандартным образцом материала с известной удельной поверхностью. В качестве стандартного материала использовался государственный стандартный образец гранул оксида алюминия ГСО-64 с удельной поверхностью 64 м²/г. Измерение проводится по 4-х точечному методу БЭТ. В качестве газа-адсорбата использовался газообразный азот высокой чистоты. В качестве газа-носителя – газообразный гелий высокой чистоты.

Циклы адсорбции-десорбции проводятся при четырех составах газовой смеси, соответствующих четырем парциальным давлениям газа-адсорбата. При этом первый цикл адсорбции-десорбции проводится при парциальном давлении, соответствующему завершению образования мономолекулярного слоя газа-адсорбата на поверхности образца. По результатам этого измерения вычисляется удельная поверхность по однотоочечному методу. Полученный результат носит оценочный характер и метрологически не нормируется. По результатам измерений объёмов газа, сорбируемого на испытуемом образце при четырёх значениях парциального давления с помощью уравнения БЭТ рассчитывается значение удельной поверхности по формуле 2.1:

$$\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (2.1)$$

где V – объём адсорбированного газа на грамм образца; V_m – удельная ёмкость монослоя - количество газа-адсорбата в нсм³ (в см³, приведенных к нормальной температуре $T = 0$ °С и барометрическому давлению $P = 760$ мм рт.ст.) на грамм образца, которое поглотилось бы образцом при монослойном покрытии всей по-

верхности молекулами газа-адсорбата, C - безразмерная энергетическая константа, зависящая от теплоты адсорбции и температуры. Изложенная методика является общепринятой и позволяет с высокой достоверностью оценить величину удельной поверхности в диапазонах от единиц до тысяч м²/г.

На основе полученных данных можно оценивать средний размер частиц порошка, однако делать это можно только в предположении, что частицы имеют одинаковую форму. Однако большинство использованных в работе порошковых материалов имеют равноосную форму частиц, описать которую допустимо геометрией, близкой к сферической. Исходя из этого, средний размер частиц порошков рассчитывали по формуле 2.2:

$$d = \frac{6}{\rho \cdot S_{уд}} \quad (2.2)$$

где d – диаметр частицы, мкм; ρ – теоретическая плотность материала; $S_{уд}$ – удельная поверхность образца.

На основе данных о характере распределения частиц по размерам и величине удельной поверхности возможно оценить средний размер частиц, полученных по указанным выше двум методам. Метод БЭТ использует свойство адсорбции газа на поверхности частиц, следовательно, позволяет получить данные о среднем размере частиц, находящихся в агломератах. Метод ЛД использует оптический эффект дифракции, что не позволяет ему определять, частица это или агломерат. Эта особенность используемых методов позволяет провести оценку степени агломерации исследуемого порошка nD как величину отношения средних размеров частиц D , определенного методом ЛД, к среднему размеру частиц d , найденному методом БЭТ:

$$nD = \frac{D}{d} \quad (2.3)$$

2.3 Рентгенофазовый анализ

Исследования методом РФА проводились на установке Shimadzu XRD 7000 (Япония). Принципиальная схема дифрактометра показана на рисунке 2.4

[88]. Это система точной установки и отслеживания угла рентгеновского излучения по отношению к поверхности образца. Одно плечо гониометра задает угол облучения образца рентгеновской трубкой, другое определяет угол брэгговского отражения излучения от образца (детектируемый сигнал). Детектор непрерывно во времени движения (при изменении угла) регистрирует интенсивность отражённого излучения.

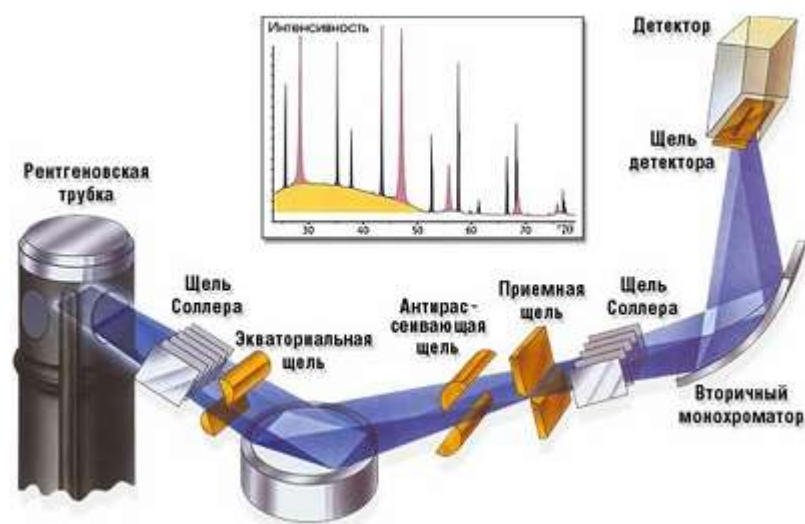


Рисунок 2.4 – Принципиальная схема дифрактометра

Для количественной оценки параметров кристаллической структуры исследуемых материалов использовались данные эталонной структуры $V_{13}C_2(R3-MN)_{\#461}$ из базы данных кристаллических материалов PDF-4. Процедура выполнялась по методу Риттвельда, который обеспечивает «подгонку» параметров профилей эталонной рентгенограммы на основе минимизации её отклонения от экспериментальной.

Кроме определения параметров кристаллической структуры, методы рентгенофазового анализа полифракционных порошков с существенными разрывами гранулометрического распределения позволяют проводить отдельную оценку содержания нано- и субмикронных фракций. В этом случае результирующий профиль рефлексов рентгенограммы будет иметь заметное отклонение от стандартных функций распределения (по Гауссу, по Лоренцу и пр.). Поскольку метод Холла-Вильямсона, традиционно используемый для определения размеров и микронапряжений областей когерентного рассеяния (ОКР), позволяет оценивать эти

параметры по уширению пиков рентгенограммы исследуемого поликристаллического материала, то вклад этого уширения от различных фракций порошка можно определить аппроксимацией профилей рентгенограмм набором из двух функций распределения. Минимальное среднеквадратичное отклонение результирующего профиля от экспериментального соответствует корректному разложению экспериментального пика на два стандартных, по уширению которых проводится отдельная оценка размеров ОКР составляющих фракций порошка. Однако следует учитывать, что автоматическая обработка методом Ритвельда (например, в используемой программе PowderCell) присваивает эталонам ту или иную фракцию произвольно.

2.4 Определение морфологии и элементного состава

Морфология частиц порошка, зерен керамических образцов и элементный состав исследуемых материалов определяли методом сканирующей электронной микроскопии на приборах JSM-7500F (JEOL, Япония) и LEO EVO 50 (Zeiss, Германия). Полученные изображения использовали для качественной оценки степени агломерированности порошков, а также равномерности распределения компонентов смеси.

Для изучения морфологии наночастиц, содержащихся в исследуемых материалах, дополнительно использовали метод просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEM-2100F (JEOL, Япония).

Наличие посторонних примесей выявляется на СЭМ-изображениях, полученных в электронах обратного рассеяния (режим фазового контраста). Кроме того, приборы оснащены энергодисперсионным спектроскопическим микрозондовым анализатором (EDS), который позволяет исследовать содержание химических элементов на уровне до 0,01% в диапазоне энергий характеристического излучения от бора до урана, что позволяет проводить достоверную количественную оценку чистоты материала.

Исследуемый образец помещался в вакуумную рабочую камеру микроскопа, затем на него направлялся поток электронов, отраженные от образца электро-

ны различной энергии улавливались специальными детекторами, полученная информация обрабатывалась специальным программным обеспечением.

Полученные данные СЭМ использовали для входного контроля исходного порошкового сырья, контроля сохранения его чистоты в процессах приготовления смесей, для первичной оценки размеров структурных элементов консолидированных материалах, характера их разрушения на поверхностях скола и при локальном нагружении, а также для построения моделей упаковок частиц при оптимизации составов.

2.5 Спекание керамических образцов из исследуемых порошков

Керамические образцы изготавливались на установке по спеканию порошковых материалов в плазме искрового разряда (спарк-плазменного спекания) SPS 515S (SPS SYNTEX INC, Япония) последовательным выполнением следующих стадий.

1) **Подготовка графитовой пресс-формы к эксперименту.** Диаметр полости пресс-формы составлял 15,4 мм, высота – 30 мм; диаметр пуансонов – 15 мм, высота – 30 мм. Для исключения припекания консолидируемого материала к формообразующим поверхностям пресс-формы между ними помещалась графитовая бумага толщиной 0,2 мм.

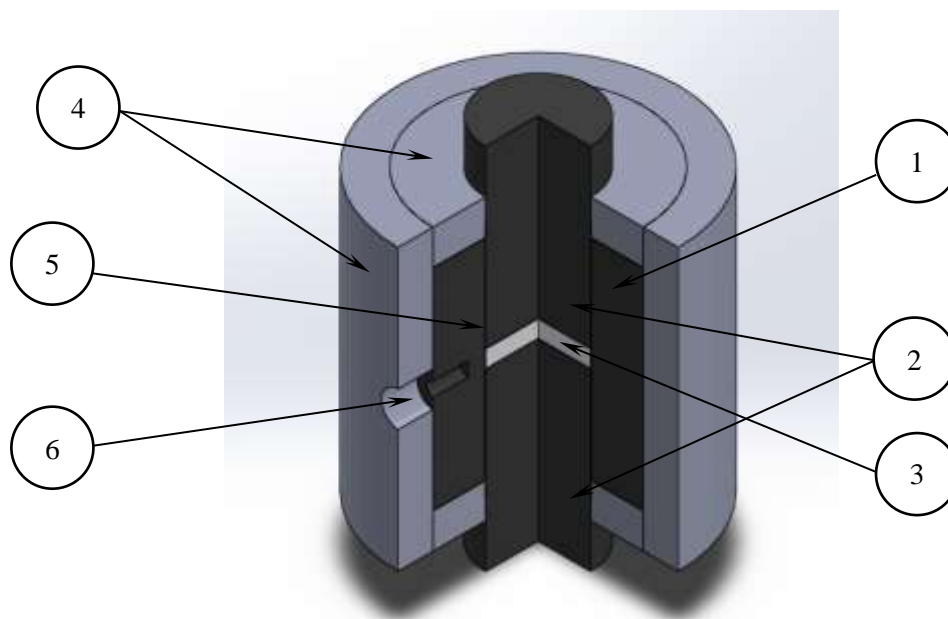
2) **Подготовка порошковой навески.** Масса порошковой навески определялась следующим образом. Предполагая, что спеченный образец должен быть 100% плотным (т.е. иметь теоретическую плотность) и задавая требуемые геометрические размеры, можно определить массу порошковой навески, требуемой для достижения необходимого объема по формуле 2.4:

$$\rho = \frac{m_{нав}}{S_{нов} \cdot h} \Rightarrow m_{нав} = \rho \cdot S_{нов} \cdot h \quad (2.4)$$

где, ρ – плотность образца, г/см³, равная 100% от теоретической; $m_{нав}$ – масса навески, г; $S_{нов}$ – площадь поверхности образца, см²; h – высота образца, см.

Подготовленную таким образом порошковую навеску помещали в полость пресс-формы и закрывали вторым пуансоном.

3) **Спекание керамических образцов.** Для контроля температуры на боковой поверхности матрицы пресс-формы имеется глухое отверстие, дно которого использовали для контакта с термопарой или для наведения оптического пирометра. Для минимизации тепловых потерь от излучения во время нагревания пресс-формы использовали графитовый войлок, окутывающий все внешние поверхности пресс-формы с отверстием для ввода термопары. Сборка пресс-формы показана на рисунке 2.5.



1 – пресс-форма; 2 – пуансоны; 3 – образец; 4 – графитовый войлок; 5 – графитовая прокладка; 6 – углубление для термопары.

Рисунок 2.5 – Графитовая пресс-форма для СПС

Пресс-форму в сборе помещали в рабочую камеру установки СПС, затем камера вакуумировалась до остаточного давления 10-20 Па. Для надежного контакта токоведущих поршней-толкателей установки и элементов пресс-формы, к последним прикладывалось минимальное начальное усилие в 3 кН. На панели управления установкой задавались параметры спекания: усилие подпрессовки; температура спекания; скорость нагрева; другие условия изменения режимов и временных выдержек. В процессе спекания контролировались и записываются в режиме реального времени 6 параметров: перемещение пуансонов (мм), усилие

прессования (кН); температура (°С); сила тока (А); напряжение (В); остаточное давление в вакуумной камере (Па).

Весь процесс спекания порошков из карбида бора можно условно разделить на 7 стадий (рис. 3.1):

1) нагревание пресс-формы с порошковой шихтой (до 600 °С) за счёт прохождения тока в элементах пресс-формы и в шихте;

2) разогрев порошка в пресс-форме, сопровождающийся его термическим расширением (600-780 °С) без спекания;

3) испарение легкоплавких примесей, удаление газообразных продуктов, продолжение нагрева (780-950 °С) без спекания;

4) интенсивное термическое расширение компакта в пресс-форме (950-1300 °С) и начало образования межчастичных контактов;

5) прекращение удаления легкоплавких примесей и газообразных продуктов, компенсация процесса усадки термическим расширением (1300-1550 °С);

6) интенсивное уплотнение компакта (усадка) под действием искрового разряда и давления, процесс компактирования и спекания (1550 °С – начало СПС-процесса, 1950 °С – завершение СПС-процесса);

7) окончание СПС-процесса, остывание пресс-формы со спеченным изделием, термическое сжатие при охлаждении (1950-30 °С).

При обработке полученных данных на линейном участке 7 рассчитывался температурный коэффициент расширения порошковой шихты (ТКР) и коэффициент термического уплотнения (ТКУ) при СПС-процессе. Также определялась относительная усадка компакта: изменение высоты компакта относительно начальной высоты порошковой засыпки - $\chi \left[\frac{\Delta h}{h_0} \right]$ без влияния процессов термического сжатия-расширения.

Последовательность выделения процессов усадки консолидируемого материала заключается в следующем. Для расчета ТКР (a_1 , мм/°С) на термограмме процесса выбирается участок, где порошковая шихта расширяется/сжимается только за счет воздействия температуры.

$$h_1(t) = a_1 x + b \quad (2.5)$$

Для расчета ТКУ (a_2 , мм/°C) на термограмме процесса выбирается участок, где порошковая шихта испытывает интенсивное уплотнение.

$$h_2(t) = a_2 x + c \quad (2.6)$$

Исключение влияния воздействия температуры во время прессования учитывается как:

$$k_i(t) = U_i - a_1 \cdot t_i \quad (2.7)$$

где k_i – компенсация термического воздействия на образец, мм; U_i – усадка компакта на i -ом шаге, мм; t_i – значение температуры на i -м шаге, °C.

Определение высоты компакта с учетом компенсации k_i :

$$h_i(t) = h_{i+1} + (k_{i+1} - k_i) \quad (2.8)$$

Определение плотности компакта:

$$\rho_i(t) = \frac{4 \cdot m}{\pi \cdot d^2 \cdot h_i} \quad (2.9)$$

Определение относительной усадки:

$$\chi_i(t) = \frac{h_{\max} - h_i}{h_{\max}} \quad (2.10)$$

Таким образом, для корректного представления процессов усадки керамики в зависимостях были учтены факторы влияния температурного расширения/сжатия образцов (ТКР).

После завершения программы синтеза пресс-форма остывала естественным образом (за счет теплопроводности и излучения) до комнатной температуры, затем в рабочую камеру напускалась атмосфера и камера открывалась. Пресс-форма со спеченным образцом извлекалась из рабочей камеры. Извлечение образца из пресс-формы происходило путем его выпрессовки на ручном прессе ПГПР.

С поверхностей извлеченного образца механически удалялся облой и элементы графитовой бумаги путем шлифования и полирования на установки Buchler AutoMet 300. Затем измеряли массу образца и его геометрические размеры.

2.6 Определение физико-механических характеристик керамических образцов

Исследование физико-механических характеристик консолидированных образцов проводили на полированных поверхностях. В каждом режиме было изготовлено не менее трёх образцов; каждая характеристика представлена как результат усреднения измерений в партии образцов, изготовленных в одинаковых условиях.

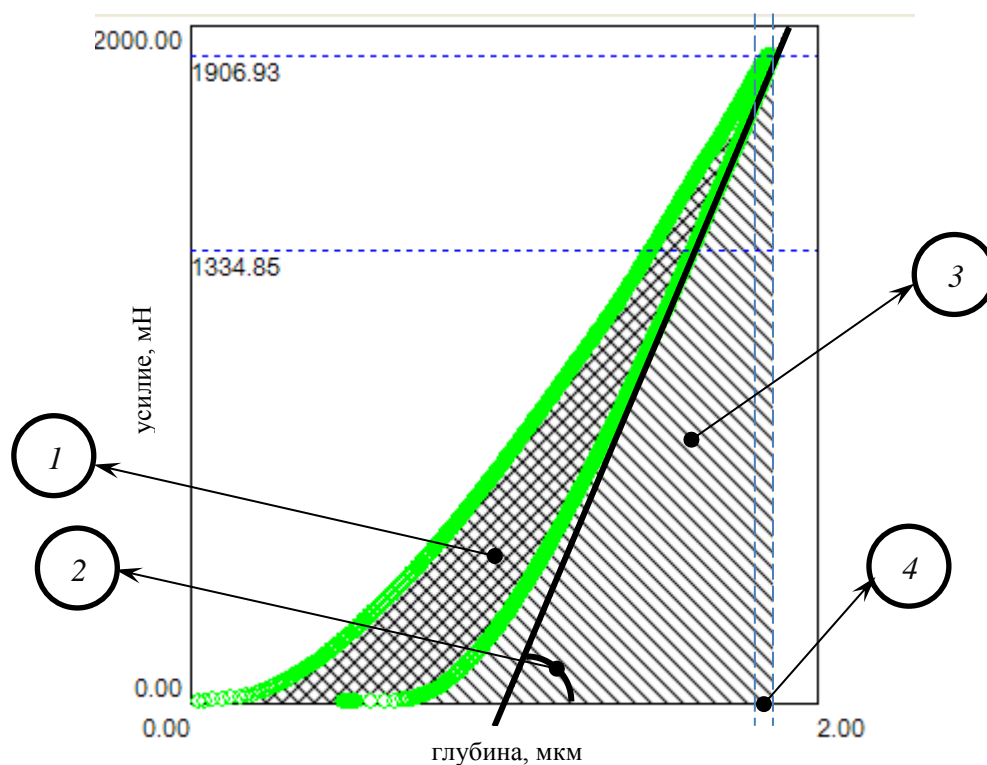
Полировка образцов проводилась на автоматическом шлифовально-полировальном станке Buehler EcoMet 300 Pro. Цилиндрические образцы закреплялись в общем держателе, после чего задавалась скорость вращения держателя и скорость вращения шлифовально-полировального диска, а также продолжительность обработки. Направление вращения держателя и диска – противоположное.

Определение плотности образцов проводилось геометрическим методом, путем прямого измерения линейных размеров образца цифровым толщиномером Mitutoyo ID F-150 с точностью 0,001 мм и массы образца на цифровых весах ВЛТЭ-150 с точностью 0,001 г. Плотность рассчитывалась по формуле 2.11:

$$\rho = \frac{4 \cdot m}{\pi \cdot d^2 \cdot h} \quad (2.11)$$

где, ρ – плотность образца, г/см³; m – масса образца, г; d – диаметр образца, см²; h – высота образца, см.

Определение упругого модуля сопротивления индентированию (аналог модуля продольной упругости) проводилось на нанотвердомере Shimadzu DUN-211s с использованием специализированного ПО, на основе кривой нагружения/разрежения (рис. 2.6) индентором (пирамида Виккерса) образца.



1 – определение работы пластической деформации, 2 – определение модуля продольной упругости, 3 – определение работы упругой деформации, 4 – определение текучести материала.

Рисунок 2.6 – Кривая нагрузки/разгрузки индентора на испытуемый образец

Микротвердость измерялась на микротвердомере ЛОМО ПМТ-3 путем индентирования алмазной четырехгранной пирамидки Виккерса [89] с углом при вершине 136° под нагрузкой 1,961 и 4,930 Н в полированную поверхность образца. Далее измерялись диагонали полученного отпечатка и длина трещин, выходящих от вершин отпечатка пирамиды. Для расчёта микротвёрдости по Виккерсу H_V используется формула 2.12 (ГОСТ 9450-76):

$$H_v = \frac{1,854 \cdot P}{d^2} \quad (2.12)$$

где P – нагрузка на индентор, кг; d – среднее арифметическое длины обеих диагоналей после снятия нагрузки, мкм; k – коэффициент, зависящий от формы индентора и для пирамиды Виккерса равный 1,854.

Для изучения механизмов релаксации остаточных напряжения в керамике В₄С на полированную поверхность образца вдоль условной диаметральной линии была нанесена цепочка уколов алмазным индентором Виккерса с шагом около

50 мкм под нагрузкой 7,45 Н. Величина нагрузки, достаточная для возникновения микротрещин, была выбрана в ходе предварительных экспериментов. Диагонали всех отпечатков были ориентированы коллинеарно единой диаметральной линии. Для исследования поперечного сечения зон индентирования образец был расколот вдоль цепочки полученных отпечатков так, что плоскость скола проходила через их общую диагональ (рис. 2.7).

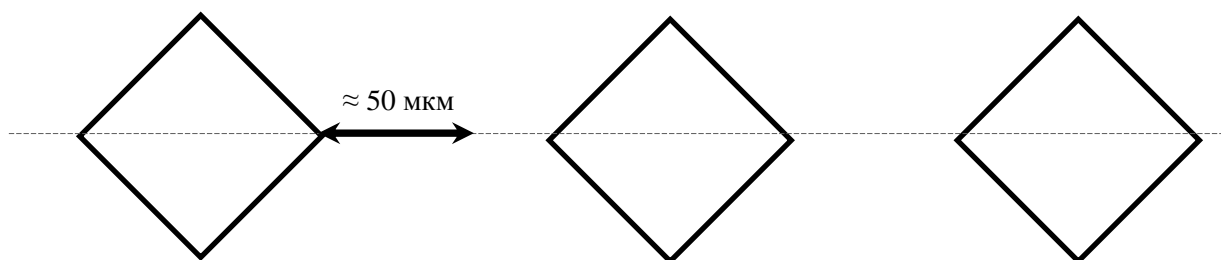


Рисунок 2.7 – Схема нанесения цепи отпечатков

Моделирование напряжённо-деформированного состояния зоны индентирования проводили в среде программы QForm3D, реализующей метод конечных элементов при изучении процессов деформации материалов инструментом заданной формы. Геометрия, масштабы и условия модельного нагружения были максимально приближены к реальным условиям индентирования. Оценивался характер распределения средних напряжений и скоростей деформации в трёх ортогональных плоскостях сечения отпечатка индентора.

Расчёт максимальной величины области откольного разрушения был проведён по формуле 2.13 [90]:

$$b = \left(\frac{E}{H_v} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot (\operatorname{ctg} \varphi)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{P}{H_v} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.13)$$

где E - модуль Юнга, ГПа; H_v - микротвёрдость образца, ГПа; $P_{инд}$ - нагрузка индентирования, Н; φ — угол между гранями индентора, равный 136° для индентора Виккерса.

Определение трещиностойкости проводилось методом Ниихары [91] измерением линейных размеров радиальных трещин, возникающих вблизи места приложения нагрузки, по формуле 2.14, в которой учитываются упругие и прочностные характеристики исследуемого материала.

Так, при индентировании пирамидой Виккерса трещиностойкость материала определяется как:

$$K_{Ic} = 0,048 \cdot \left(\frac{l}{a}\right)^{-0,5} \cdot \left(\frac{H_v}{E\Phi}\right)^{-0,4} \cdot \frac{H_v \cdot a^{0,5}}{\Phi} \quad (2.14)$$

при условии $0,25 \leq \frac{l}{a} \leq 2,5$

где E - модуль Юнга, ГПа; H_v – микротвёрдость, ГПа; P – нагрузка на индентор, кг; l - длина трещины от угла отпечатка пирамиды Виккерса, мкм; a – полудиагональ отпечатка, мкм; Φ – константа ($\Phi=3$).

Анализ морфологии и микроструктуры керамических образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7500 FA по методике описанной в разделе 2.4.

Определение предела прочности при сжатии проводилось на испытательной машине ИП-500 по ГОСТ 24409-80. Для этого были изготовлены стандартные образцы диаметром 10 мм и высотой 10 мм.

Определение предела прочности при изгибе проводилось на испытательной машине Instron 5582 по ГОСТ 24409-80. Для этого изготавливались стандартные образцы длиной 35 мм, высотой 4,5 мм и толщиной 4,5 мм.

2.7 Характеризация порошка карбида бора М5-П

Порошок М5-П является промышленным порошком, произведенным Донецким заводом химических реактивов, соответствует требованиям ГОСТ 5744-85, ГОСТ 3647-80 (табл. 2.1).

Таблица 2.1 - Характеристики порошка М5-П по ГОСТ 5744-85 и ГОСТ 3647-80

Зернистость	Массовая доля компонентов, %							
	В ₄ С, не менее		В ₂ О ₃ , не более		С, не более			
М5	85		0,2		10			
Зерновой состав микрошлифпорошков с индексом П								
Зернистость	Предельная		Основная		Комплексная		Мелкая	
	Размер зерен, мкм	Содержание, %, не более	Размер зерен, мкм	Содержание, %, не менее	Размер зерен, мкм	Содержание, %, не менее	Размер зерен, мкм	Содержание, %, не более
М5-П	10–7		5–3	45	5–3 и мельче	75	–	–

Исходный порошок марки М5-П имеет относительно низкую удельную поверхность – $0,55 \text{ м}^2/\text{г}$, а средний размер частиц соответствует паспортным значениям, приведенным в ГОСТ 3647-80 – $4,33 \text{ мкм}$. Результаты измерения распределения частиц порошка М5-П по размерам и их морфология представлены на рисунке 2.8. Методом ЛД установлено, что распределение частиц носит относительно узкий, мономодальный, близкий к логарифмически нормальному характер (рис. 2.8 а).

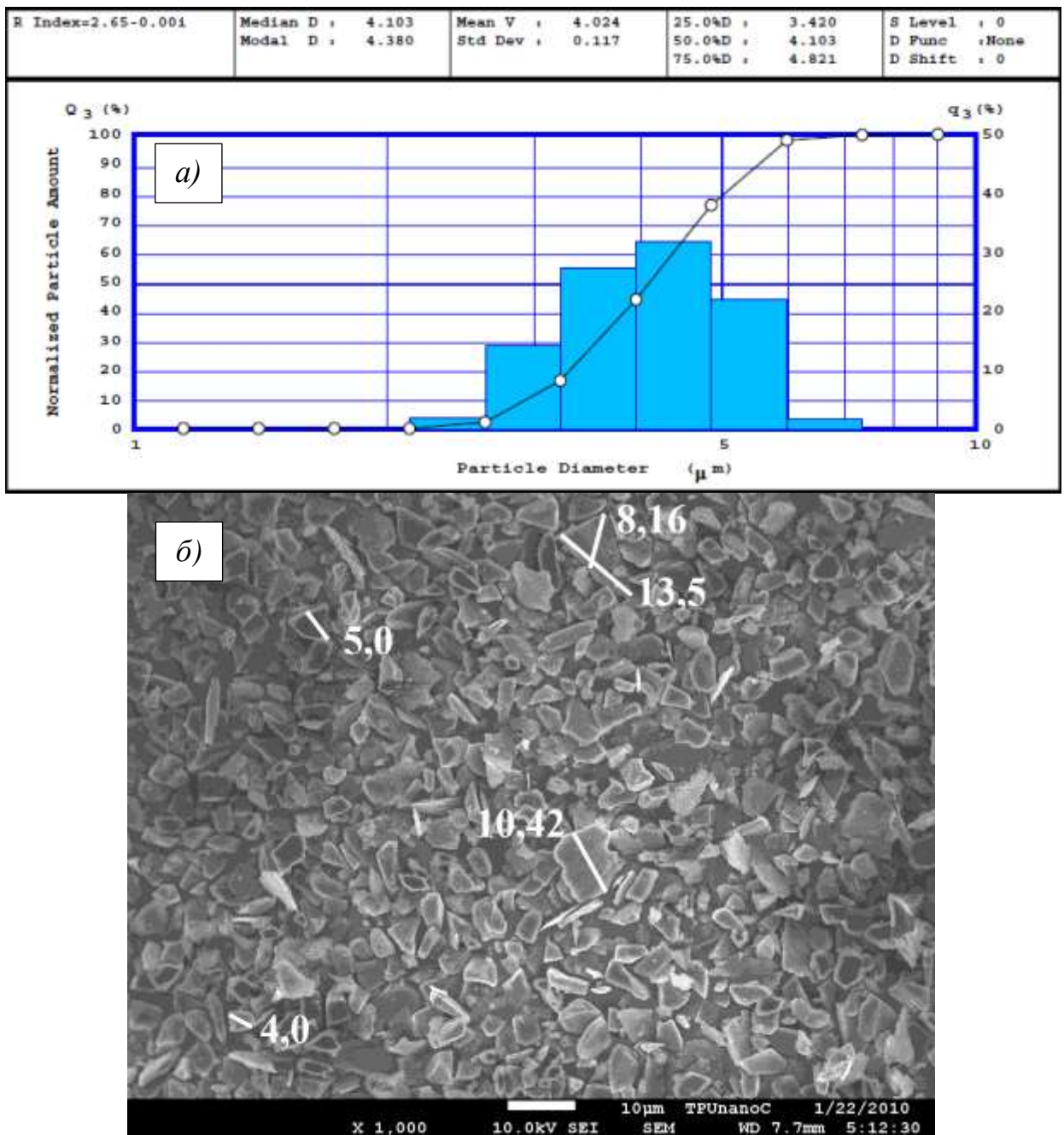
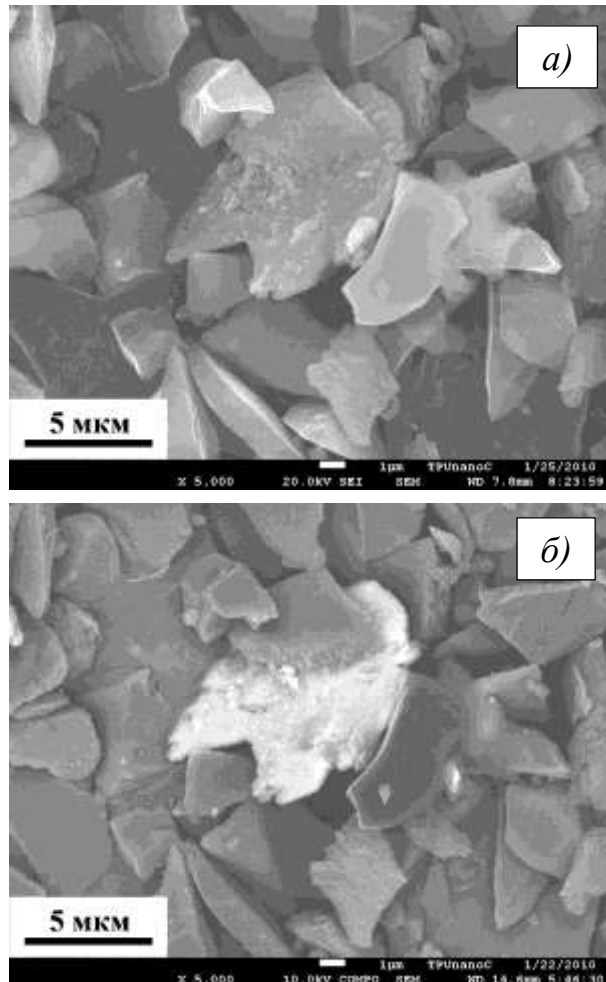


Рисунок 2.8 – Гранулометрический состав по данным ЛД (а) и СЭМ-изображение частиц порошка карбида бора М5-П (б)

Установлено, что порошок карбида бора М5-П (рис. 2.9 а-в) состоит из неравноосных частиц неправильной формы; средний размер которых варьируется в пределах 3–5 мкм. Однако наблюдается небольшое количество (до 4%) частиц размером и до 10 мкм. Также в порошке обнаружены следы примесей (рис. 2.9 б), которые при стандартном режиме СЭМ-анализа (рис. 2.9 а) не заметны, однако при смене режима с регистрации вторичных электронов на регистрацию электронов обратного рассеяния (режим COMPO, рис. 2.9 б) становятся четко видимыми фрагменты и вкрапления постороннего материала.

Наличие неоднородности внутри зерна говорит о том, что данная примесь появилась в процессе химического изготовления порошка, а не во время его последующей обработки.



а), в) режим съемки COMPO; *б)* – режим съемки SEI.
Рисунок 2.9 – СЭМ-изображения частиц порошка М5-П
с обнаруженными примесями

Дифрактограмма порошка М5-П представлена на рисунке 2.10. Здесь и далее на дифрактограммах содержание веществ указано в мас. %.

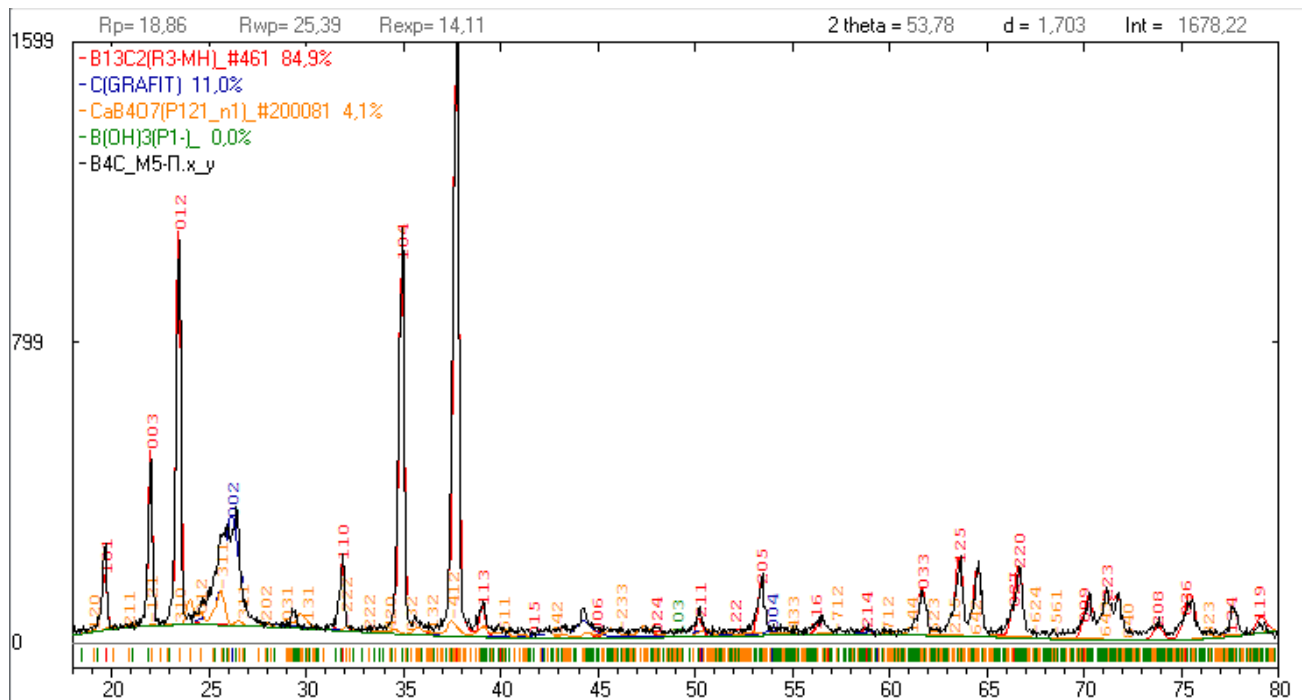


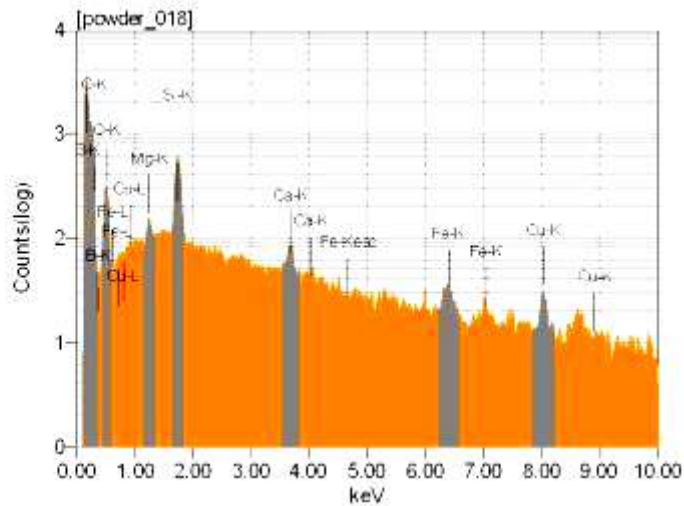
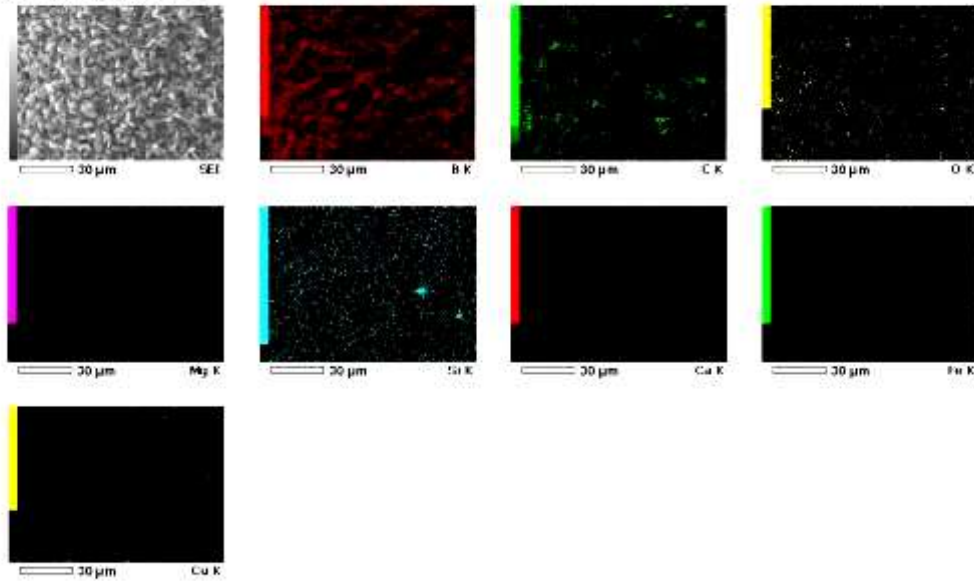
Рисунок 2.10 – Дифрактограмма порошка М5-П

Методом РФА установлено, что порошок М5-П содержит 11 мас.% углерода и 4,1 мас.% CaB_4O_7 , что допускается требованиями ГОСТ 5744-85. Других посторонних примесей в порошке не обнаружено.

Некоторое расхождение данных EDS и РФА обусловлено недостаточной чувствительностью рентгенофазового анализа к кристаллическим компонентам с содержанием менее 3%.

Проведенный EDS-анализ подтвердил наличие примесей в исходном порошке (рис. 2.11). Были обнаружены следы магния, кремния, кальция, железа и меди. Наличие кислорода позволяет предположить что, эти примеси присутствуют в виде оксидных соединений. Суммарное содержание указанных элементов составляет 0,28 мас.%. Однако общее процентное содержание примесей, включая кислород, - 2,4 мас.% не превышает определённое ГОСТ значение для материала данного типа (до 15%).

powder_018



Acquisition Condition
 Instrument 7500FA
 Volt 20.00 kV
 Current 0.10 nA
 Process Time T4
 Live time 214.94 sec.
 Real Time 245.75 sec.
 DeadTime 5.00 %
 Count Rate 421.00 CPS

Chemical formula	ms%	mol%	Sigma	Net	K ratio	Line
B*	36.27	39.21	101488	0.0198209		K
C*	60.01	58.39	59915	0.0218716		K
O	2.90	2.12	12597	0.0185050		K
Mg*	0.06	0.03	3714	0.0020191		K
Si	0.46	0.19	34705	0.0198369		K
Ca*	0.06	0.02	3232	0.0029107		K
Fe*	0.06	0.01	1462	0.0027346		K
Cu*	0.18	0.03	2332	0.0071941		K
Total	100.00	100.00				

JEOL EDS System

JEOL

Рисунок 2.11 – Результаты энергодисперсионного элементного анализа порошка М5-П (скриншот рабочей области программы обработки данных EDS)

2.8 Характеризация порошка карбида бора Уралинвест (М1)

Порошок М1 произведен в ЗАО НПФ Уралинвест по ТУ 6-09-668-76, имеет более высокую удельную поверхность – 16,31 м²/г и, следовательно, дисперсность (по сравнению с М5-П) – средний размер частиц составляет 150 нм. Результаты измерения распределения частиц по размерам и их морфология представлены на рисунке 2.12.

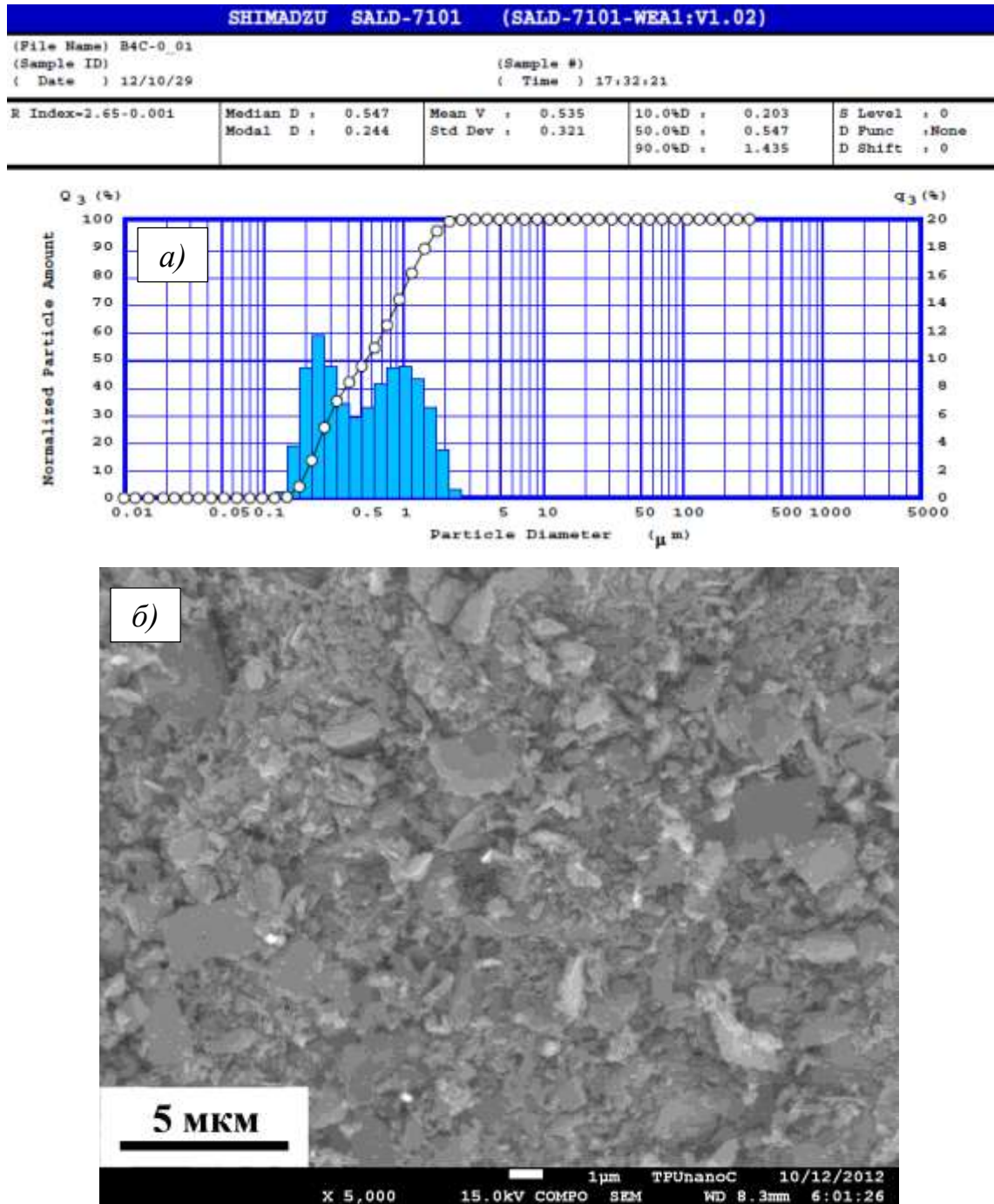


Рисунок 2.12 – Гранулометрический состав по данным ЛД (а) и СЭМ-изображение частиц порошка М1(б)

Распределение частиц по размерам носит более широкий бимодальный характер с логнормальным профилем. СЭМ анализ порошка М1 (рис. 2.12 б) подтверждает широкое распределение частиц по размерам – наблюдаются как крупные частицы до 5 мкм, так и мелкие с размером менее 200 нм. В отличие от М5-П, частицы порошка М1 имеют сглаженную форму, что связано с его получением из более крупнодисперсного механическим диспергированием. Агломератов в порошке не обнаружено.

Дифрактограмма РФА представлена на рисунке 2.13.

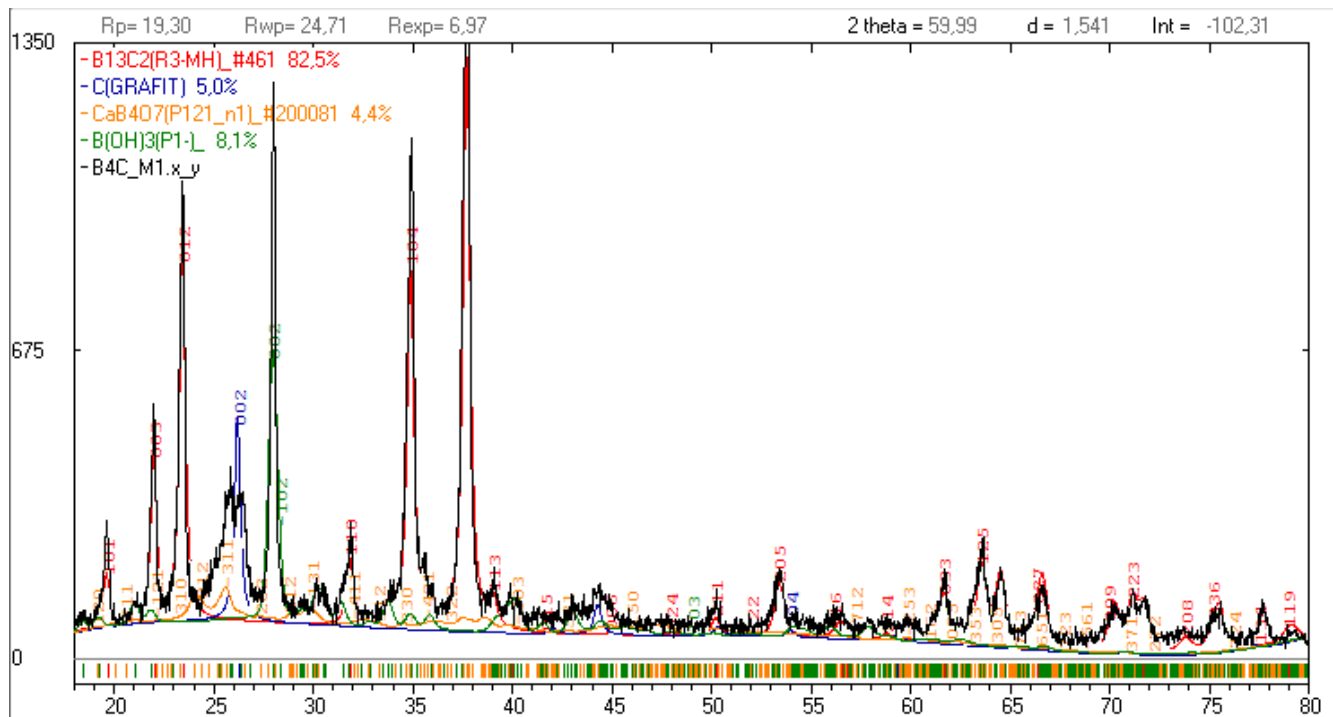
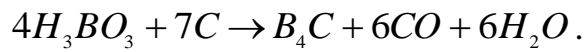
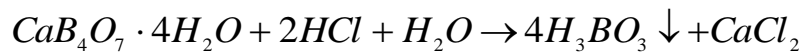


Рисунок 2.13 – Дифрактограмма порошка М1

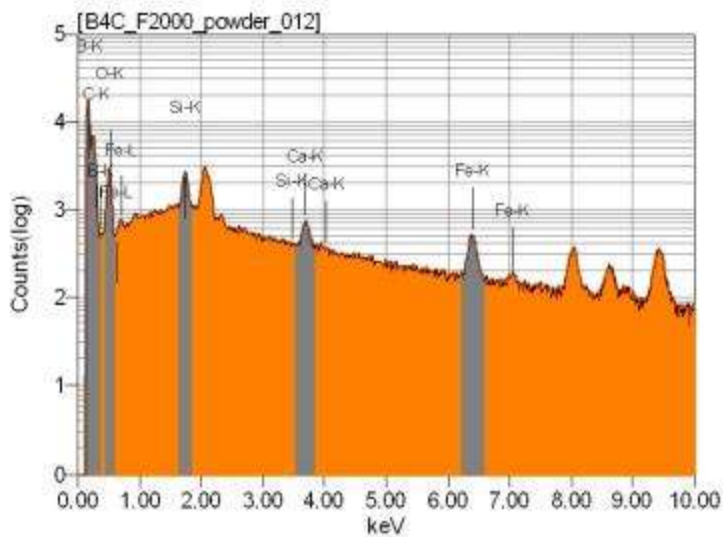
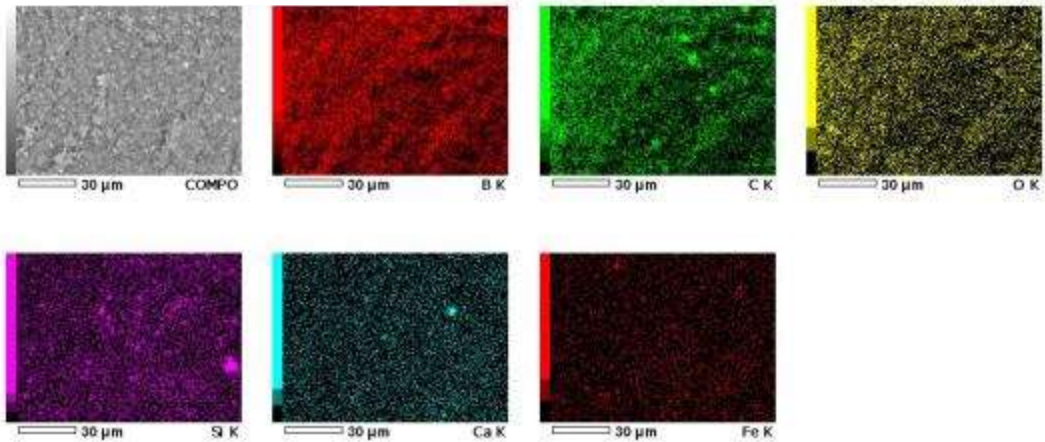
По данным расшифровки результатов РФА, порошок М1 содержит 5 мас.% углерода, 4,4 мас.% CaB_4O_7 , а также борную кислоту (H_3BO_3) в количестве 8,1 мас.%. Суммарная доля примесей составляет 17,5 мас.%, что является некоторым превышением требований ГОСТ 5744-85, однако является допустимым для экспериментальных партий порошков на стадии отработки технологии их получения. Производство порошка проводилось химическим методом, в результате чего остались непрореагировавшие исходные вещества для получения карбида бора. В частности, это подтверждается наличием свободного углерода, соедине-

ний CaB_4O_7 и H_3BO_3 , участвующих в реакции образования карбида бора на промежуточных стадиях:



На рисунке 2.14 представлены результаты элементного EDS анализа, который показал наличие в порошке М1 примесей (следов) кремния, кальция, железа, а также кислорода, в соединении с которым, предположительно, они присутствуют. Суммарное содержание указанных элементов не превышает 0,29 мас.%. Общее процентное содержание примесей, включая кислород, - 4,48 мас.% не превышает определённое ГОСТ значение для материала данного типа (до 15%).

B4C-M1_powder_012



Acquisition Condition
 Instrument : 7500FA
 Volt : 20.00 kV
 Current : 0.10 nA
 Process Time : T4
 Live time : 169.58 sec.
 Real Time : 245.76 sec.
 DeadTime : 30.00 %
 Count Rate : 3518.00 CPS

Chemical formula	ms%	mol%	Sigma	Net	K ratio	Line
B*	40.20	43.62	0.05	447336	0.1107352	K
C*	53.14	51.90	0.69	250909	0.1160928	K
O	5.71	4.19	0.53	105369	0.1961964	K
Si	0.39	0.16	0.08	120324	0.0871723	K
Ca*	0.14	0.04	0.13	32933	0.0375955	K
Fe	0.43	0.09	0.31	39790	0.0943294	K
Total	100.00	100.00				

Рисунок 2.14 – Результаты EDS-анализа порошка M1

2.9 Характеризация нанопорошка карбида бора производства Plasmachem

Нанопорошок НП-Р1 произведён компанией Plasmachem GmbH. (Германия). По данным БЭТ-анализа порошка НП-Р1 удельная поверхность составила $52,1 \text{ м}^2/\text{г}$, а средний размер частиц 46 нм, что соответствует представленному производителем сертификату (рис. 2.15).

1	Appearance	Dark gray to black powder
2	Average particle size (BET)	30-60 nm
3	BET	ca. $75 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$
4	Bulk density	$0,07 \pm 0,02 \text{ г}/\text{см}^3$
5	Purity	> 97,0%
6	Phase	Cubic

Controlled admixtures:

1	C _{free}	< 1%
2	O	< 1%
4	Cl	< 0,25%

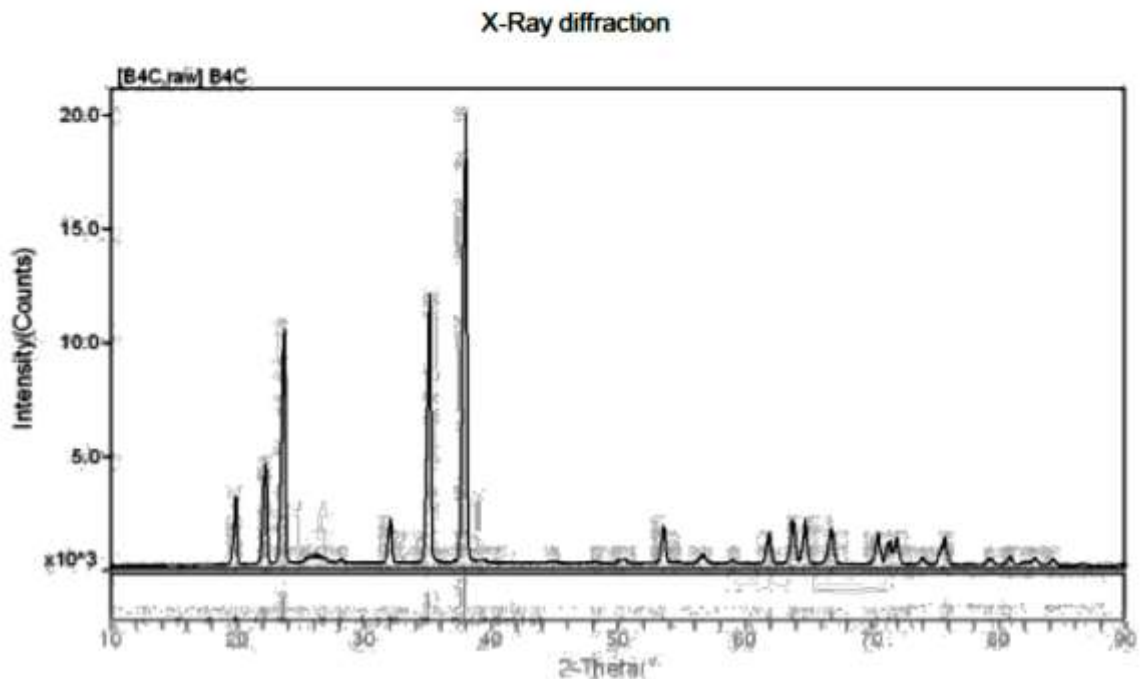


Рисунок 2.15 – Фрагмент сертификата производителя Plasmachem на порошок НП-Р1

Гранулометрический состав порошка по данным лазерной дифракции и ПЭМ-изображения частиц представлены на рисунке 2.16.

Частицы нанопорошка НП-Р1 имеют преимущественно сферическую форму. Размер частиц находится в узком диапазоне от 10 до 60 нм (рис. 2.16 б, в) с логнормальным распределением.

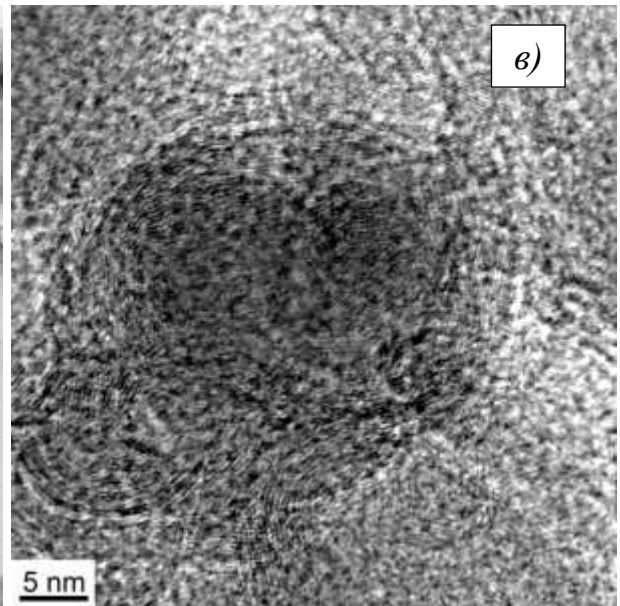
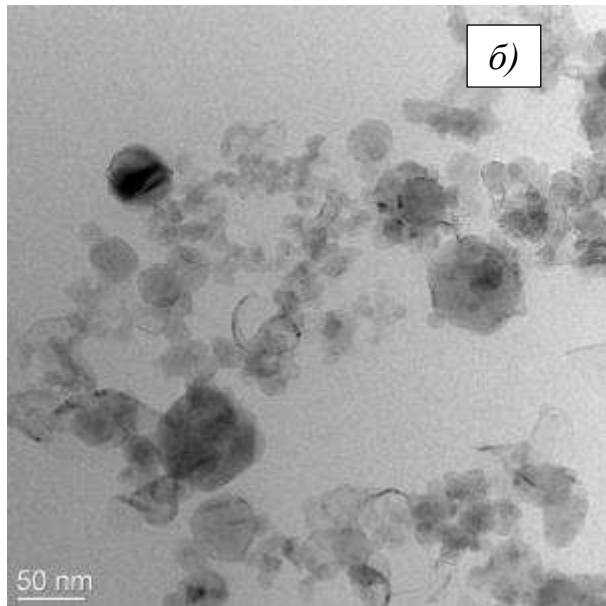
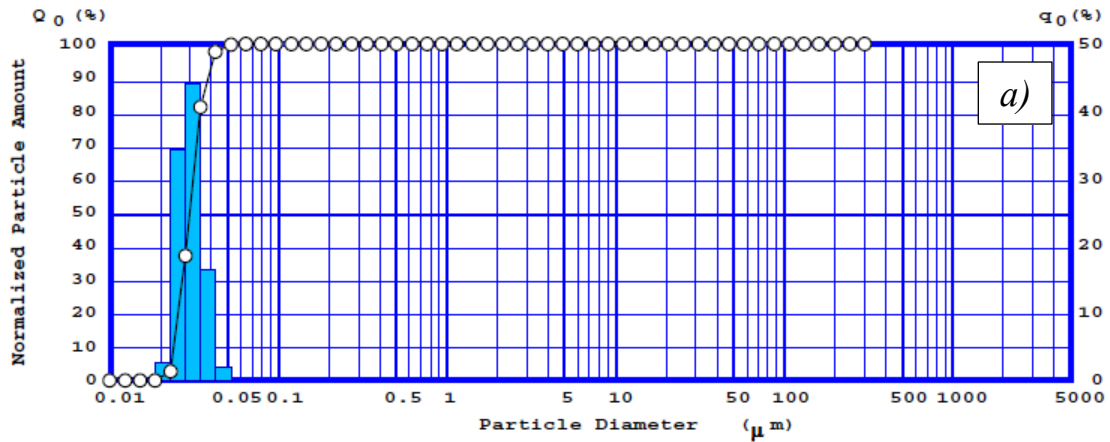
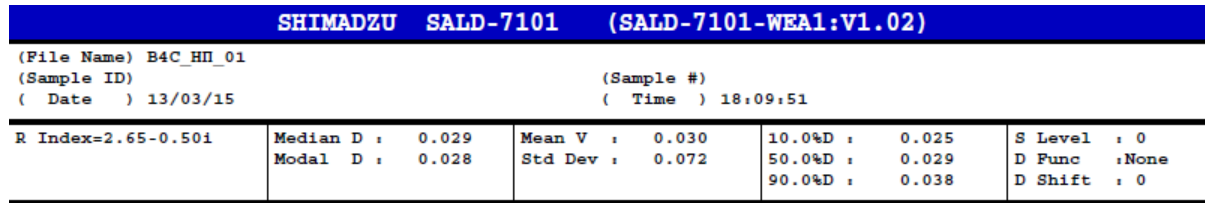


Рисунок 2.16 – Гранулометрический состав по данным ЛД (а) и ПЭМ-изображения частиц порошка НП-Р1 (б, в)

2.10 Характеризация порошковой смеси на основе карбида бора М5-П и диспергированного М5-П

Смесь порошков карбида бора М5-П и молотого М5-П ($M5-P_{mix}$) была получена следующим образом. Порошок М5-П был диспергирован в пневмоцирку-

ляционном аппарате [92] и затем смешан в ультразвуковой магнитной мешалке МТ-2. Содержание молотого порошка в смеси составляло 10 мас. %.

На рисунке 2.17 представлены дифрактограммы исходного и диспергированного М5-П. Уширение рефлексов и возникновение квазиаморфного гало на малых углах дифрактограммы порошка после диспергирования подтверждает образование ультрадисперсных и наночастиц.

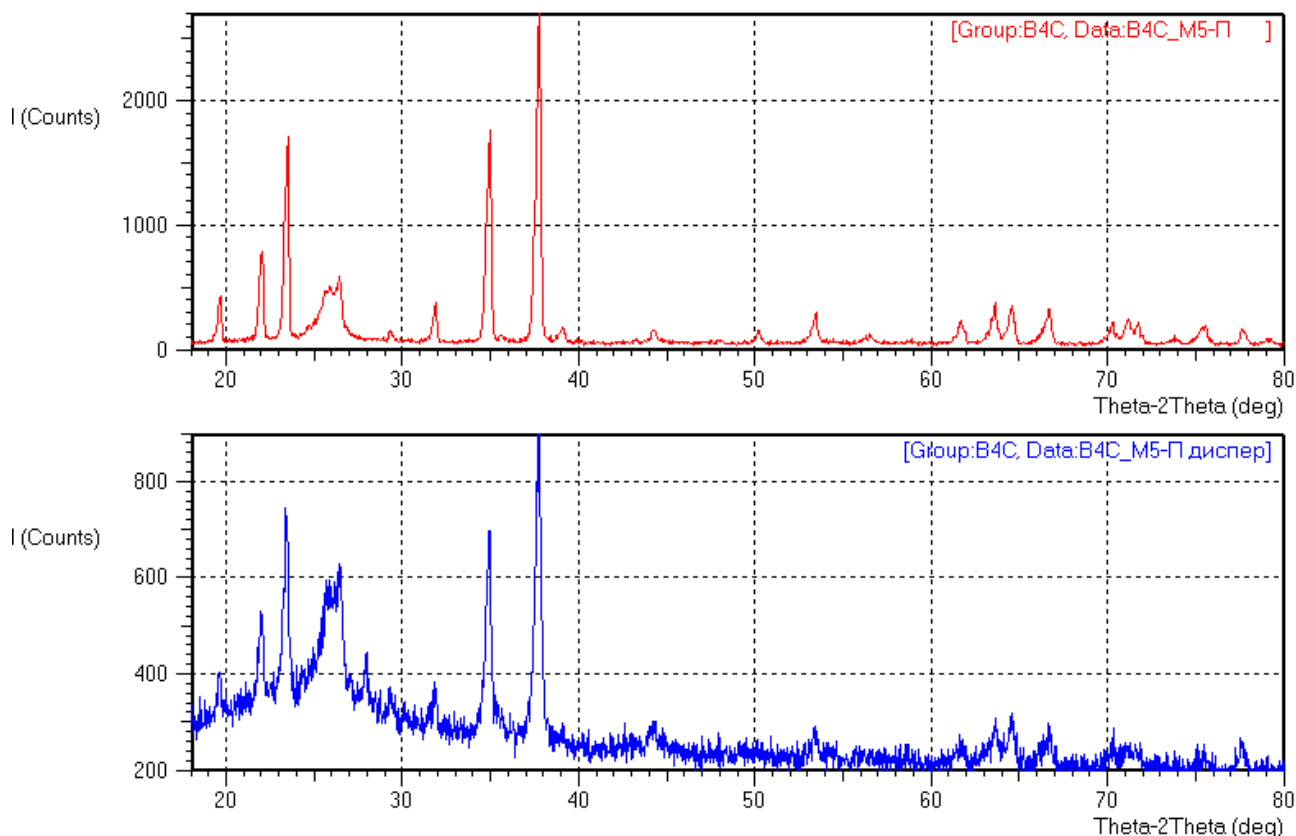


Рисунок 2.17 – Дифрактограмма исходного и диспергированного порошка карбида бора М5-П

Распределение по размерам частиц порошковой смеси М5-П_{mix} представлено на рисунке 2.18.

Удельная поверхность диспергированного порошка составила 4,22 м²/г, что в 7,8 раза больше чем исходный порошок М5-П. Соответственно, средний размер частиц молотого порошка уменьшился до 560 нм (4,33 мкм для исходного порошка М5-П). Средний размер частиц смеси составил 790 нм.

Порошковая смесь М5-П_{mix} в результате смешивания порошков М5-П и молотого М5-П позволила увеличить удельную поверхность смеси в 5,5 раза (по

сравнению с исходным порошком М5-П) за счет введения лишь 10 мас.% добавки молотого порошка.

Следует учесть, что гранулометрический состав полученной смеси М5-П_{mix} вносит дополнительную погрешность при определении среднего размера частиц методом БЭТ, в котором используется допущение о сферической геометрии частиц и усреднение результата измерения удельной поверхности.

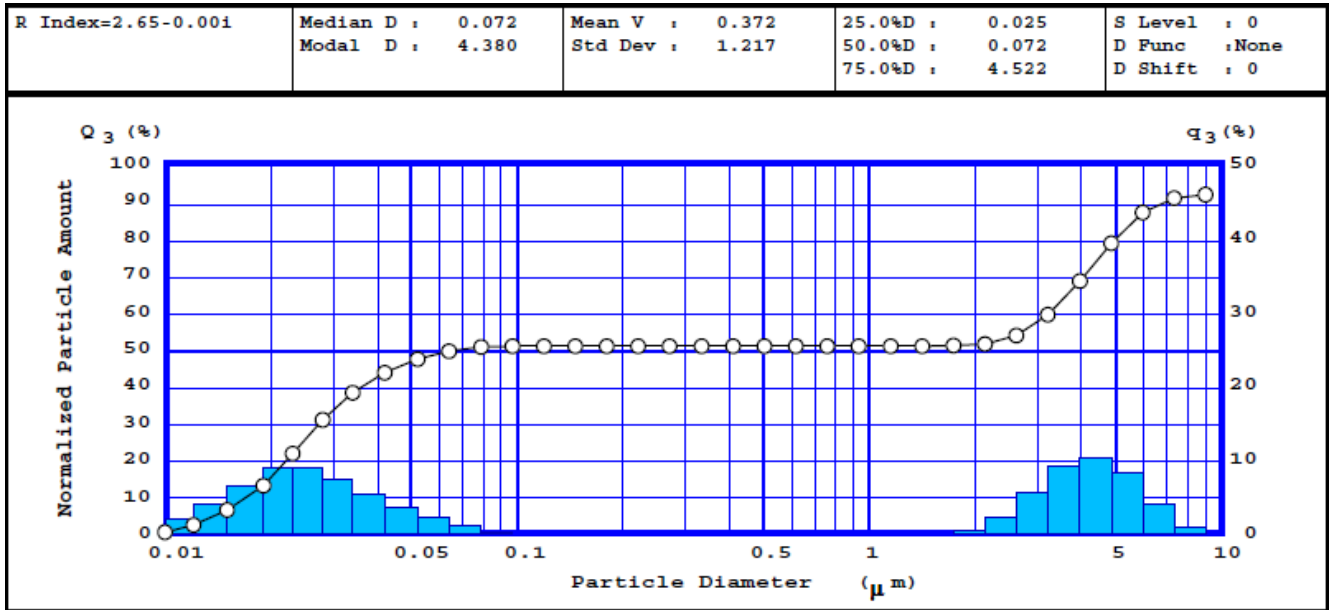


Рисунок 2.18 – Гранулометрический состав порошковой смеси М5-П_{mix} по данным ЛД

На рисунке 2.19 представлены СЭМ-изображения частиц диспергированного порошка М5-П (а) и порошковой смеси М5-П_{mix} (б). В диспергированном (молотом) порошке (рис.2.19 а) также преобладают частицы неправильной формы, хотя встречается как приближенная к сферической, так и эллипсоидная форма частиц. Подавляющее большинство частиц имеют размер менее 1 мкм.

Субмикронный порошок достаточно равномерно распределен в объеме исходного порошка В₄С М5-П (рис. 2.19 б). Крупных агломератов частиц субмикронного порошка не наблюдается. Преобладающее количество частиц не имеют острых граней, которые исчезали в процессе диспергирования и соударений в пневмоциркуляционном потоке.

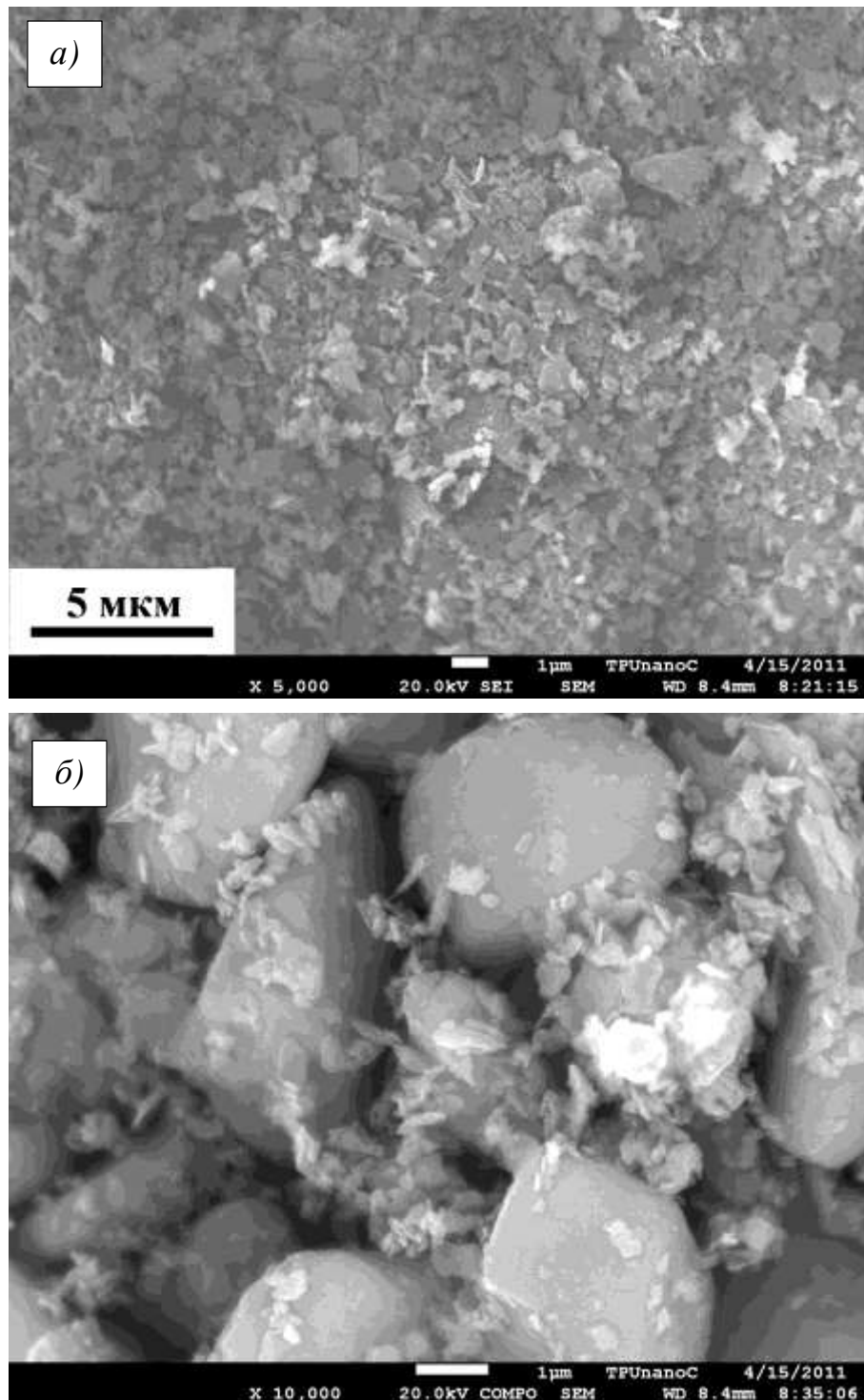


Рисунок 2.19 – СЭМ-изображение частиц диспергированного порошка М5-П (а);
частиц порошковой смеси М5-П_{mix} (б)

По данным расшифровки результатов РФА (рис. 2.20), смесь М5-П_{mix} содержит 5,7 мас.% углерода и 2,1 мас.% СаВ₄О₇. Суммарная доля примесей составляет 7,7 мас.%, что удовлетворяет требованиям ГОСТ 5744-85.

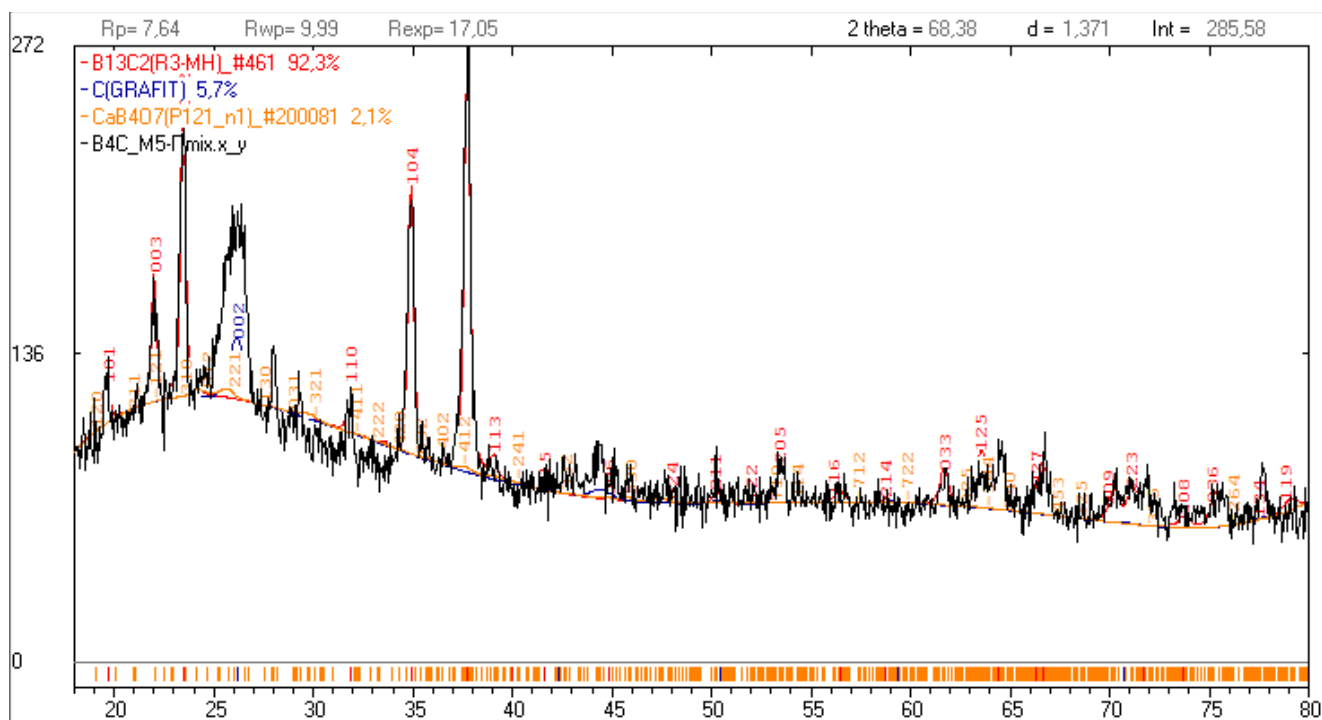
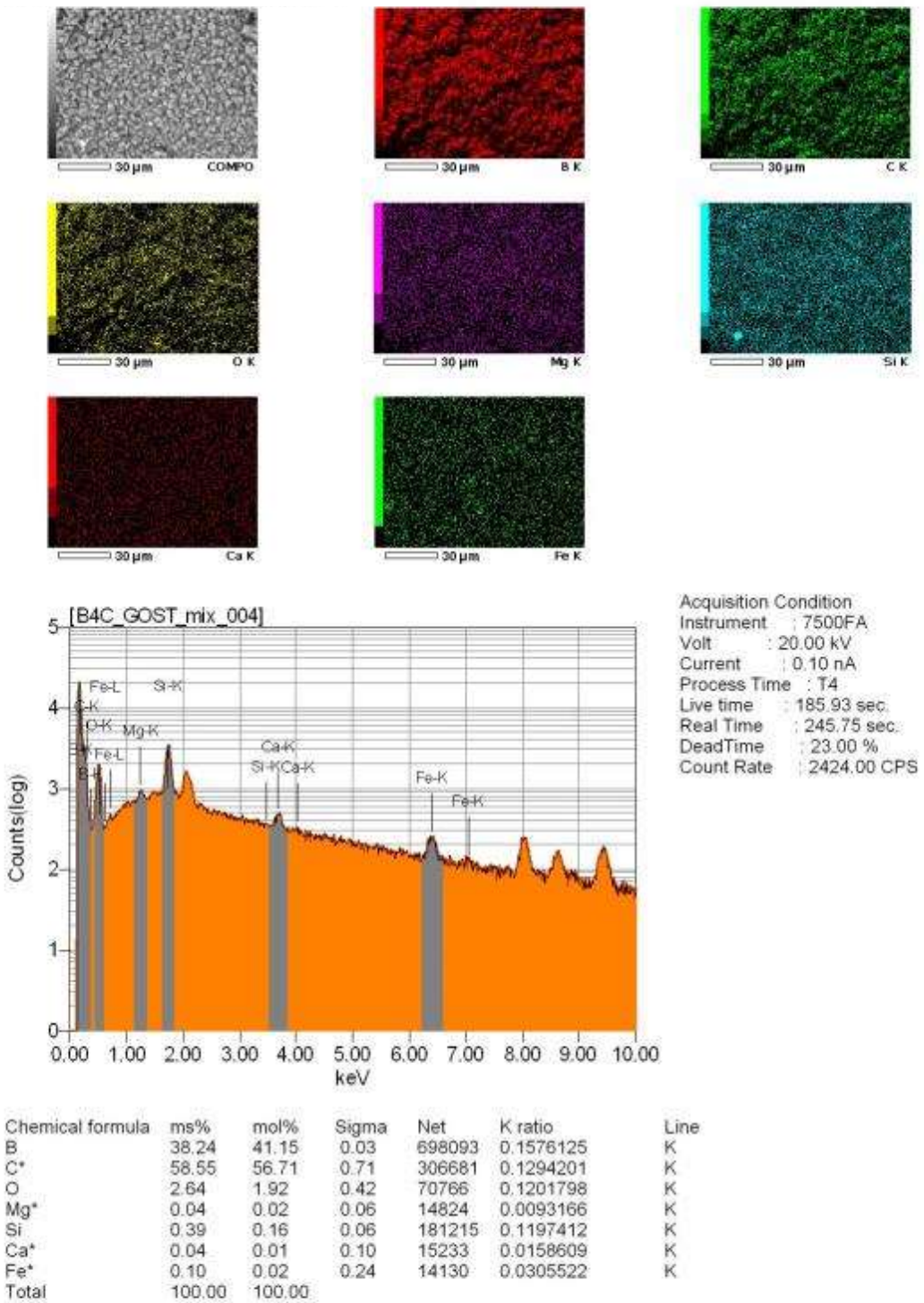


Рисунок 2.20 – Дифрактограмма порошковой смеси М5-Π_{mix}

Проведенный EDS-анализ показал наличие примесей в смеси М5-Π_{mix} (рис. 2.21). Обнаружены следы магния, кремния, кальция, железа, а также наличие кислорода, находящегося в соединении с этими элементами. Суммарное содержание примесных элементов не превышает 2,1 мас.%, что удовлетворяет ограниченное требованиями ГОСТ 5744-85 (до 15%).

B4C-M5-Πmix_powder_004

Рисунок 2.21 – EDS анализ порошковой смеси M5-Π_{mix}

2.11 Характеризация порошковых смесей карбида бора из М1 и НП-Р1

Порошковые смеси карбида бора, где порошком-основой являлся экспериментальный порошок М1, а добавкой – НП-Р1, приготавливали следующим образом. Смеси на основе порошка карбида бора М1 и НП-Р1 в количестве 1, 5, 10 мас.% помещались в барабан планетарной мельницы АПФ-3. Затем барабаны помещались в мельницу. Время приготовления смеси составляло 5 мин., частота вращения барабанов – 900 об/мин.

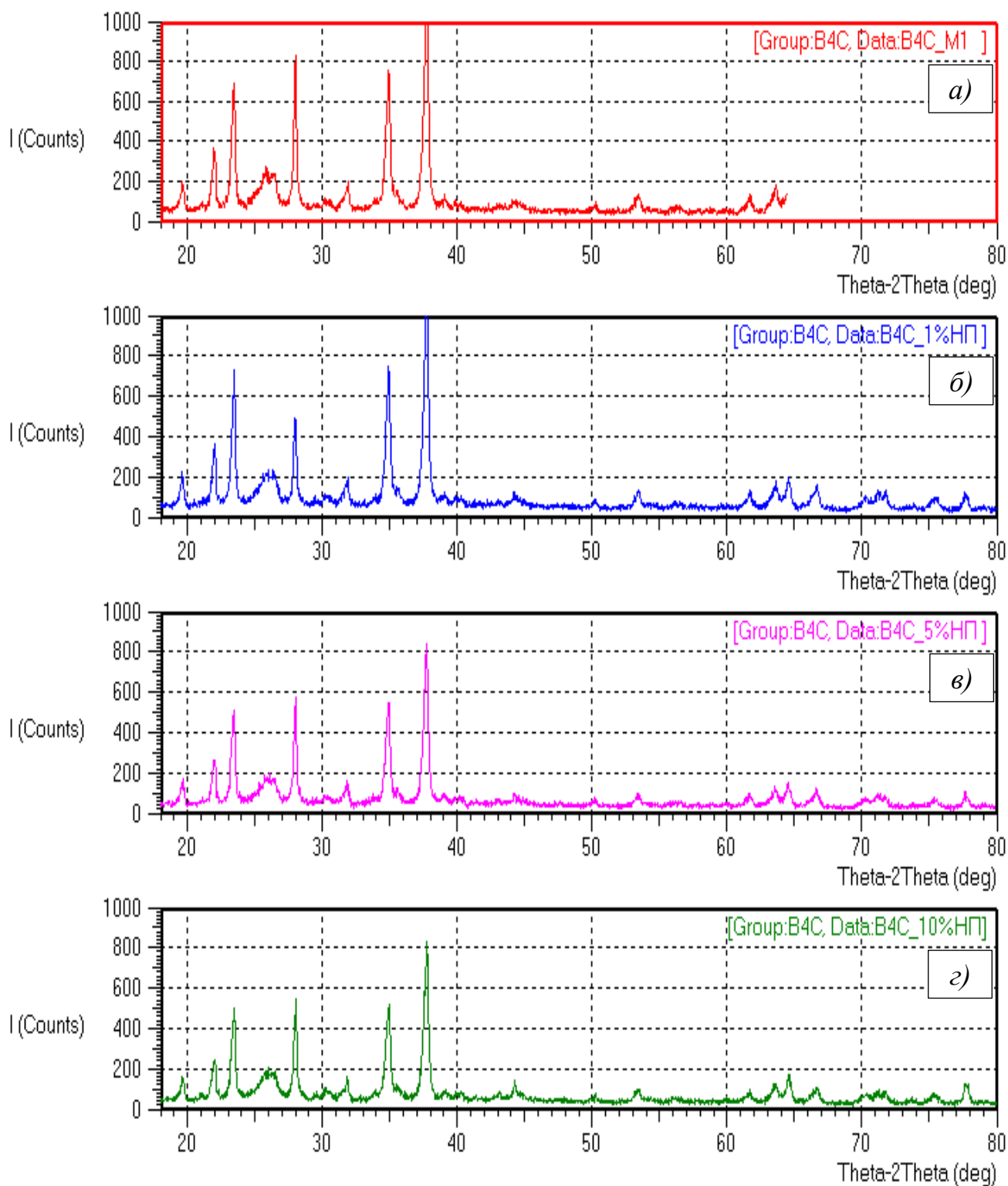
Получены три различные смеси с содержанием добавки НП-Р1 в количестве 1, 5, 10 мас.% ($B_4C-1\%НП$, $B_4C-5\%НП$, $B_4C-10\%НП$, соответственно).

Порошковые смеси $B_4C-1\%НП$, $B_4C-5\%НП$, $B_4C-10\%НП$ по результатам БЭТ практически не отличаются от исходного порошка М1 (табл. 2.2). Объяснение такого результата будет представлено далее в подразделе на основании результатов других экспериментов.

Таблица 2.2 - Удельная поверхность и средний размер частиц порошковых смесей $B_4C-1\%НП$, $B_4C-5\%НП$, $B_4C-10\%НП$

Тип порошка	М1	НП-Р1	$B_4C-1\%НП$	$B_4C-5\%НП$	$B_4C-10\%НП$
Уд. поверхность, $S_{уд}$, $м^2/г$	16,31	52,10	12,45	14,81	15,35
Размер частиц d , мкм	0,15	0,05	0,19	0,16	0,16

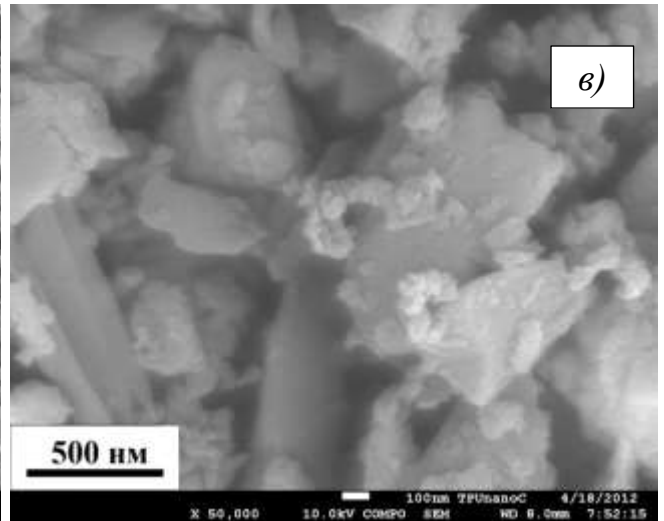
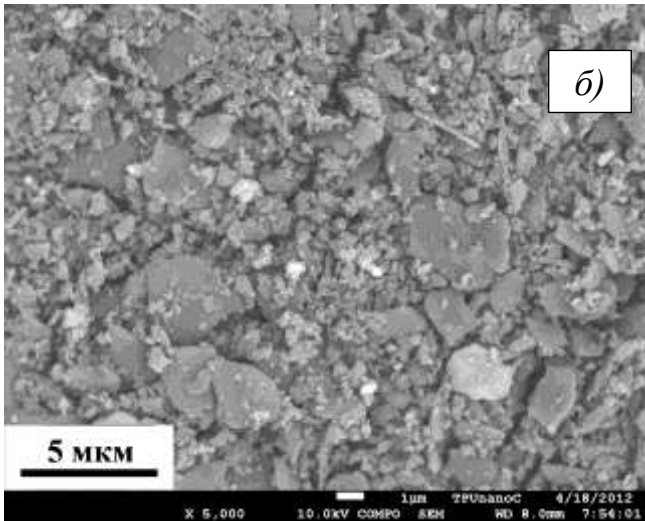
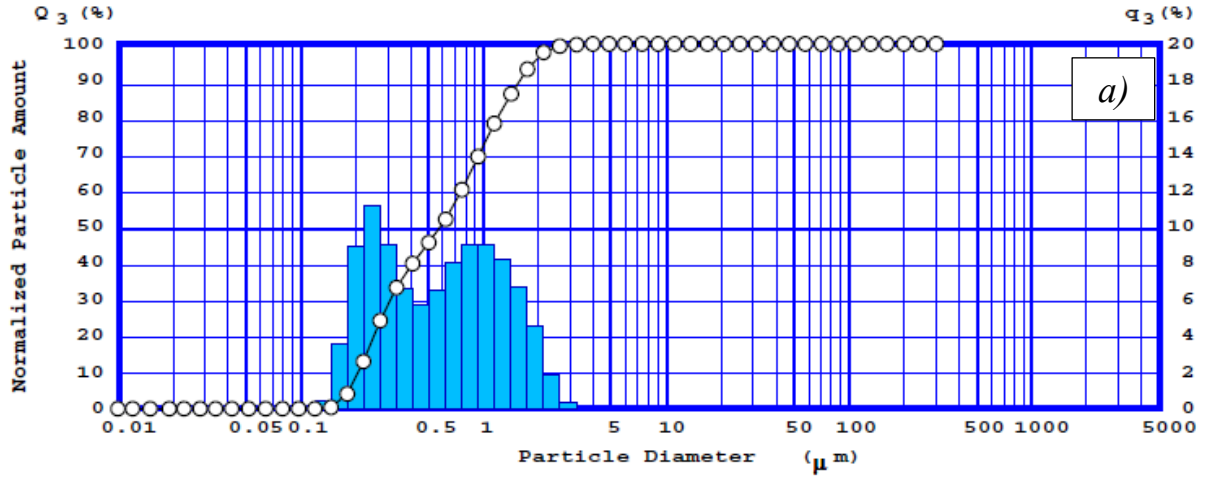
Дифрактограммы смесей представлены на рисунке 2.22.



а) – исходный порошок М1; б) – порошковая смесь В₄С-1%НП; в) – В₄С-5%НП; г) – В₄С-10%НП.

Рисунок 2.22 – Дифрактограммы исходного порошка М1 и порошковых смесей Гранулометрический состав порошковых смесей В₄С-1%НП, В₄С-5%НП, В₄С-10%НП представлен на рисунках 2.23 – 2.25, соответственно.

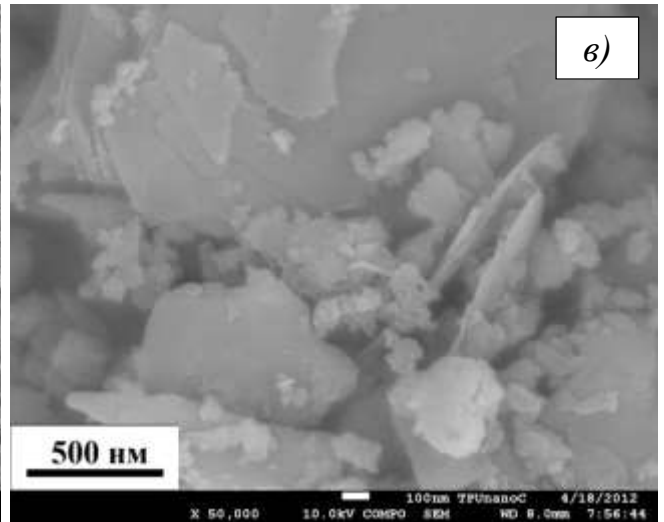
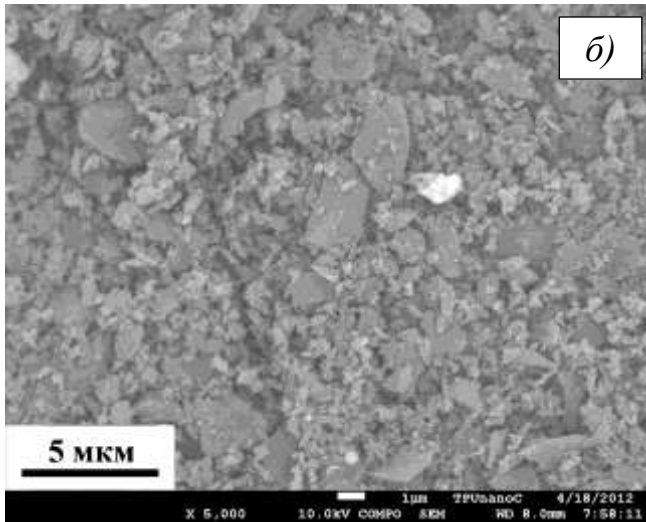
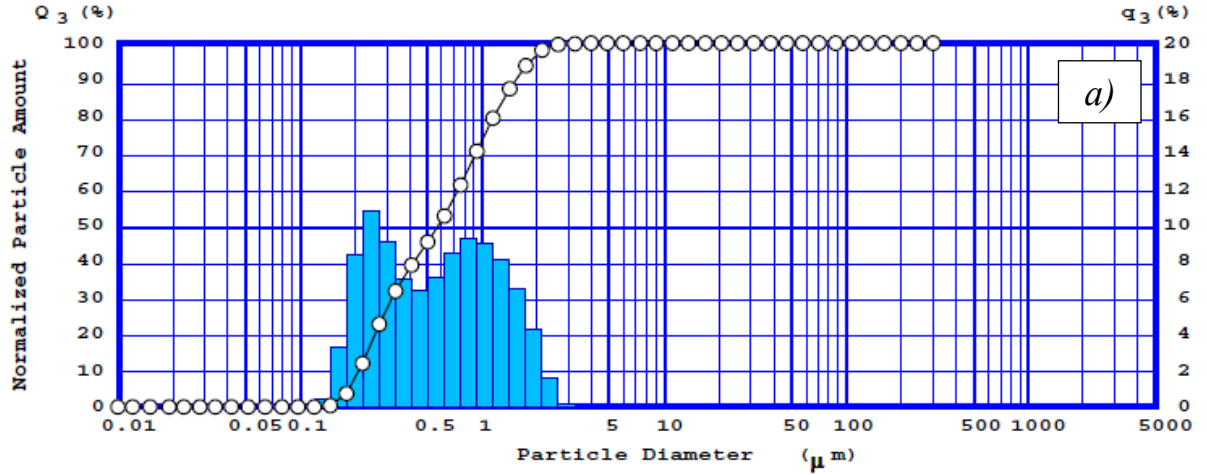
SHIMADZU SALD-7101 (SALD-7101-WEA1:V1.02)				
(File Name) B4C-1_01		(Sample #)		
(Sample ID)		(Time)	18:27:20	
(Date) 12/10/29				
R Index=2.65-0.001	Median D : 0.578	Mean V : 0.561	10.0%D : 0.205	S Level : 0
	Modal D : 0.244	Std Dev : 0.333	50.0%D : 0.578	D Func : None
			90.0%D : 1.573	D Shift : 0



б) – увеличение 5000 крат; в) – увеличение 50000 крат.

Рисунок 2.23 – Гранулометрический состав по данным ЛД (а) и СЭМ-изображения частиц порошковой смеси В₄С-1%НП (б, в)

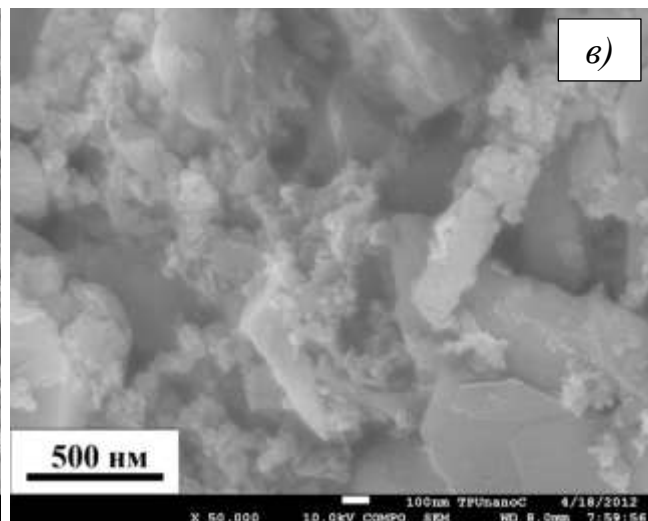
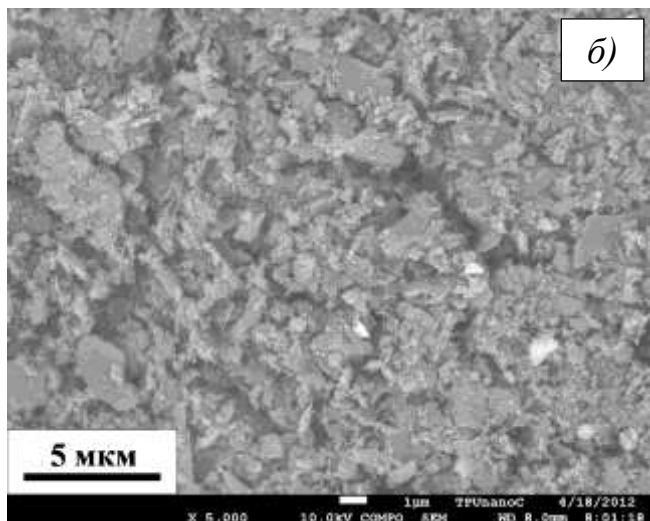
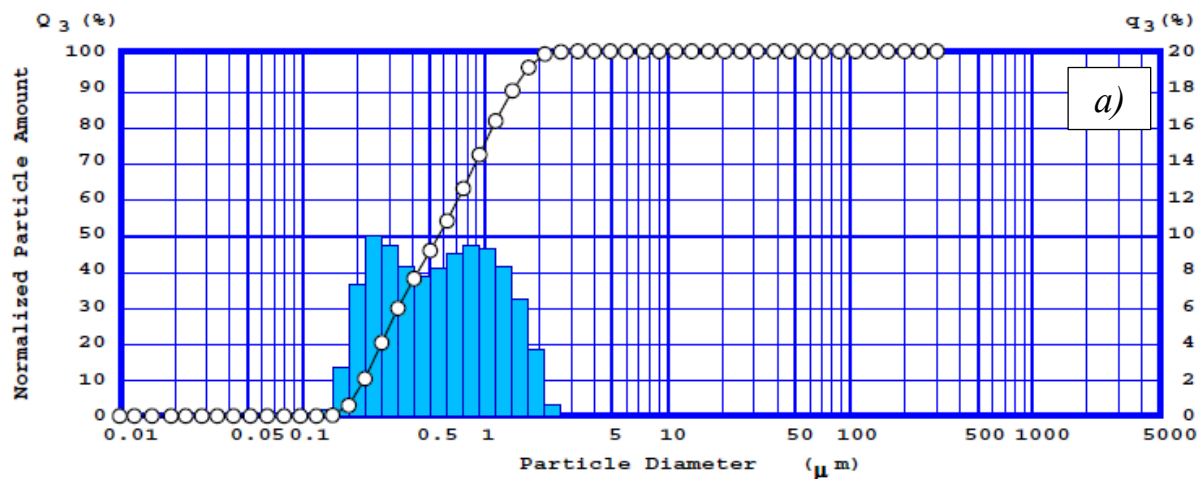
SHIMADZU SALD-7101 (SALD-7101-WEA1:V1.02)				
(File Name) B4C-5_01		(Sample #)		
(Sample ID)		(Time)	18:42:20	
(Date) 12/10/29				
R Index=2.65-0.001	Median D : 0.574	Mean V : 0.559	10.0%D : 0.209	S Level : 0
	Modal D : 0.244	Std Dev : 0.324	50.0%D : 0.574	D Func : None
			90.0%D : 1.528	D Shift : 0



б) – увеличение 5000 крат; в) – увеличение 50000 крат.

Рисунок 2.24 – Гранулометрический состав по данным ЛД (а) и СЭМ-изображения частиц порошковой смеси В₄С-5%НП (б, в)

SHIMADZU SALD-7101 (SALD-7101-WEA1:V1.02)				
(File Name) B4C-10_01		(Sample #)		
(Sample ID)		(Date)	12/10/29	(Time)
			18:56:32	
R Index=2.65-0.001	Median D : 0.565	Mean V : 0.558	10.0%D : 0.219	S Level : 0
	Modal D : 0.244	Std Dev : 0.306	50.0%D : 0.565	D Func : None
			90.0%D : 1.444	D Shift : 0

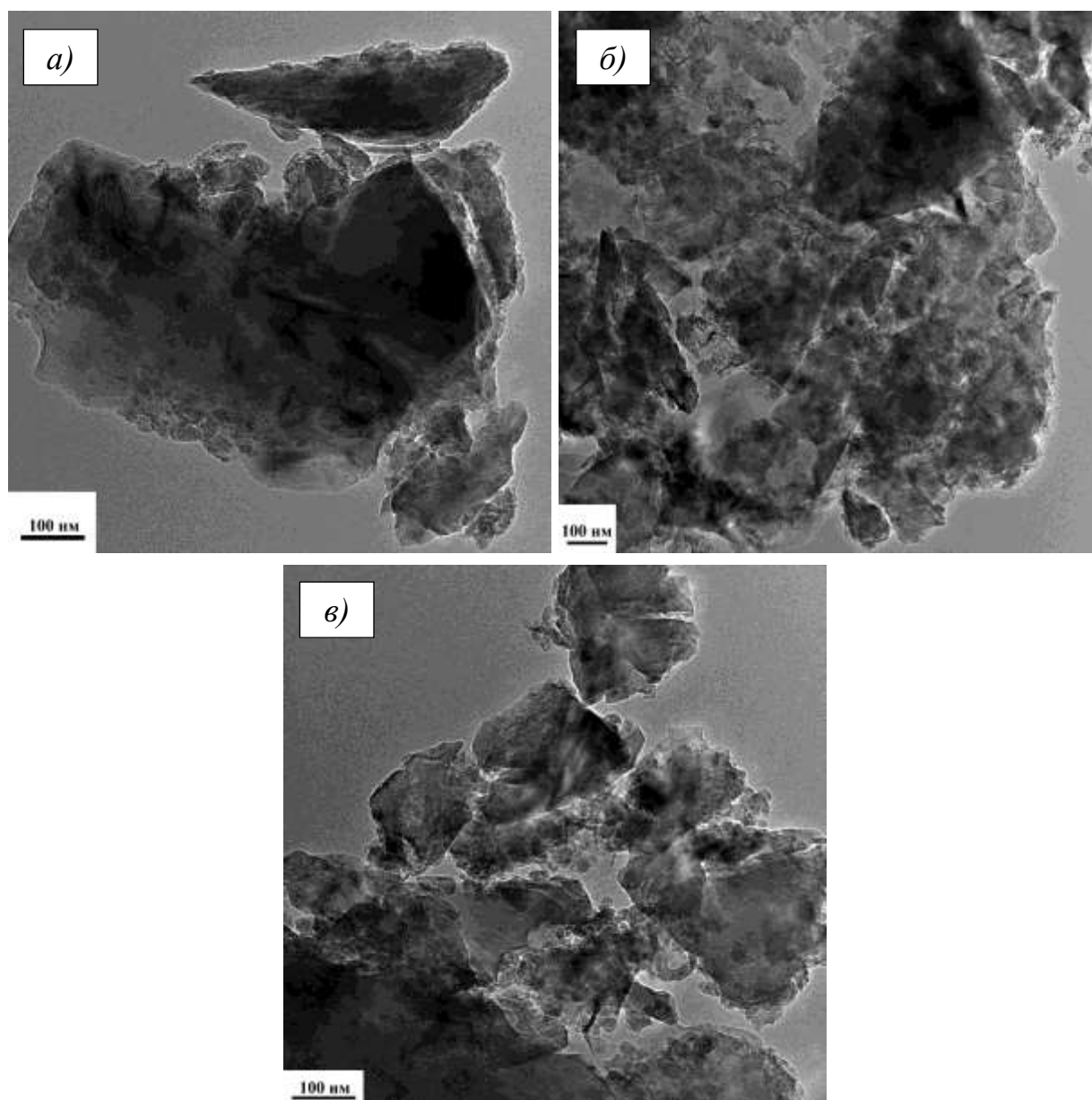


б) – увеличение 5000 крат; в) – увеличение 50000 крат.

Рисунок 2.25 – Гранулометрический состав по данным ЛД (а) и СЭМ-изображения частиц порошковой смеси $V_4C-10\%NP$ (б, в)

Результаты анализов показали, что во всех смесях присутствуют как исходные крупные частицы размером до 5 мкм, так и наночастицы от 10 нм, содержание которых изменяется в зависимости от процентного содержания добавки нанопорошка NP-Pl.

На рисунке 2.26 представлены ПЭМ-изображения частиц этих порошковых смесей $V_4C-1\%NP$, $V_4C-5\%NP$, $V_4C-10\%NP$.



a) – V_4C_3 -1%НП, *б)* – V_4C_3 -5%НП, *в)* – V_4C_3 -10%НП.

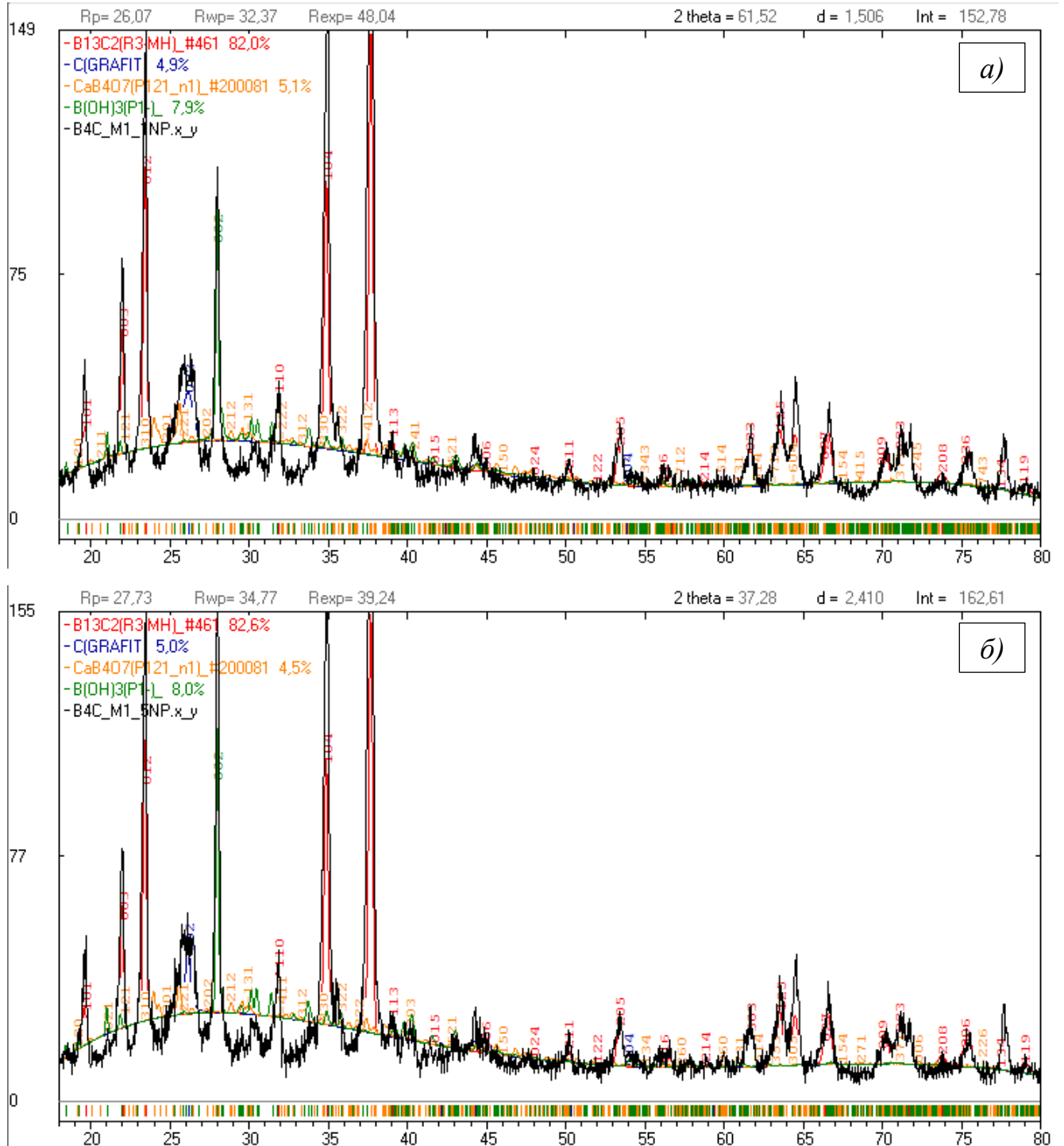
Рисунок 2.26 – ПЭМ-изображения частиц порошковых смесей

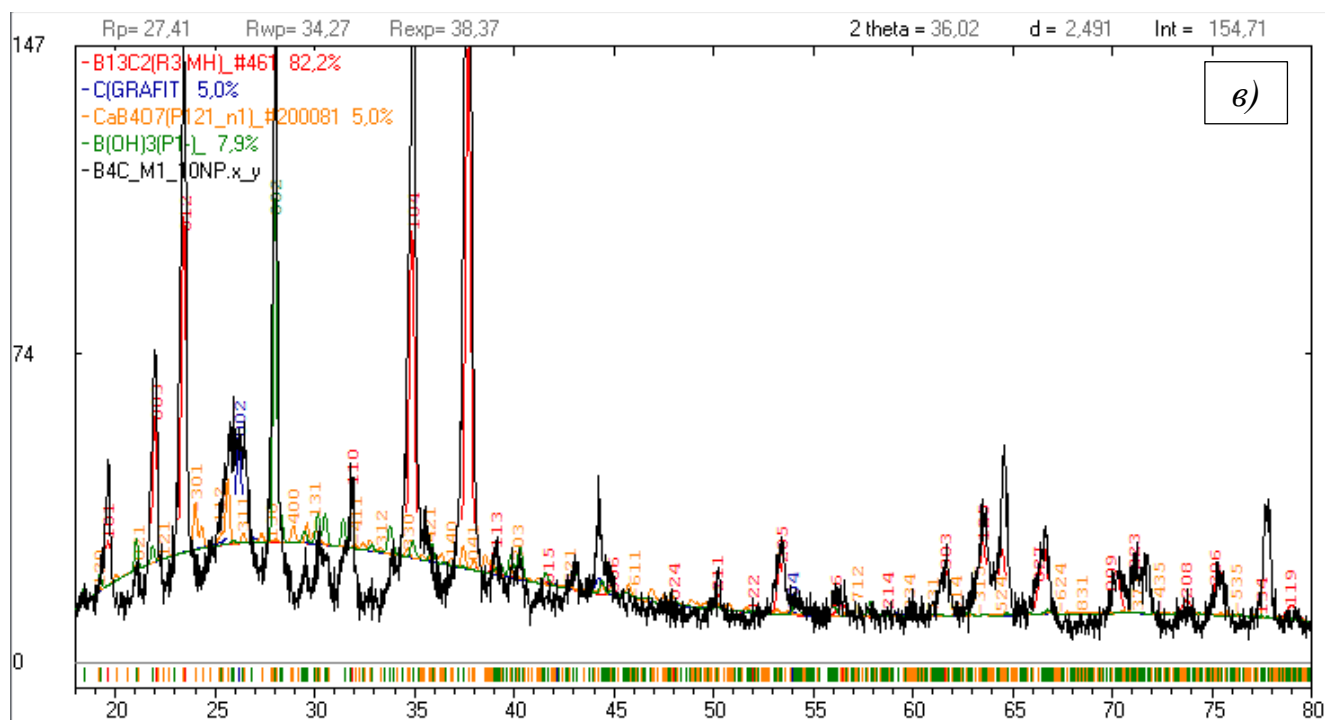
Для порошковой смеси V_4C_3 -1%НП (рис. 2.26 а) частицы нанопорошка не полностью покрывают поверхность более крупных частиц, что говорит о недостаточном количестве наноразмерной фракции (НП-Р1).

В порошковой смеси V_4C_3 -5%НП (рис. 2.26 б) частицы НП равномерно распределены по поверхности более крупных частиц и практически не агломерируют друг с другом, создавая тем самым гомогенное распределение частиц различного размера по объему смеси.

В смеси $V_4C-10\%НП$ (рис. 2.26 в) наблюдается агломерирование частиц нанопорошка друг с другом, в результате чего их распределение по поверхности более крупных частиц не равномерное.

На рисунке 2.27 представлены дифрактограммы порошковых смесей $V_4C-1\%НП$, $V_4C-5\%НП$, $V_4C-10\%НП$.





а) – B_4C -1%НП, б) – B_4C -5%НП, в) – B_4C -10%НП.

Рисунок 2.27 – Дифрактограммы порошковых смесей B_4C -1%НП, B_4C -5%НП, B_4C -10%НП

Идентичность фазового состава порошковых смесей B_4C -1%НП, B_4C -5%НП, B_4C -10%НП и порошка основы М1 позволяет заключить, что процесс приготовления смесей не вносит дополнительных примесей в шихту, сохраняя достаточную чистоту исходных компонентов. Содержание карбида бора в порошковых смесях составляет 82,2–82,6%. Оставшаяся доля относится к соединениям, которые участвуют на промежуточных стадиях химического синтеза порошка основы М1.

2.12 Характеризация порошковых смесей из низкокачественного и отходного промышленного сырья ПИХТ

Низкокачественным и отходным промышленным сырьем являются промышленные отходы, содержащие карбид бора. На ОАО «Авиабор» (одного из ведущих в России производителя борсодержащих химических соединений, г. Дзержинск) при производстве треххлористого бора образуются отходы в виде огарков, содержащие 10-20% карбида бора. На основе данного сырья в ООО «ПИХТ» комбинированным химическим и механическим способом были получены высокоочи-

стые порошковые смеси карбида бора с содержанием нанодобавки от 5 до 15 мас.%. Стадии приготовления высокочистых порошков.

1. Помол исходного сырья и обогащение наноразмерной фракцией молотого порошка в специальном флотаторе.
2. Очистка от примесей обогащённого молотого порошка.
3. Промывка обогащённого молотого порошка.
4. Сушка обогащённого молотого порошка.
5. Деагломерация обогащённого молотого порошка.
6. Выход готового высокочистого мелкодисперсного порошка с заданным содержанием наноразмерной фракции.

Здесь и далее принято следующее обозначение порошковых смесей: на примере смеси ПИХТ-1(1), где «ПИХТ» – сокращенное название предприятия изготовителя, «-1» – порядковый номер произведенной партии, «(1)» – средний размер частиц порошковой смеси в мкм, определенный методом ЛД.

Результаты измерения удельной поверхности и среднего размера частиц методом БЭТ представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 - Удельная поверхность и средний размер частиц порошковых смесей ПИХТ-1(1), ПИХТ-2(2), ПИХТ-3(3), ПИХТ-4(2)

Тип порошка	ПИХТ-1(1)	ПИХТ-2(2)	ПИХТ-3(3)	ПИХТ-4(2)
Уд. поверхность, $S_{уд}$, м ² /г	3,71	5,94	5,11	5,20
Размер частиц d , мкм	0,64	0,40	0,47	0,46

Определённый методом лазерной дифракции гранулометрический состав соответствующих синтезированных порошков, а также СЭМ-изображения их частиц представлены на рисунках 2.28–2.31.

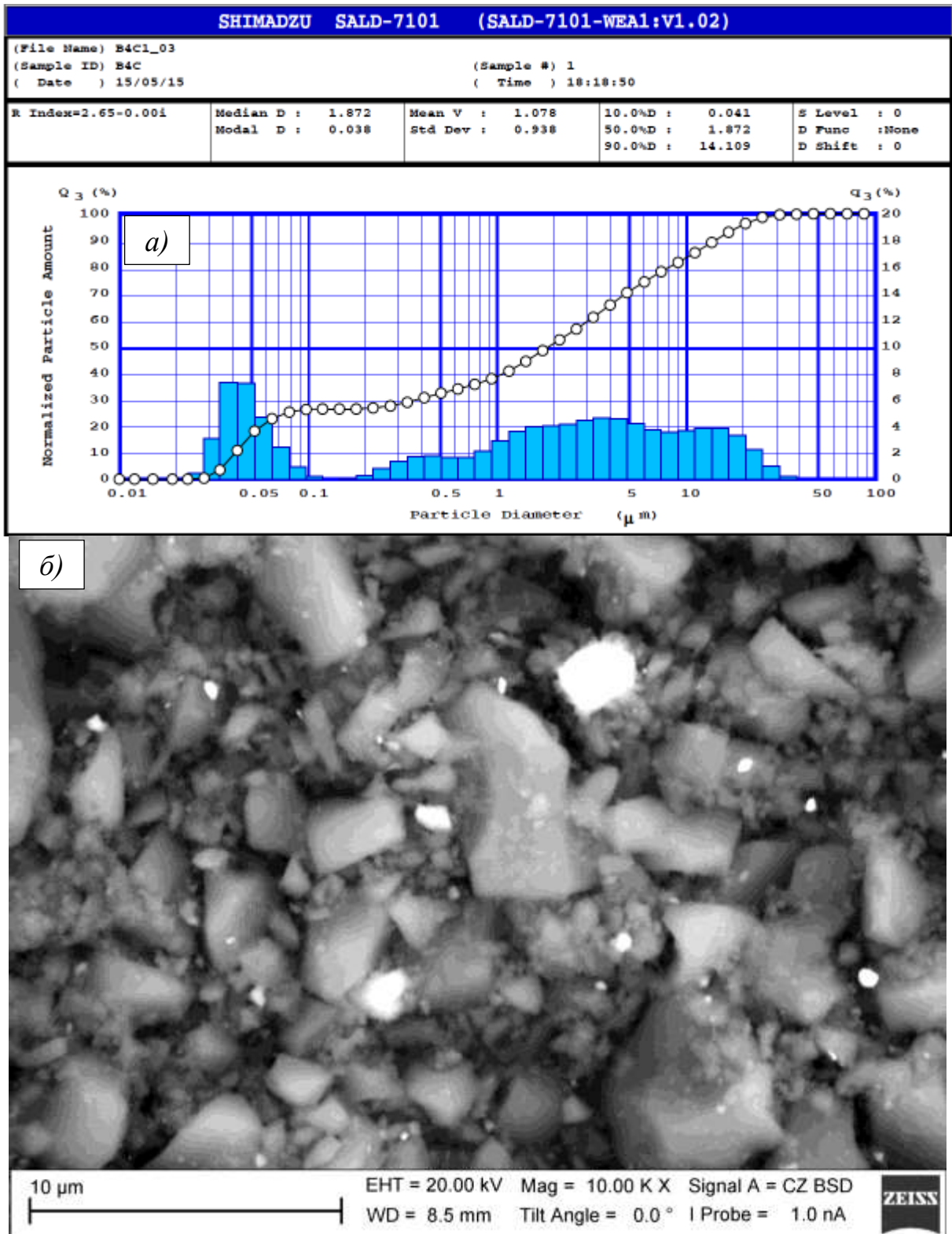


Рисунок 2.28 – Гранулометрический состав по данным ЛД (а) и СЭМ-изображение частиц порошкового образца ПИХТ-1(1) (б)

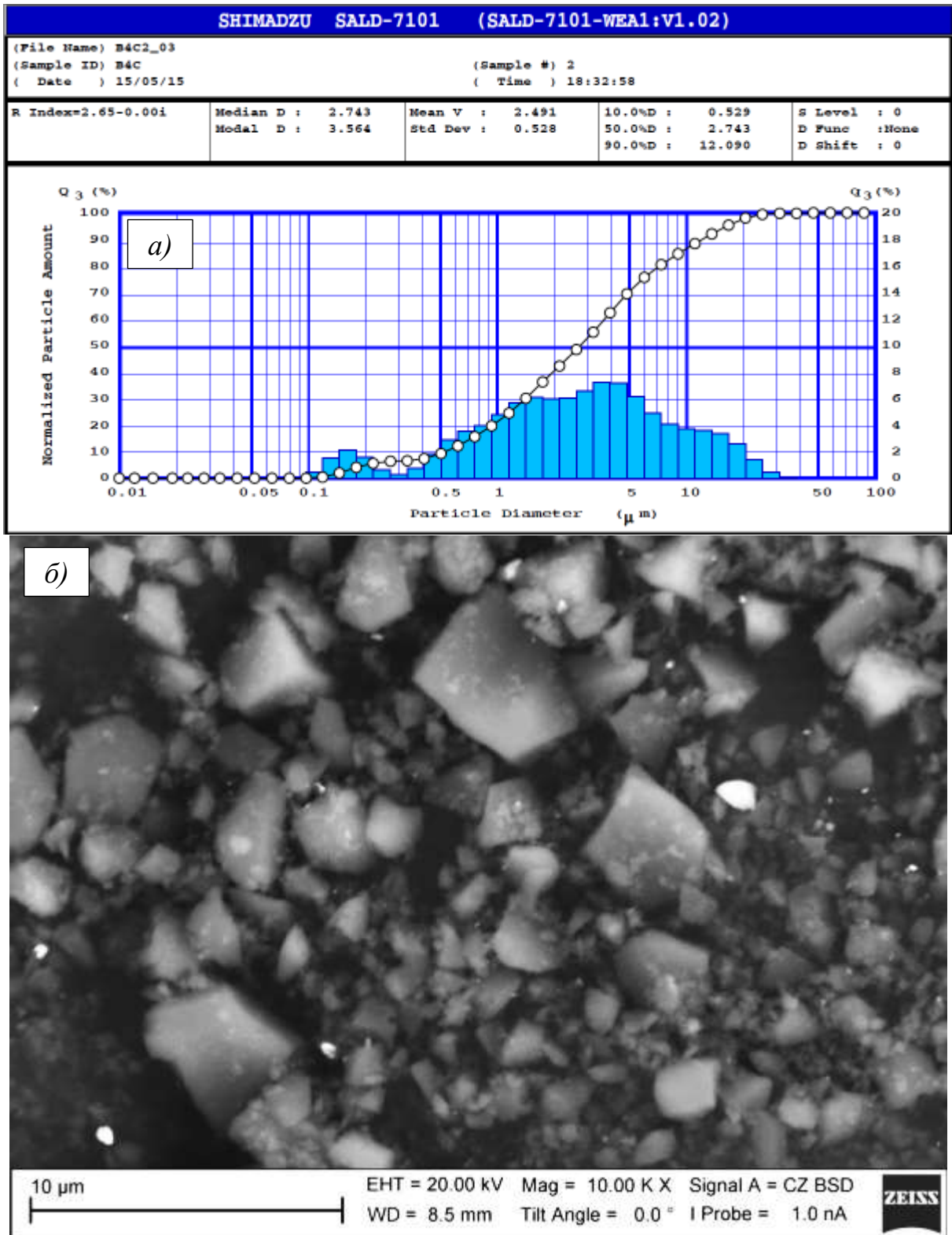


Рисунок 2.29 – Гранулометрический состав по данным ЛД (а) и СЭМ-изображение частиц порошкового образца ПИХТ-2(2) (б)

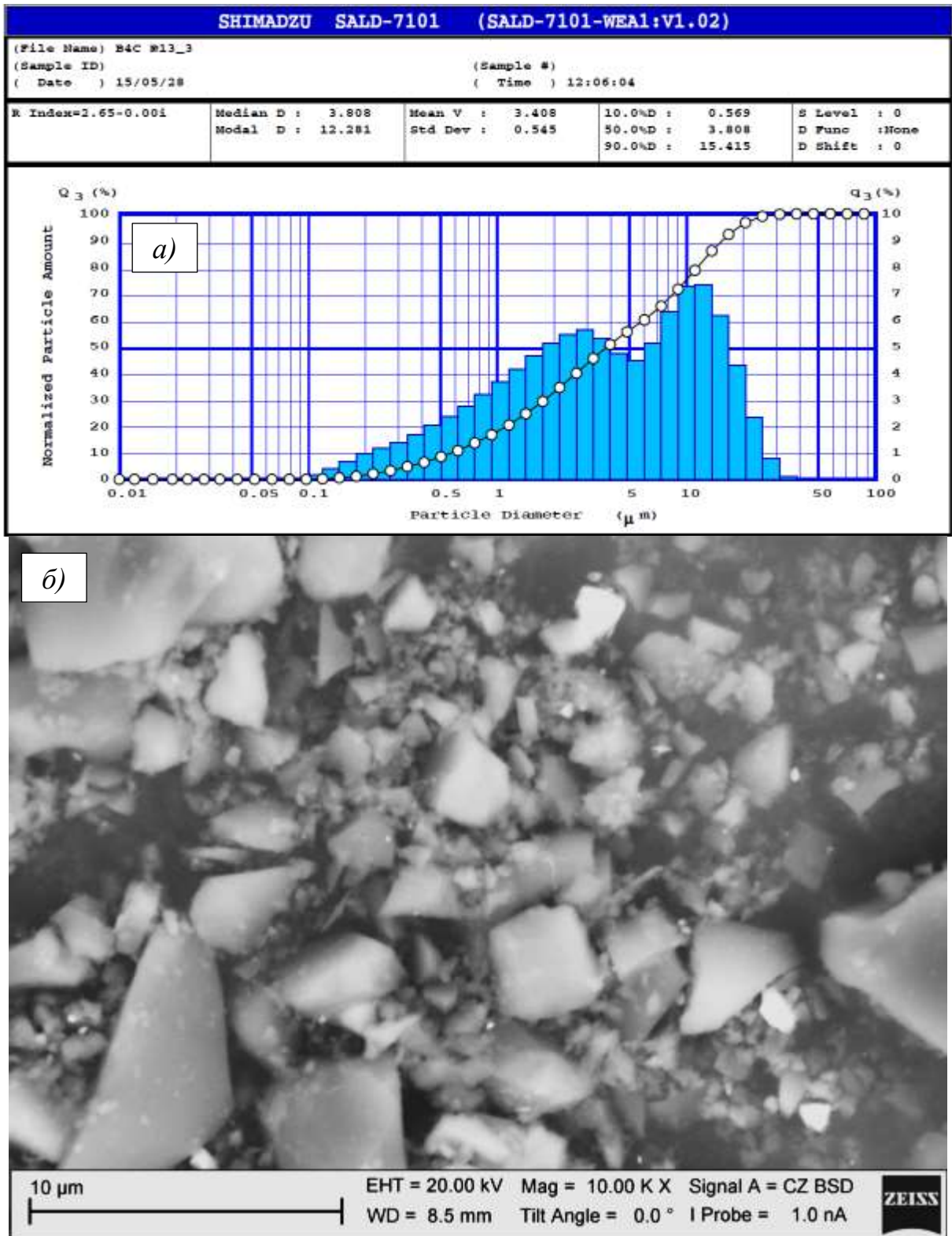


Рисунок 2.30 – Гранулометрический состав по данным ЛД (а) и СЭМ-изображение частиц порошкового образца ПИХТ-3(3) (б)

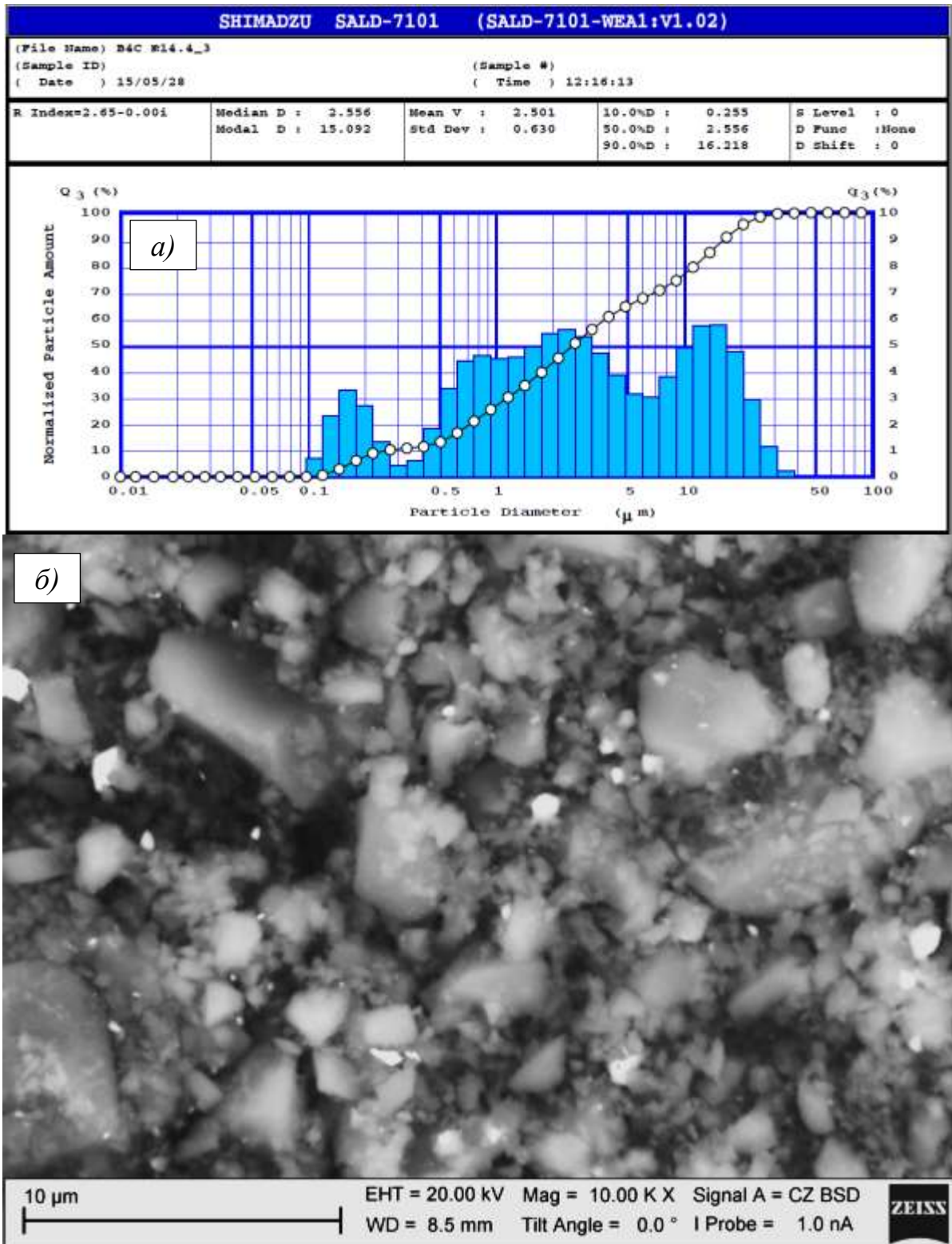


Рисунок 2.31 – Гранулометрический состав по данным ЛД (а) и СЭМ-изображение частиц порошкового образца ПИХТ-4(2) (б)

По данным СЭМ-анализа порошки состоят из равноосных частиц с широким распределением по размерам, и практически не образуют агломератов.

По данным расшифровки результатов РФА (рис. 2.32), порошковые смеси ПИХТ содержат не более 3 мас.% H_3BO_4 , содержание железа для различных образцов колеблется в диапазоне от 0,16% до 0,51% со средним значением 0,32%; содержание общего бора в порошках – не меньше 79%.

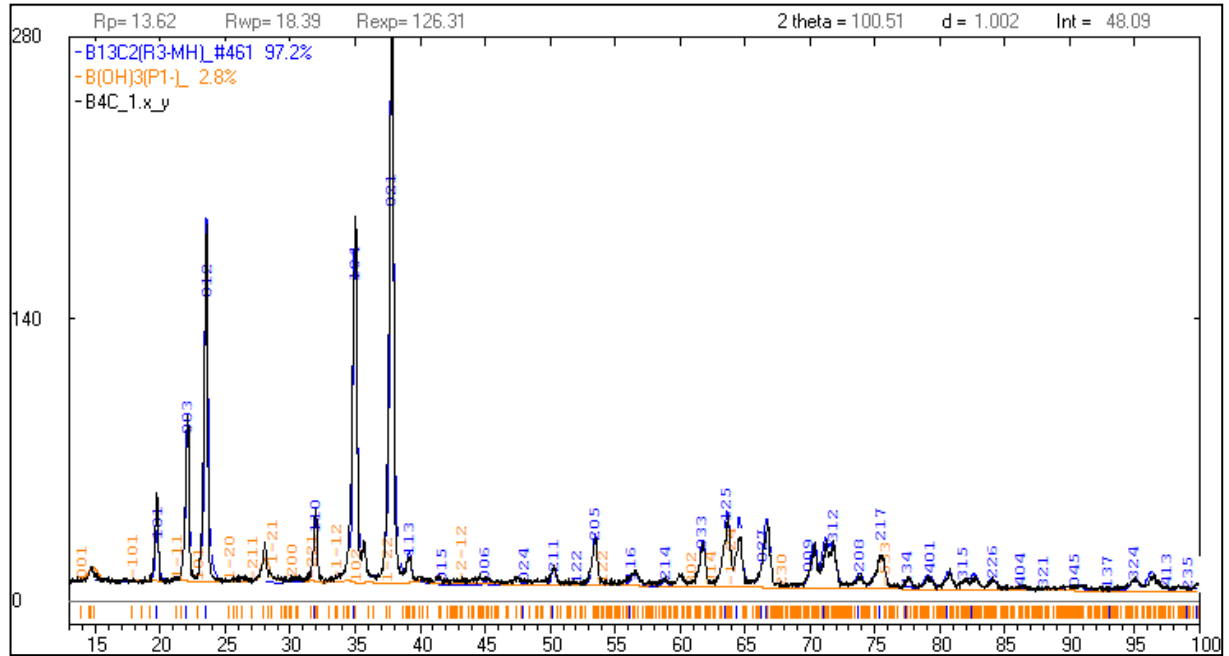
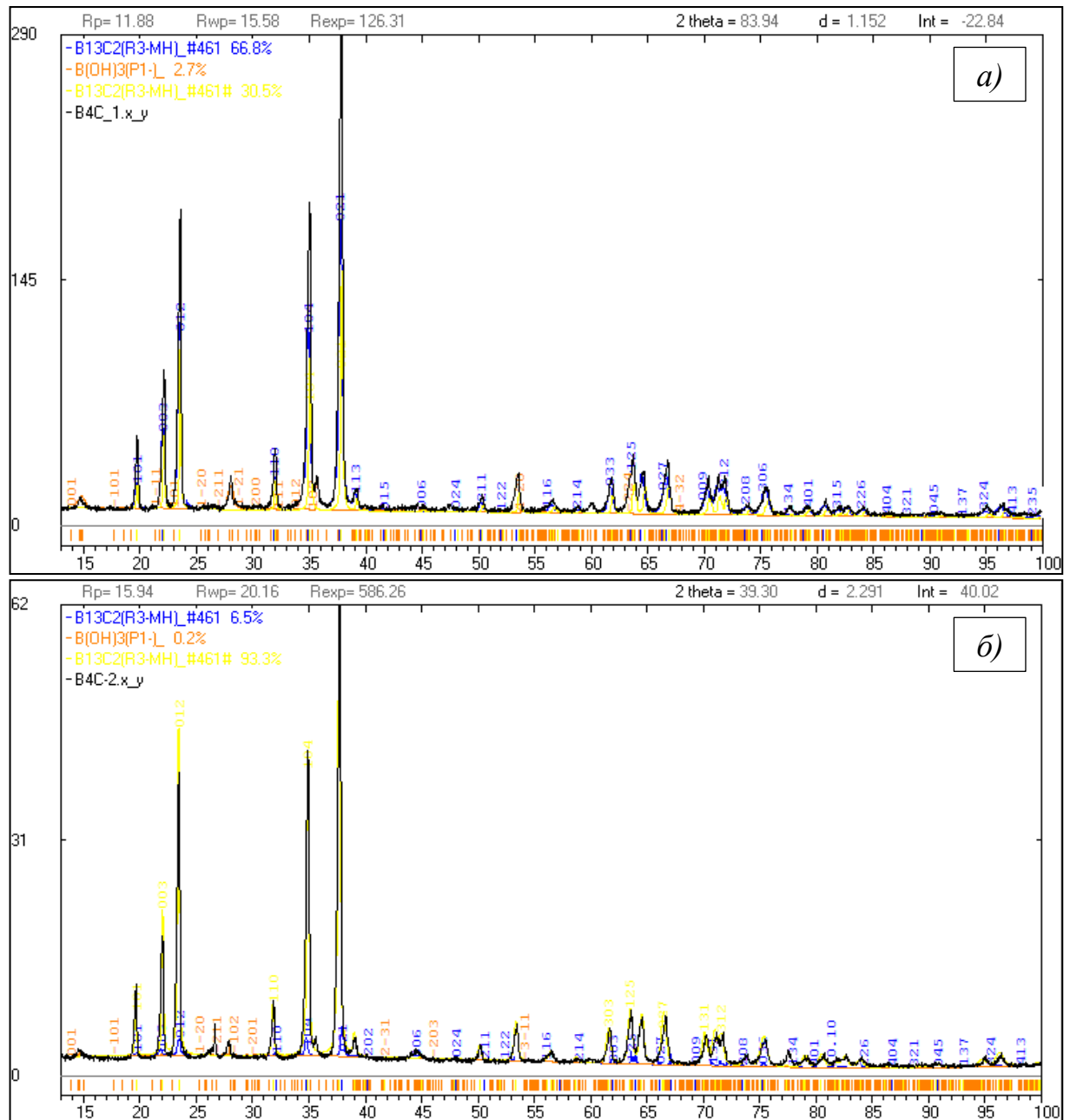


Рисунок 2.32 – Типичные результаты рентгенофазового анализа кристаллической структуры синтезированных порошков карбида бора

Результаты расшифровки данных рентгенофазового анализа с разделением уширений пиков на составляющие от различных фракций синтезированных порошков карбида бора (рис. 2.33) показывают средний размер области когерентного рассеяния (ОКР) только субмикронной фракции порошков и удовлетворительно коррелируют с результатами определения содержания наноразмерных фракции методом лазерной дифракции (табл. 2.4), что позволяет рекомендовать представленную методику для первичной оценки этого параметра, проводимой одновременно с определением содержания посторонних фаз и примесей.

Усреднённые значения морфологических параметров, найденных методами лазерной дифракции, БЭТ, сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа, представлены в таблице 2.4.



а) – для смеси ПИХТ-1(1); б) – для смеси ПИХТ-2(2).

Рисунок 2.33 – Дифрактограммы с разделением уширений пиков на составляющие от различных фракций порошков карбида бора

Таблица 2.4 - Усреднённые морфологические параметры порошковых смесей

Средний размер структурных элементов (мкм) по данным				
Образец	Метод			
	ЛД	БЭТ	СЭМ	РФА
ПИХТ-1(1)	1,078	0,64	2,6	0,182
ПИХТ-2(2)	2,491	0,40	2,9	0,228
ПИХТ-3(3)	3,408	0,47	4,2	> 0,3
ПИХТ-4(2)	2,501	0,46	2,7	0,206

2.13 Характеризация композиционной порошковой смеси АМг6-В₄С-W

Для изготовления радиационно-защитного композита применялись порошки алюмо-магниевого сплава АМг6 в качестве несущего механическую нагрузку материала матрицы, ультрадисперсный порошок карбида бора, производства ОКБ БОР в качестве нейтронозащитного компонента и нанопорошок вольфрама в качестве компонента для поглощения гамма- и рентгеновского излучения.

Морфологические и структурные характеристики порошка были изучены методами сканирующей электронной микроскопии, лазерной дифракции, БЭТ и рентгенофазового анализа.

Порошок АМг6.

Порошок алюмомагниевого сплава АМг6 состоит из частиц формой, близкой к сферической (рис.2.34), с широким (до 2 порядков величины) разбросом по размерам (рис.2.35). Сопоставление с результатами БЭТ-анализа указывает на слабую (не более 2) степень агломерации порошка.

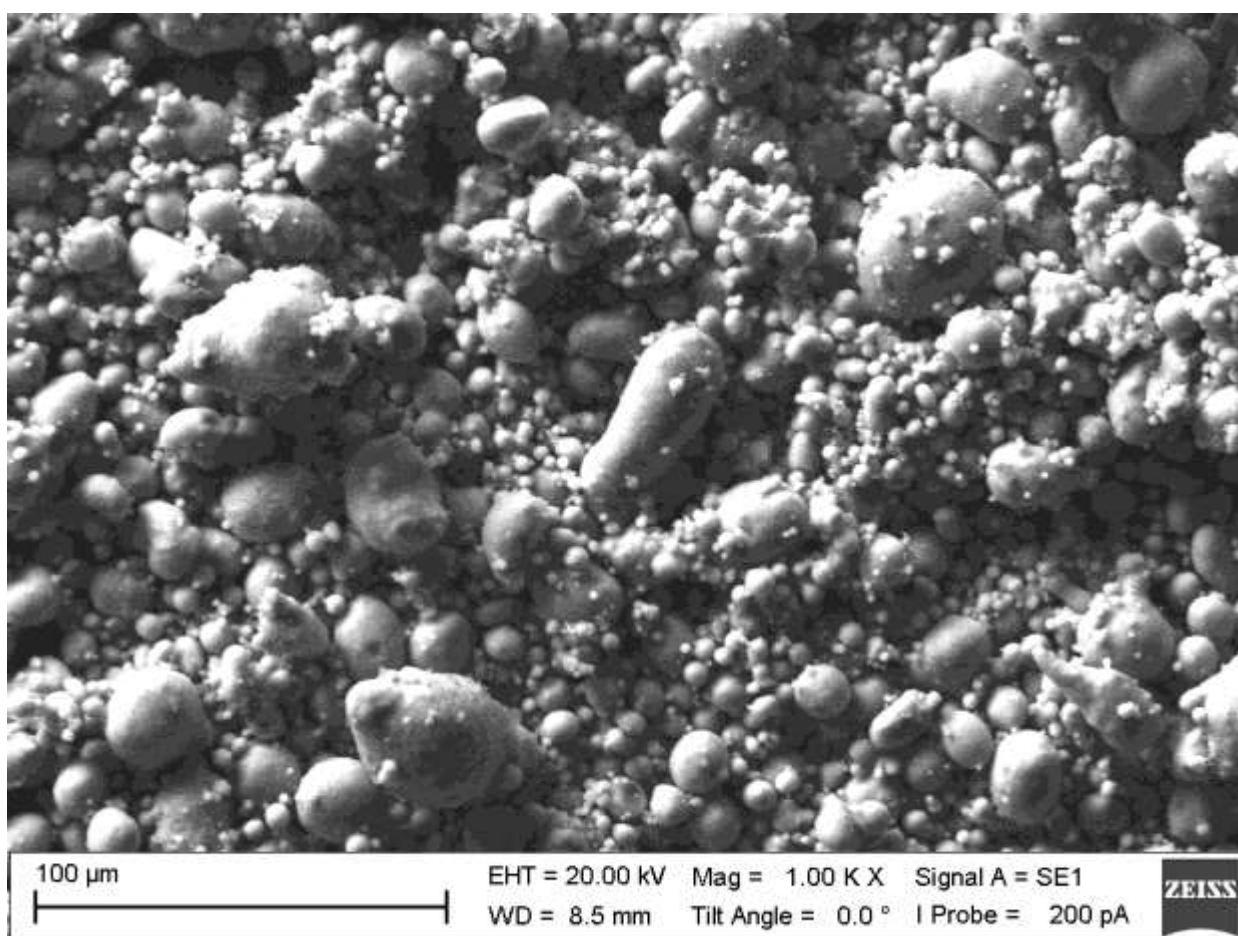


Рисунок 2.34 – СЭМ-изображение порошка матричного сплава АМг6

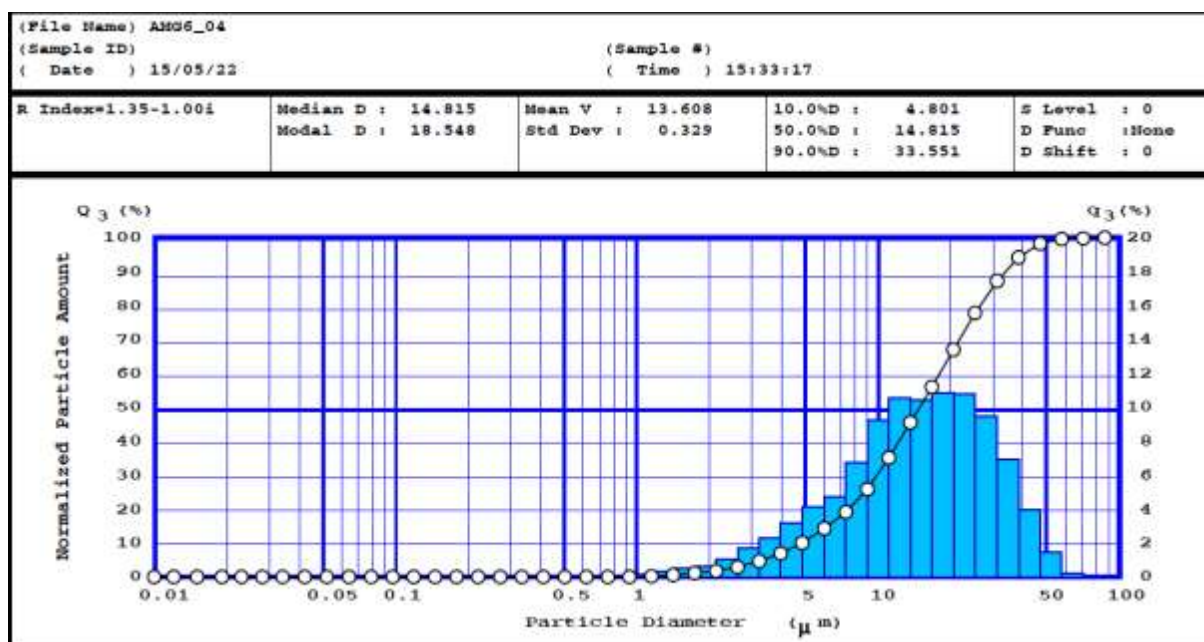


Рисунок 2.35 – Объёмный гранулометрический состав порошка матричного сплава АМгб по результатам ЛД

Рентгенофазовый и энергодисперсионный анализы порошка показали минимальное количество примесей, допустимое по ГОСТ 4784-97 «Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые», и уширение рефлексов у их основания, подтверждающее наличие в порошке субмикронных фракций (рис. 2.36).

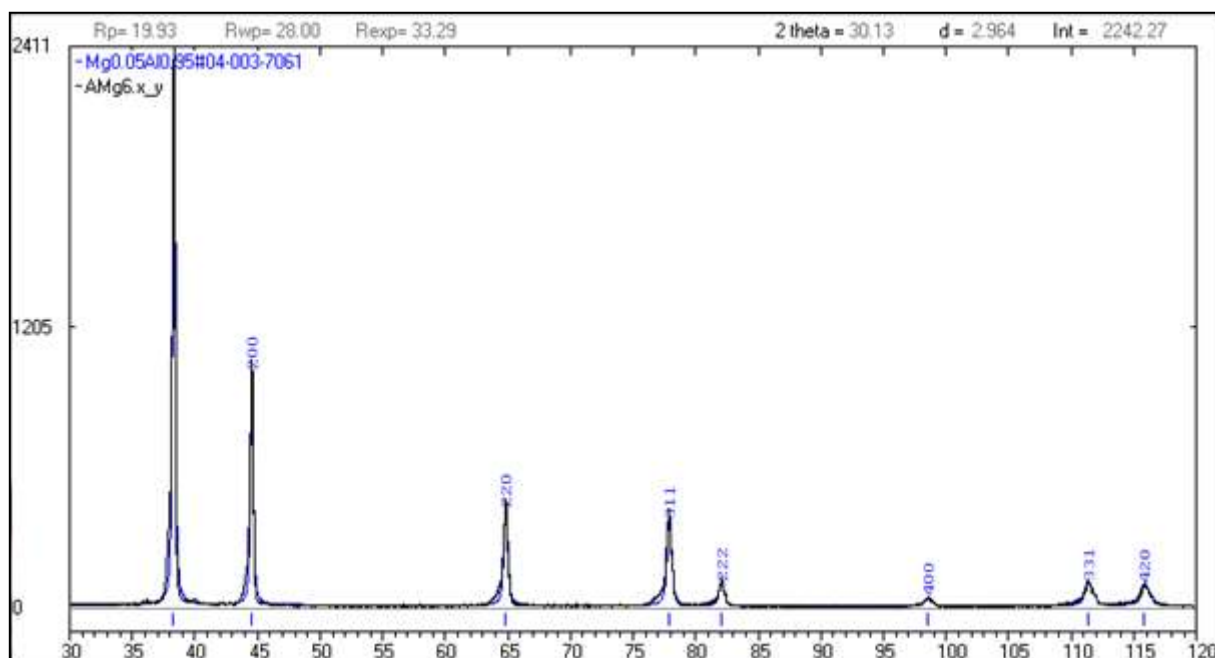


Рисунок 2.36 – Дифрактограмма порошка матричного сплава АМгб

Порошок В₄С.

Порошок карбида бора производства ООО «ОКБ-БОР» (г. Дзержинск) имеет близкую к равноосной форму частиц (рис. 2.37) с широким (до 2 порядков

величины) разбросом по размеру (рис. 2.38). Анализы методами РФА (рис. 2.39) и EDS посторонних примесей в порошке не обнаружили; результаты БЭТ показали среднюю (не более 5) степень агломерации ультрадисперсной фракции порошка.

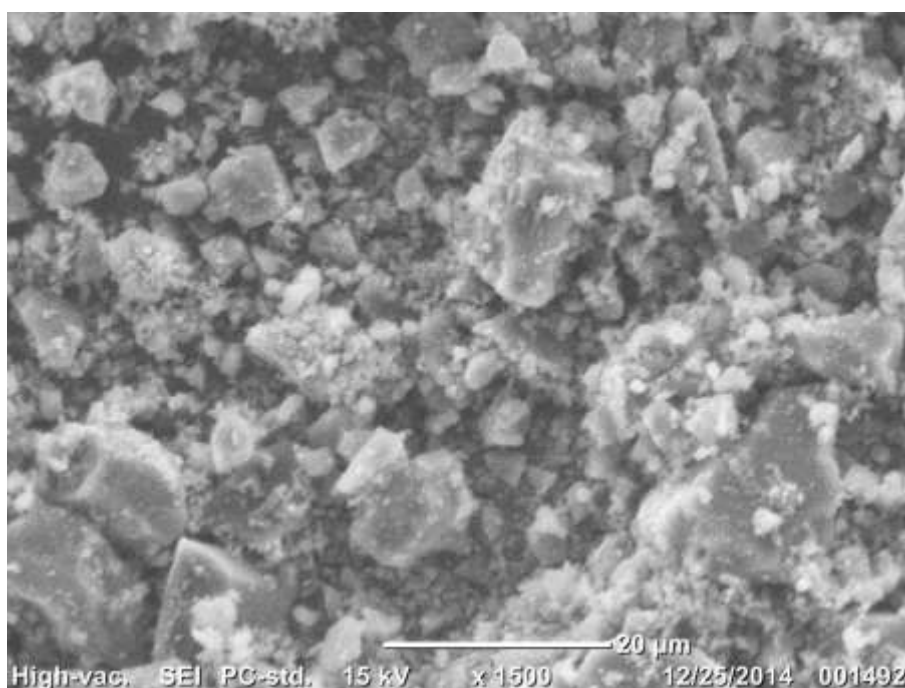


Рисунок 2.37 – СЭМ-изображение порошка карбида бора

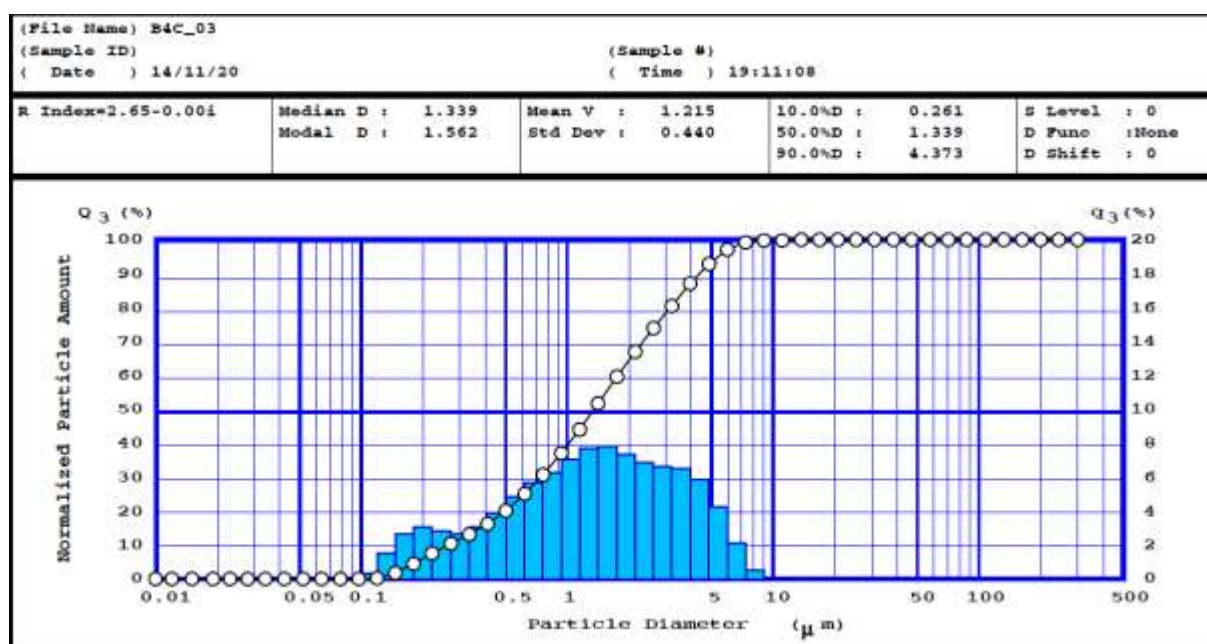


Рисунок 2.38 – Объёмный гранулометрический состав порошка карбида бора по результатам ЛД

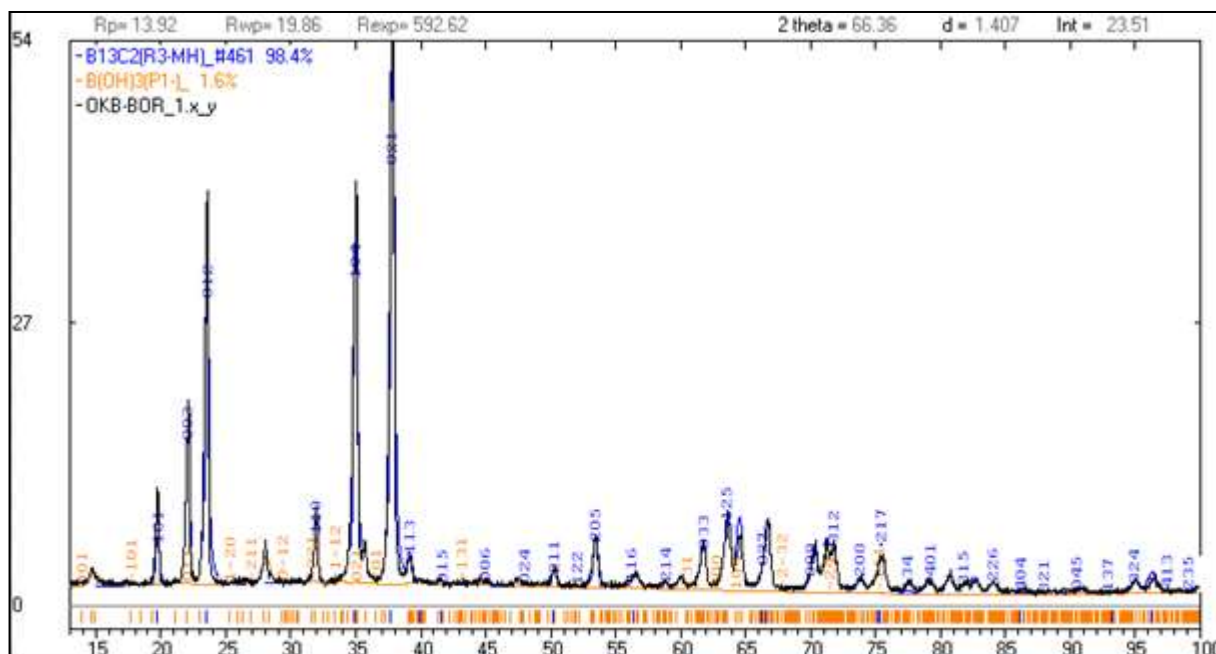


Рисунок 2.39 – Дифрактограмма порошка карбида бора

Нанопорошок W.

Нанопорошок вольфрама был получен в ТПУ методом электрического взрыва [93]. Частицы порошка имеют сферическую форму (рис. 2.40) и широкое (2,5 порядка величины) мультимодальное распределение по размерам (рис. 2.41), не менее 40% субмикронной и не менее 20% наноразмерной фракции. Порошок состоит из двух кристаллических модификаций вольфрама (рис. 2.42); примесей не обнаружено. Сопоставление с результатами БЭТ-анализа указывает на существенную (до 9) степень агломерации частиц порошка

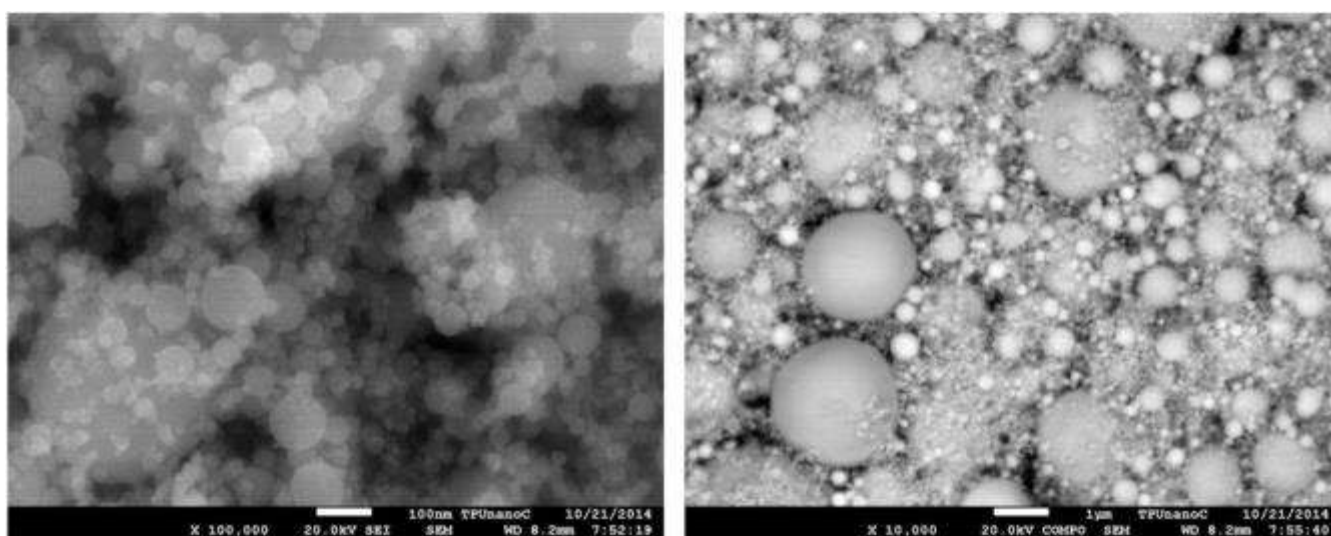


Рисунок 2.40 – СЭМ-изображения порошка вольфрама

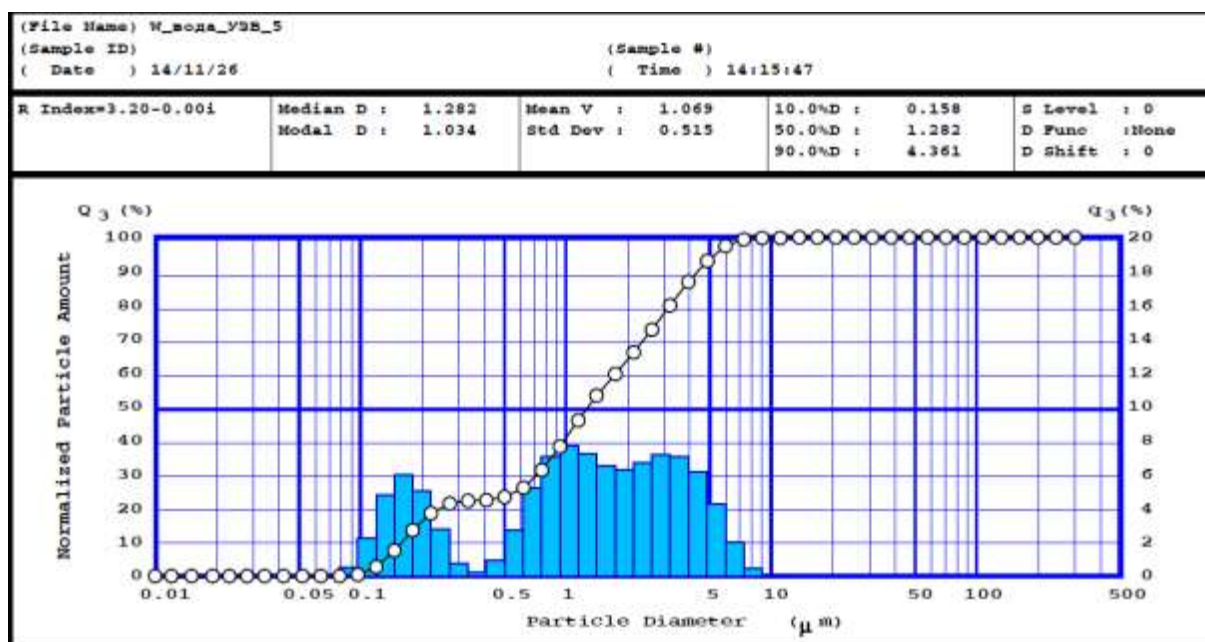


Рисунок 2.41 – Объёмный гранулометрический состав порошка вольфрама по результатам ЛД

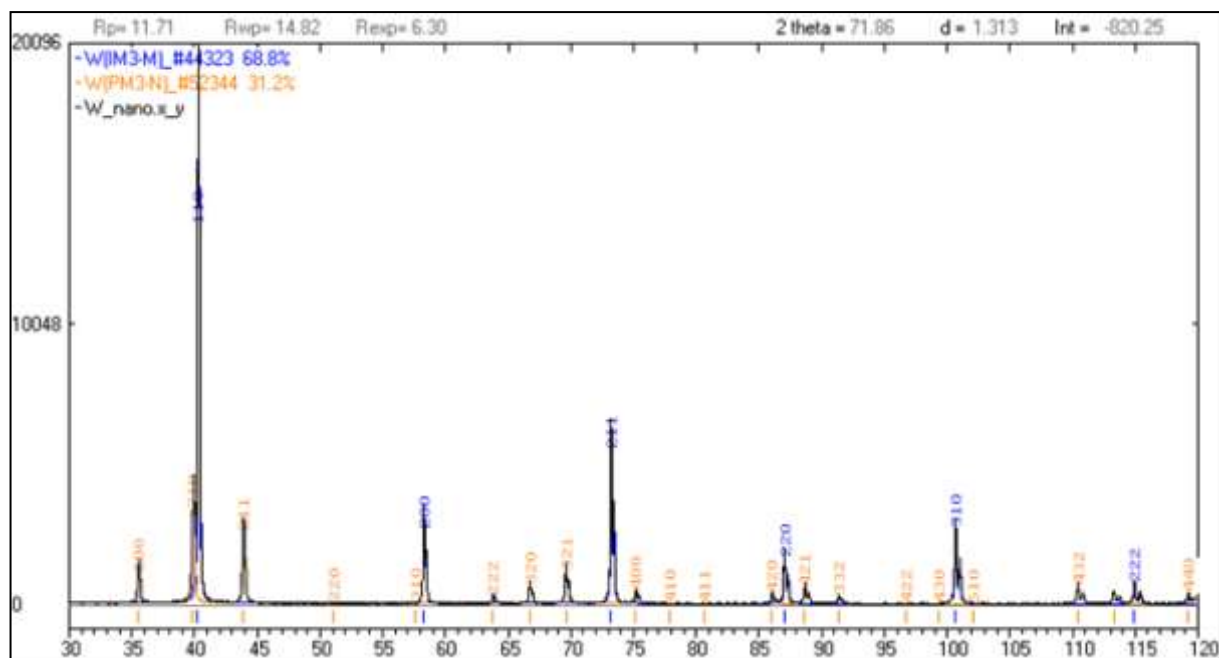


Рисунок 2.42 – Дифрактограмма порошка вольфрама

Сводные данные о структурно-морфологических характеристиках исходных порошков композитной смеси представлены в таблице 2.5. Проведённый анализ позволяет заключить, что исходные порошковые материалы имеют достаточно широкое распределение частиц по размерам, а их смесь может быть оптимизирована по содержанию компонентов для образования непрерывной матрицы сплава и увеличения плотности упаковки дисперсного наполнителя. С учётом выявленных морфологических особенностей порошков наибольшей плотности их

упаковки следует ожидать при заполнении свободного пространства между плотно упакованными частицами матричного сплава смесью частиц карбида бора с агломератами частиц вольфрама.

Таблица 2.5 - Размеры структурных элементов компонентов смеси

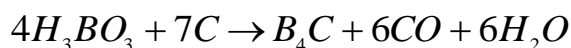
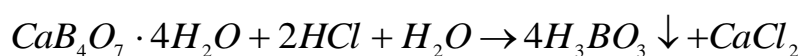
компонент	Средний размер структурных элементов (мкм) по данным				
	РФА (ОКР)	СЭМ	ЛД ²	ЛД ³	БЭТ
AMг6	0,2	15,4	1,56	13,6	6,8
B ₄ C	0,043	1,8	0,17	1,22	0,275
W	0,093	1,1	0,12	1,07	0,115

Сухое смешивание порошковых компонентов с выбранным массовым содержанием проводили в шаровой мельнице с мелющими телами из закалённой стали.

2.14 Выводы по главе

Показано, что исходные порошки и порошковые смеси из карбида бора не содержат легкоплавких металлических соединений, что делает их пригодными для изготовления керамики методом СПС. Используемые методы помола и гомогенизации не вносят заметного количества дополнительных примесей в порошковую шихту, сохраняя чистоту исходного материала.

Наличие CaB₄O₇ и H₃BO₃ объясняется процессом производства карбида бора химическим способом. Данные примеси являются непрореагировавшими остатками в реакциях:



Диспергирование стандартного порошка М5-П пневмоциркуляционным методом позволяет получить субмикронные фракции без образования дополнительных примесей.

Изготовление смесей М5-П_{mix} методом магнитного смешивания позволяет получать гомогенные порошковые смеси на основе карбида бора с равномерным

² По данным лазерной дифракции о распределении по количеству частиц фракции

³ По данным лазерной дифракции о распределении по объёму частиц фракции

распределением субмикронных частиц на поверхности более крупных без образования агломератов и внесения посторонних дополнительных примесей.

При производстве порошковых смесей В₄С-1%, В₄С-5%, В₄С-10%, в планетарной мельнице (при идентичных режимах производства) содержание добавки нанопорошка влияет на их равномерность распределения по поверхности порошка основы. Содержание нанопорошка в количестве 5 мас.% позволяет избежать их агломерации и равномерно покрыть свободную площадь поверхности частиц порошка основы.

Порошковые смеси ПИХТ-1(1), ПИХТ-2(2), ПИХТ-3(3), ПИХТ-4(2) содержат минимальное количество примесей, однако имеют полимодальный характер распределения частиц по размерам.

В таблицах 2.6-2.8 представлены сводные результаты исследования свойств порошковых материалов.

Таблица 2.6 - Сводные данные измерения свойств порошковых материалов

	М5- П	М- 5П моло лотый	М5- П _{mix}	М1	НП- Р1	В ₄ С- 1%Н П	В ₄ С- 5%Н П	В ₄ С- 10%Н П	ПИХТ -1(1)	ПИХТ -2(2)	ПИХТ -3(3)	ПИХТ -4(2)
Уд. поверхность, S _{уд} , м ² /г	0,55	4,22	3,00	16,31	52,10	12,45	14,81	15,35	3,71	5,94	5,11	5,20
Размер частиц (БЭТ) d, мкм	4,33	0,56	0,79	0,15	0,046	0,19	0,16	0,16	0,64	0,40	0,47	0,46
Размер частиц (ЛД) D, мкм	4,10	0,433	0,072	0,538	0,029	0,578	0,574	0,565	1,872	2,743	3,808	2,556
Степень агломерации, nD	0,92	0,77	0,09	3,59	0,63	3,04	3,59	3,53	2,93	6,86	8,10	5,56

Таблица 2.7 - Фазовый состав порошковых материалов

	М5-П	М5-П _{mix}	В ₄ С- 1%НП	В ₄ С- 5%Н П	В ₄ С- 10%Н П	ПИХ Т-1(1)	ПИХ Т-2(2)	ПИХ Т-3(3)	ПИХ Т- 4(2)
Содержание В ₄ С, мас.%	84,9	92,3	82,0	82,6	82,2	97,3	99,8	97,8	98,9
Содержание С, мас.%	11,0	5,7	4,9	5,0	5,0	–	–	–	–
Содержание СаВ ₄ О ₇ , мас.%	4,1	2,1	5,1	4,5	5,0	–	–	–	–
Содержание Н ₃ ВО ₃ , мас.%	–	–	7,9	8,0	7,9	2,7	0,2	2,8	1,1

Таблица 2.8 - Элементный состав примесей в порошковых материалах

	М5-П	М5-П _{mix}	М1	НП-Р1
Содержание О, мас.%	2,12	1,92	5,71	> 1
Содержание Mg, мас.%	0,03	0,02	–	–
Содержание Si, мас.%	0,19	0,16	0,16	–
Содержание Са, мас.%	0,02	0,01	0,04	–
Содержание Fe, мас.%	0,01	0,02	0,09	–
Содержание Cu, мас.%	0,03	–	–	–

3 ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИКИ В₄С С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА СПС

В разделе представлены результаты исследований процессов консолидации порошков методом СПС. Изучены влияние температуры спекания и давления прессования на процессы уплотнения керамических образцов, эволюция фазового состава от порошкового материала к керамическому образцу. Проведены микроструктурный и энергодисперсионный анализ керамических образцов, определены их механические свойства: микротвердость, трещиностойкость, предел прочности при изгибе.

Объяснены механизмы очищения спекаемого материала от легкоплавких примесей в порошковой засыпке; формирования высокоплотной зеренной структуры в результате процесса СПС; разрушения керамики В₄С при локальном нагружении; повышения механических характеристик керамики В₄С путем управления параметрами процесса СПС и введения добавок нанопорошков в порошковую шихту.

3.1 Спекание керамики В₄С методом СПС из исследуемых порошковых составов

На рисунке 3.1 представлен типичный график спекания методом СПС на примере образца № В₄С_1.6 из порошка М5-П, описывающий перемещение пуансонов пресс-формы СПС (соответствующее изменению высоты спекаемого компакта) от изменения температуры с условным разделением процесса синтеза на 7 стадий (см. раздел 2.5). Режим СПС: температура спекания $t_{сн} = 1950$ °С; давление подпрессовки $P = 90$ МПа; длительность спекания $\tau_{выдержки} = 10$ мин). Исходные данные для анализа происходящих процессов во время спекания обрабатывались по методике, изложенной в разделе 2.5.

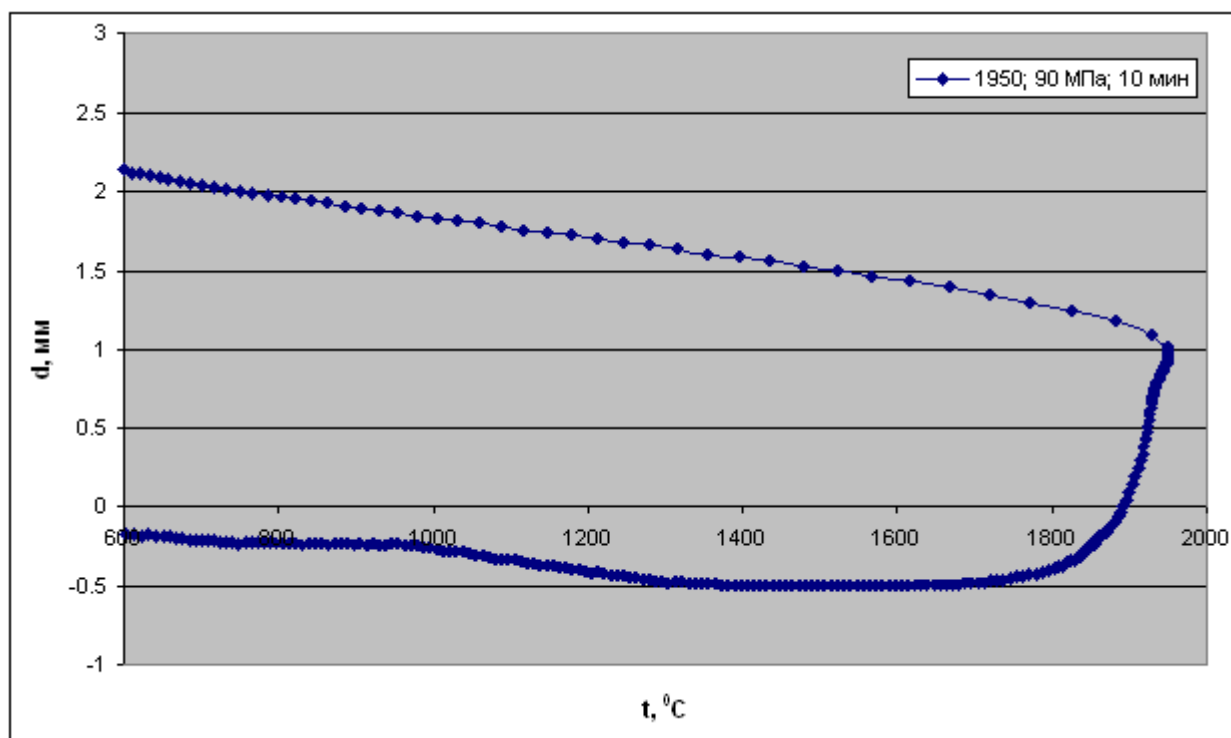


Рисунок 3.1 – Зависимость высоты компакта V_4C от температуры СПС

3.1.1 Керамические образцы из порошка М5-П

На основе проведенного аналитического обзора литературных источников установлено, что спекание карбида бора возможно при температурах не менее 1800 °C при давлении более 10 МПа. Исходя из этого, составлена следующая программа экспериментов для спекания порошка М5-П:

- 1) температура спекания 1800 °C, давления подпрессовки 30, 60, 75, 90 МПа;
- 2) температура спекания 1850 °C, давления подпрессовки 30, 60, 75, 90 МПа;
- 3) температура спекания 1900 °C, давления подпрессовки 30, 60, 75, 90 МПа;
- 4) температура спекания 1950 °C, давления подпрессовки 30, 60, 75, 90 МПа.

На рисунке 3.2 показана зависимость относительной усадки компакта от температуры для образца $V_4C_{1.6}$. Рисунки 3.3–3.5 отображают зависимость относительной усадки компакта от температуры при различных давлениях подпрессовки. Для корректного представления процесса усадки керамики в зависимостях были учтены факторы влияния температурного расширения/сжатия образцов - ТКР (см. табл. 3.1). Из рисунка видно, что усадка в процессе СПС может быть

ограничена высоким давлением подпрессовки, когда ещё до начала спекания образец уплотняется в большей степени за счёт упаковки частиц без их деформации.

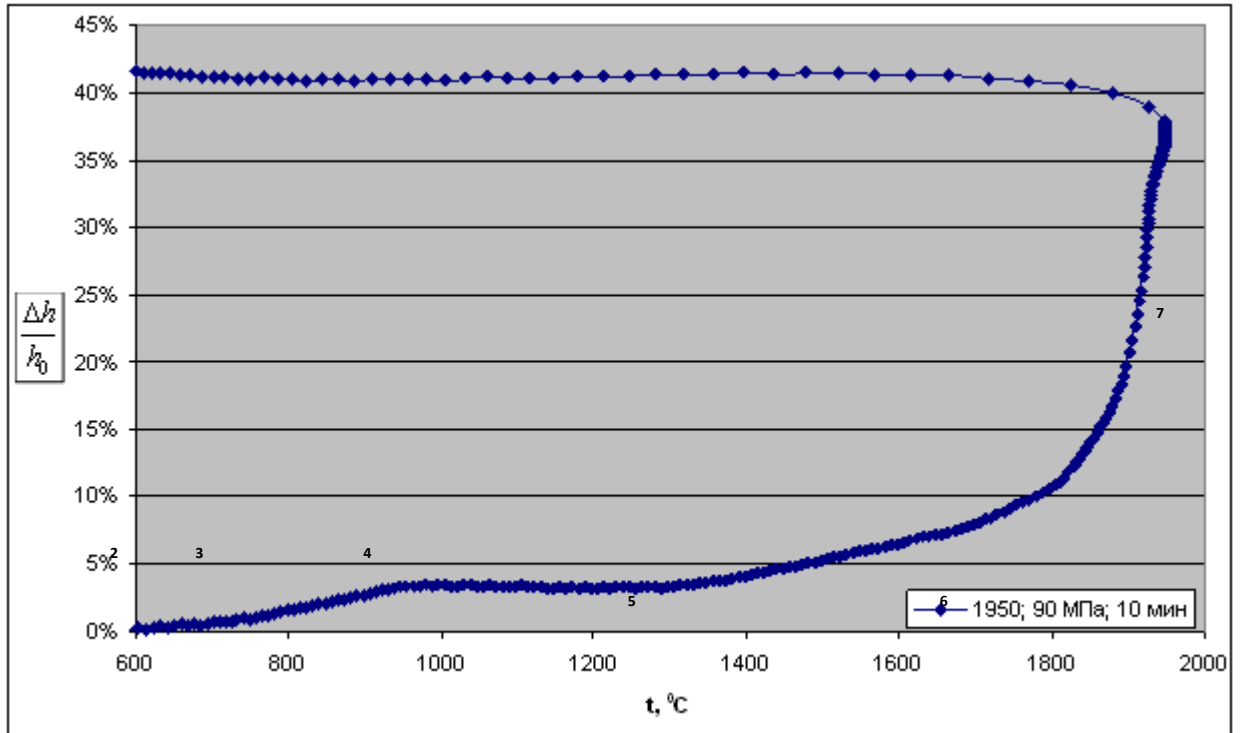


Рисунок 3.2 – Зависимость относительной усадки компакта V_4C от температуры

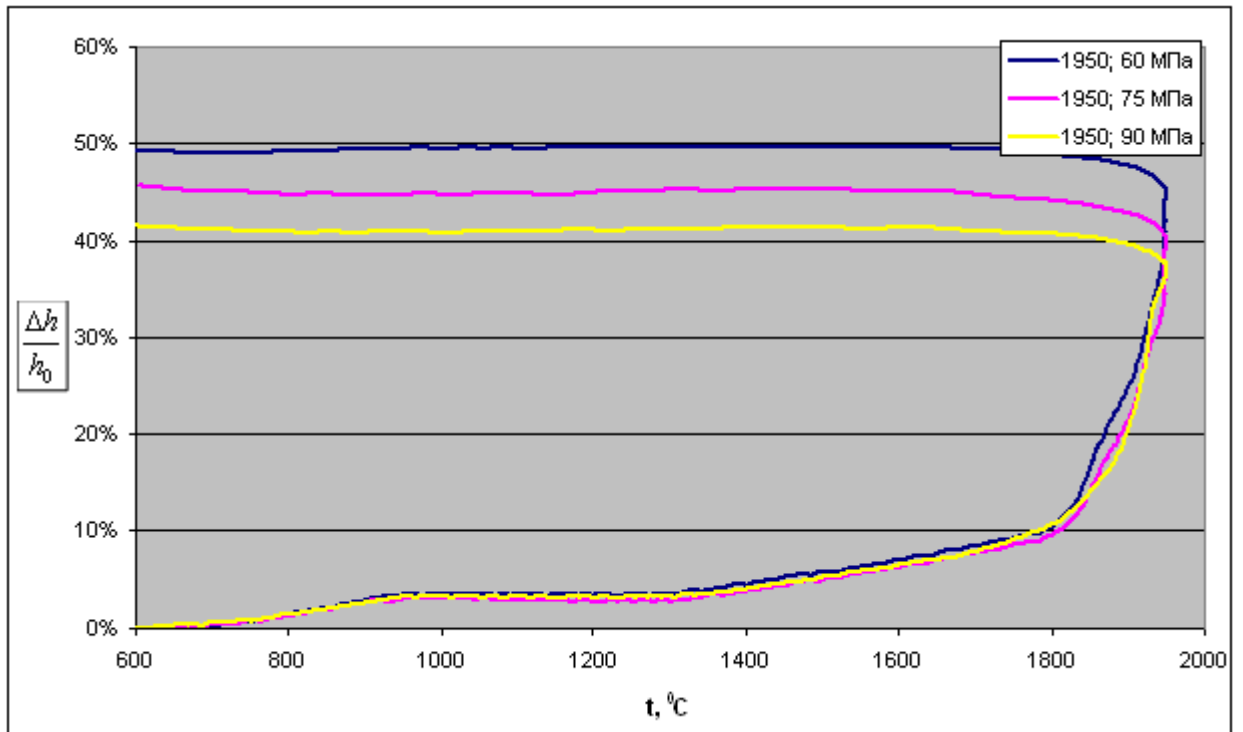


Рисунок 3.3 – Зависимость относительной усадки компакта от температуры при $t_{cn} = 1950 \text{ } ^\circ\text{C}$

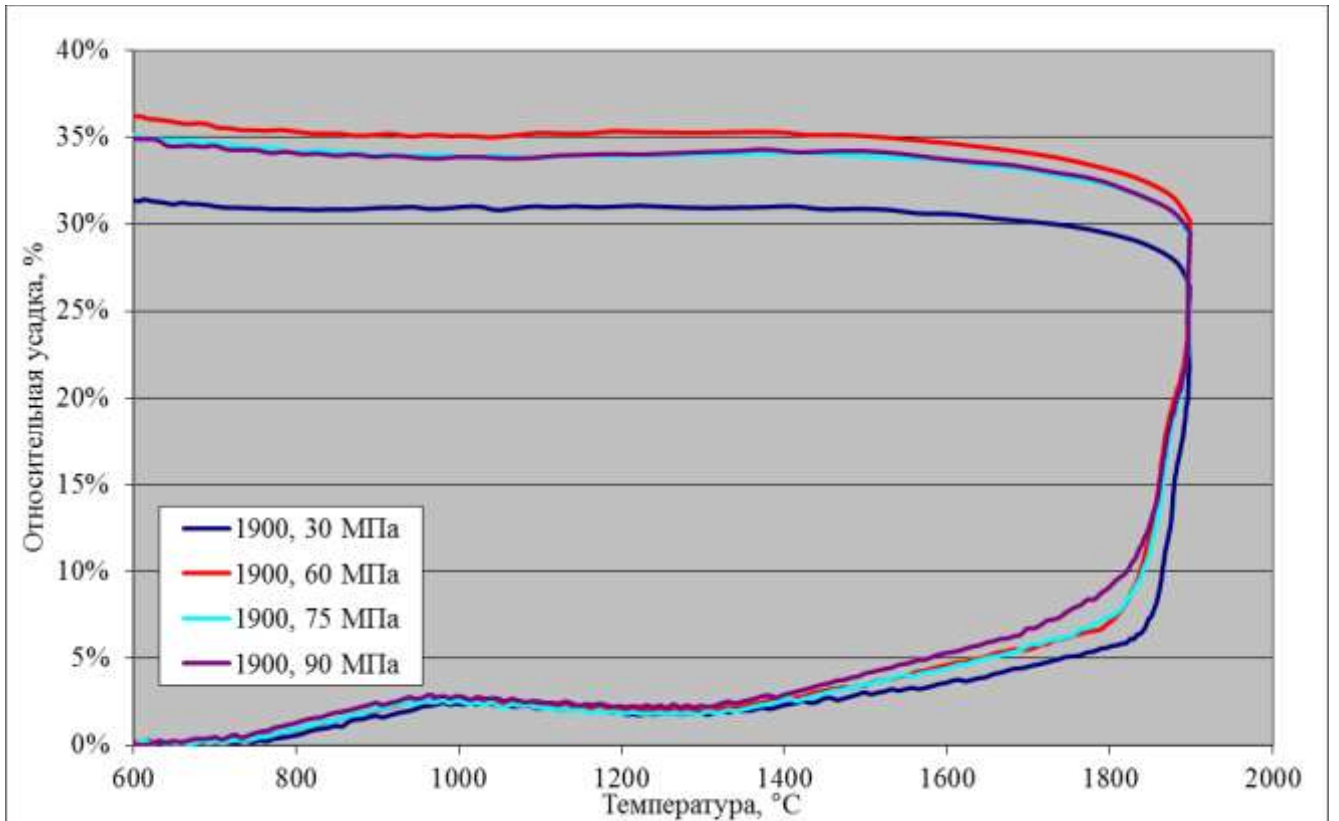


Рисунок 3.4 – Зависимость относительной усадки компакта от температуры при $t_{cn} = 1900$ °C

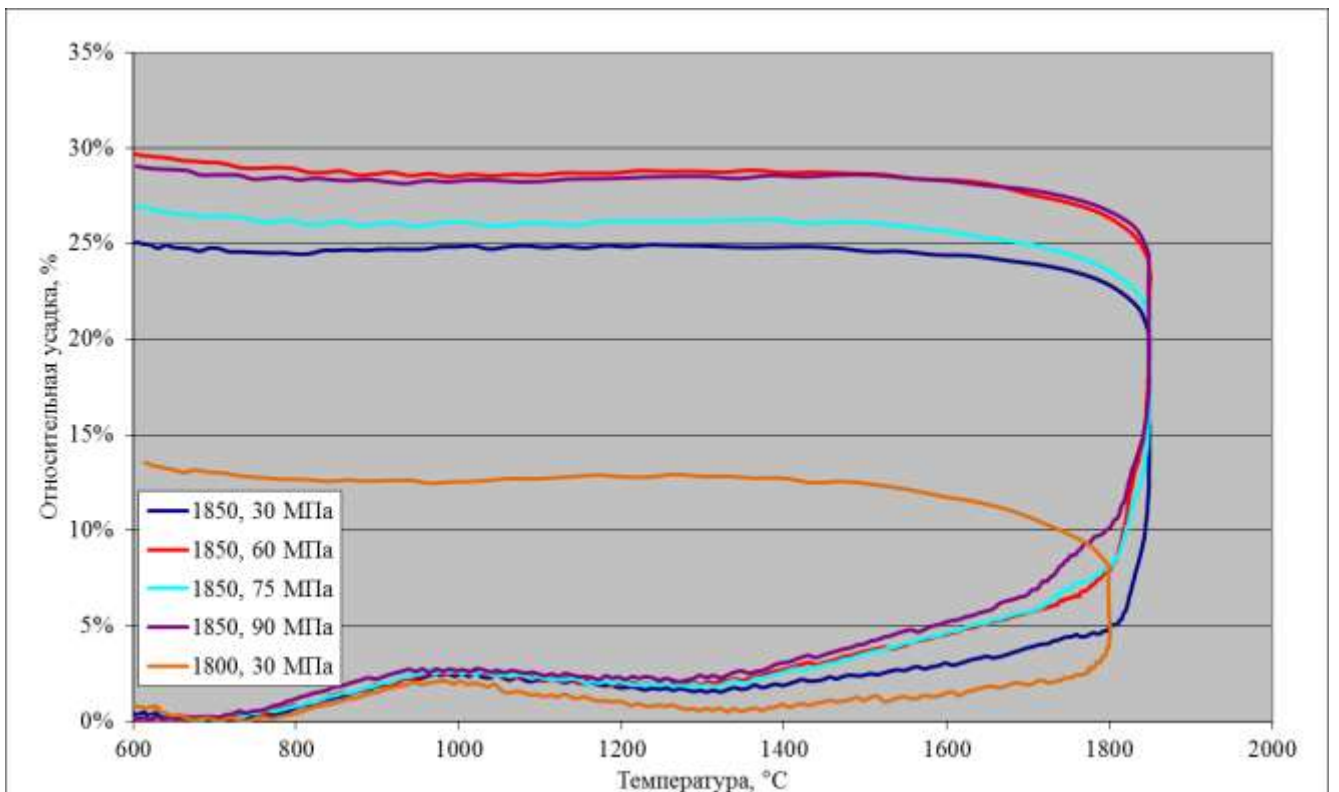


Рисунок 3.5 – Зависимость относительной усадки компакта от температуры при $t_{cn} = 1800$ °C и $t_{cn} = 1850$ °C

Практически идентичный ход кривых усадки образцов, изготовленных при различных температурах спекания t_{cn} , наблюдаемый в диапазоне температур от комнатной до 1200 °С, свидетельствует о воспроизводимости процесса СПС и подтверждает корректность применяемой методики сравнения процессов спекания.

Из представленных [94] результатов (рис.3.3-3.5) видно, что наибольшая усадка керамики из порошка М5-П ($\approx 50\%$) наблюдалась при $t_{cn} = 1950^\circ\text{C}$ и $P = 60$ МПа; при этом достигнута плотность спеченной керамики $\rho_{отн} = 98,85\%$. Наименьшая усадка ($\approx 13\%$) наблюдалась при $t_{cn} = 1800^\circ\text{C}$ и $P = 30$ МПа, когда плотность спеченной керамики $\rho_{отн}$ достигала лишь 61,53%. Наряду с приведёнными выше возможными причинами наблюдения более интенсивной усадки при меньших давлениях подпрессовки, это обстоятельство указывает на важность процессов высокотемпературной деформации порошкового тела при его СПС. Это означает, что сохранение потенциала линейной деформации на стадии предварительной подпрессовки малыми давлениями позволяет более полно реализовать этот потенциал при повышенных температурах на завершающих стадиях СПС. Образцы, предварительно подпрессованные максимальным давлением не имеют аналогичной возможности линейной деформации при повышенных температурах, что отрицательно сказывается на их конечной плотности.

В таблице 3.1 приведены результаты определения плотности и микротвердости (нагрузка индентирования 200 г (1,962 Н) в течение 10-20 секунд) спеченных методом СПС образцов керамики из порошка М5-П. Спеченные образцы керамики для исследований микротвердости и трещиностойкости были отполированы (рис. 3.6).

Таблица 3.1 – сводная таблица значений плотности и микротвердости спеченной керамики из порошка М5-П

№ образца	$t_{сн}$, °С	P , МПа	$\rho_{абс}$, г/см ³	$\rho_{отн}$, %	ТКР, мм/К	H_v , ГПа
В ₄ С_1.1	1950	30	2,48	98,4	н. д.	17,24
В ₄ С_1.4		60	2,49	98,8	-0,00070	22,30
В ₄ С_1.5		75	2,46	97,6	-0,00066	33,06
В ₄ С_1.6		90	2,48	98,4	-0,00068	36,50
В ₄ С_2.1	1900	30	1,97	78,2	-0,00062	14,87
В ₄ С_2.3		60	2,18	86,5	-0,00058	25,58
В ₄ С_2.4		75	2,21	87,7	-0,00058	27,23
В ₄ С_2.5		90	2,19	86,9	-0,00061	35,45
В ₄ С_3.1	1850	30	1,81	71,8	-0,00061	7,38
В ₄ С_3.3		60	1,98	78,6	-0,00058	12,20
В ₄ С_3.4		75	1,95	77,4	-0,00057	19,88
В ₄ С_3.5		90	2,02	80,2	-0,00062	24,77
В ₄ С_4.1	1800	30	1,55	61,5	-0,00054	1,76



а) – образец до полировки, б) – после полировки.

Рисунок 3.6 – Образцы керамики М5-П, полученные методом СПС

На рисунке 3.7 представлены зависимости плотности спеченных образцов от давления подпрессовки при различных температурах СПС, полученные в результате обработки экспериментальных данных по усадке.

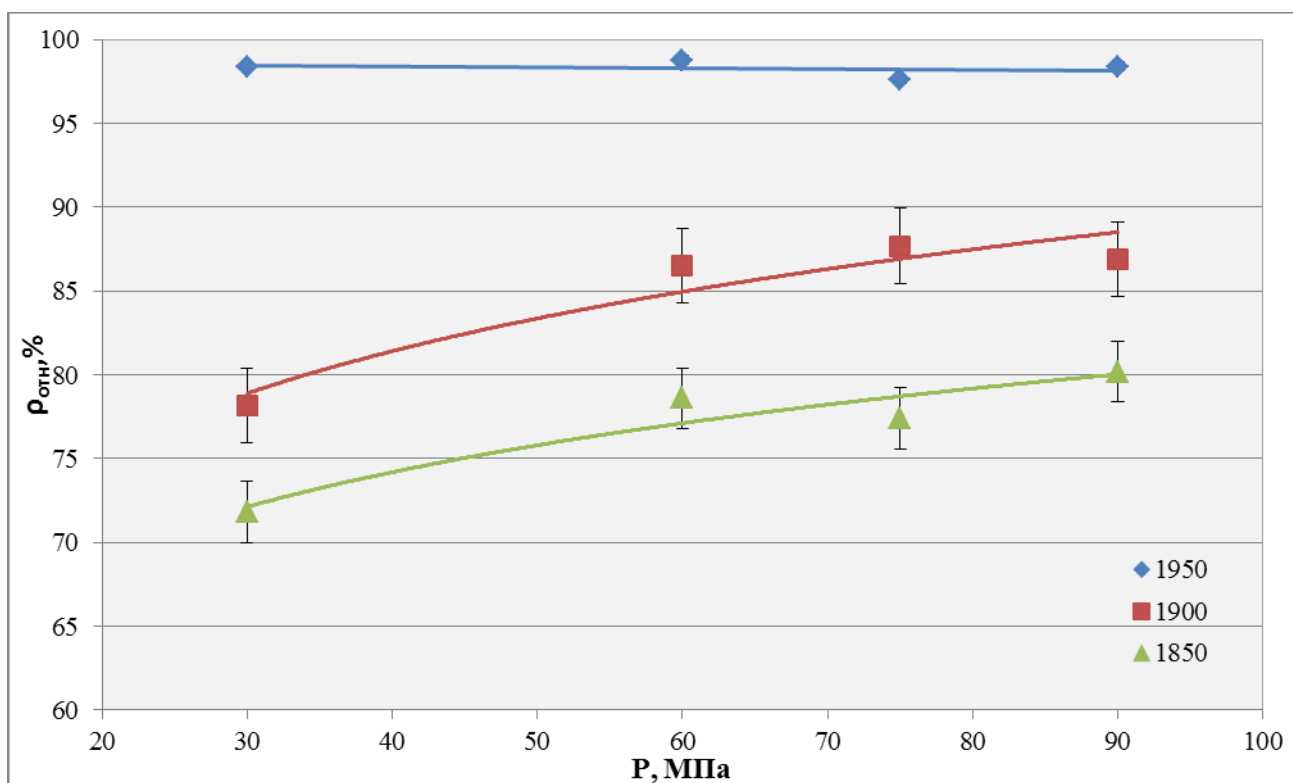


Рисунок 3.7 – Зависимости плотности спеченных образцов от давления подпрессовки при различных температурах СПС

При максимальной температуре $t_{\text{сп}} = 1950^\circ\text{C}$ зависимость плотности от давления подпрессовки отсутствует, то есть давление подпрессовки P не влияет на плотность образцов $\text{В}_4\text{С}$, спекаемых методом СПС при 1950°C , и при этой температуре достигается наибольшая плотность керамики уже при минимальных давлениях подпрессовки (от 30 МПа). Низкое давление подпрессовки начинает оказывать заметное влияние на плотность образцов карбида бора при низких температурах спекания, однако и для этих температур повышение давление от 60 до 90 МПа не приводит к повышению плотности образцов за пределы доверительного интервала. Определяющим же фактором повышения плотности исследуемого материала при СПС является температура спекания.

Несколько иное влияние обнаруживается при анализе других характеристик керамики. На рисунке 3.8 представлены зависимости микротвердости H_V спеченных образцов $\text{В}_4\text{С}$ от давления подпрессовки СПС P при одной и той же температуре спекания, а на рисунке 3.9 - зависимости микротвердости от температуры при одном и том же давлении подпрессовки. При любой температуре спе-

кания прослеживается существенное влияние давления подпрессовки на достигнутый уровень микротвёрдости. Влияние же температуры спекания выражено в меньшей степени, а его повышение от 1900 до 1950 °С не приносит значимого прироста микротвёрдости.

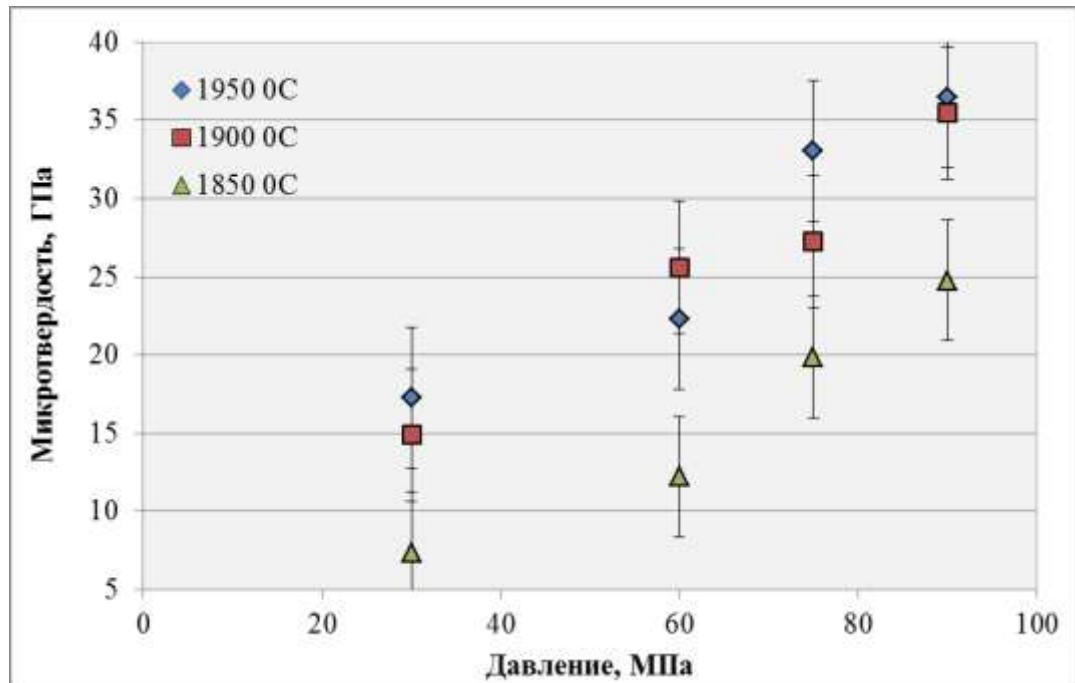


Рисунок 3.8 – Зависимость микротвёрдости спеченных образцов В₄С М5-П от давления подпрессовки СПС

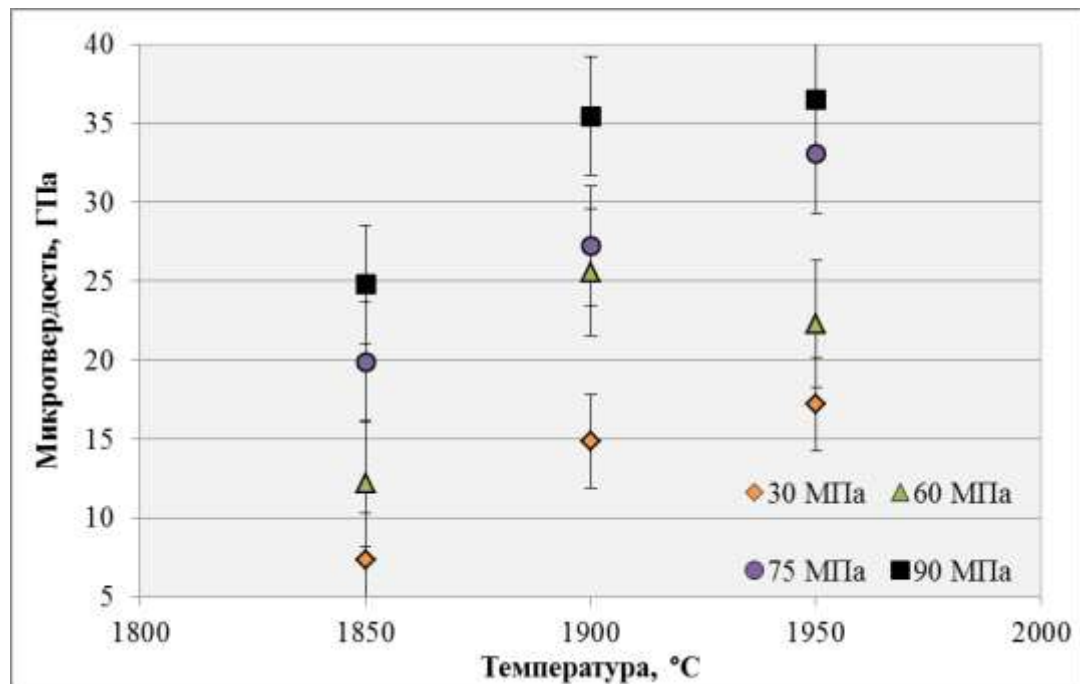


Рисунок 3.9 – Зависимость микротвёрдости спеченных образцов В₄С М5-П от температуры СПС

Определяющим фактором для формирования совершенной структуры является плотность керамики B_4C , которая имеет сильную зависимость от температуры. Для керамики М5-П режим $1800\text{ }^\circ\text{C} / 30\text{ МПа}$ не обеспечивает получения прочных образцов керамики B_4C , поскольку плотность такой керамики не превышает 62% (рис. 3.7). Максимальное значение микротвердости было обнаружено на образце М5-П с максимальной плотностью, полученном при $1950\text{ }^\circ\text{C} / 90\text{ МПа}$ (рис. 3.8; рис.3.9) [95].

В целом, влияние температуры спекания и давления подпрессовки на свойства керамики согласуется с классической теорией спекания, а общая тенденция подтверждается работами других научных коллективов по спеканию порошков карбида бора методом СПС [10; 14; 15; 96]. Отмеченные в экспериментах отклонения от линейных зависимостей микротвёрдости от температуры можно объяснить особенностями процессов высокотемпературной деформации исследуемого материала, когда привнесённые в процессе его консолидации механические напряжения сохраняются после спекания в виде остаточных и приводят к повышению сопротивления при индентировании. Таким образом, несмотря на то, что максимальные значения плотности керамики могут быть достигнуты уже при минимальных значениях давления подпрессовки, для достижения высоких значений микротвёрдости целесообразно, наряду с повышенной температурой спекания, сохранить высокий уровень давления. Эта рекомендация подтверждается результатами измерения вязкости разрушения. В частности, для образцов М5-П, спеченных при температуре $1950\text{ }^\circ\text{C}$, значения трещиностойкости находились в диапазоне $K_{Ic} = 4,22 - 5,62\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, что превышает значения $K_{Ic} = 3,8\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, приведенные в работе [51], $K_{Ic} = 2,52\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ для керамики из порошка карбида бора, производимой фирмой «Verco» [97] и $K_{Ic} = 3,3\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ для керамики, изготовленной методом горячего прессования [98].

Анализ микроструктуры полученных образцов керамики (рис. 3.10) показывает, что при температуре $1800\text{ }^\circ\text{C}$ стадия спекания зерен с образованием межчастичных связей (межзёренных границ) лишь начинается. Контакты между частицами порошка имеют несовершенный характер, скол проходит по межзёрен-

ным границам, что говорит о их слабой связности. Рост зерна при спекании практически отсутствует: средний размер зерна соответствует размеру частиц исходного порошка – 5 мкм. Размер зёрен керамики сопоставим с размером пор во всем объеме.

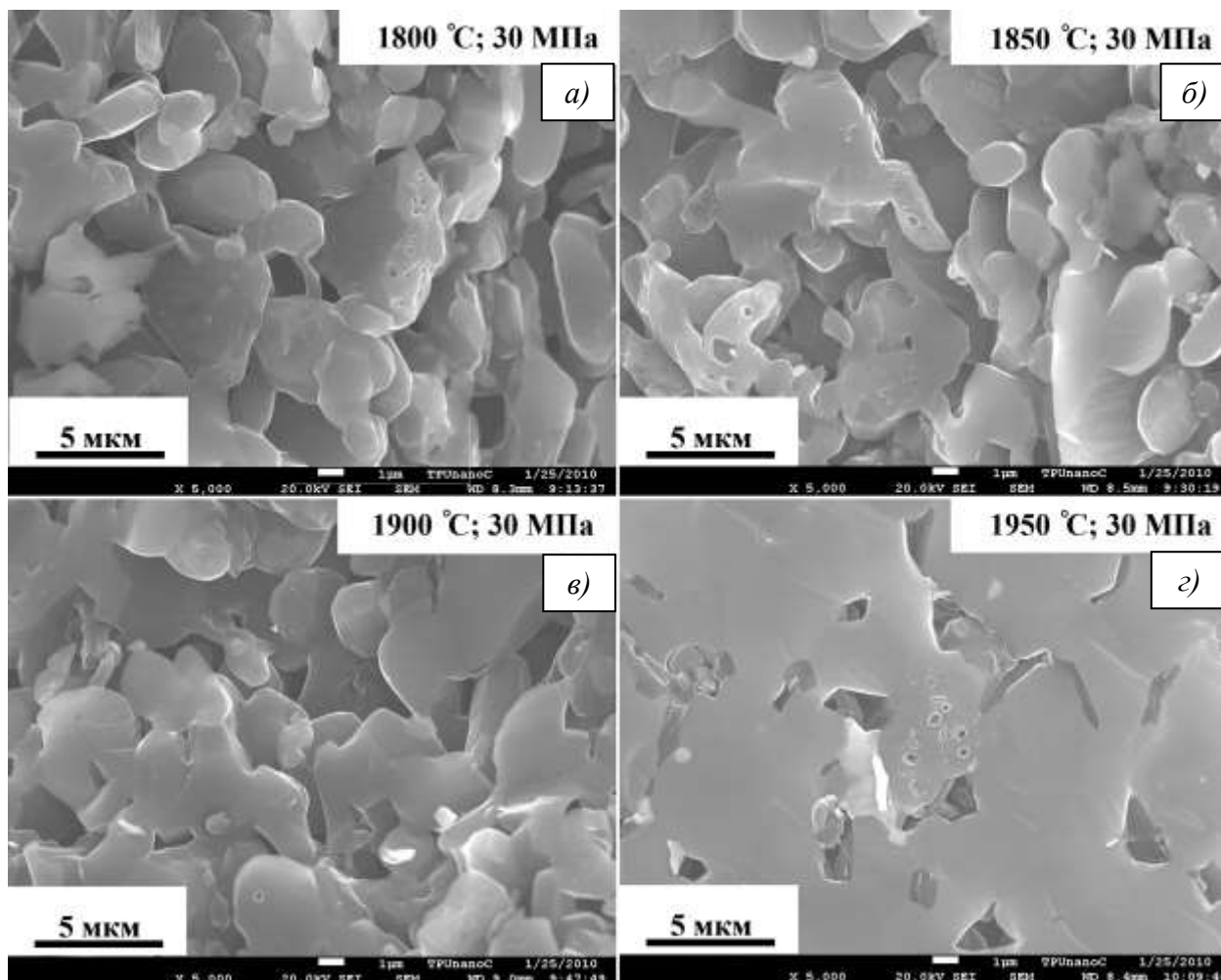


Рисунок 3.10 – Эволюция зеренной структуры спеченной керамики М5-П при повышении температуры спекания

На рисунке 3.10 б наблюдается структура, образованная в условиях более интенсивного спекания. Межчастичный контакт зерен более совершенен (имеет большую площадь). Средний размер зерна не превышает 5 мкм, однако имеются локальные образование спеченных зерен размером до 10 мкм. Содержание консолидированных зерен более высокое, чем в структуре, полученной при 1800 °С, однако прочность межзёренных связей всё ещё мала и не позволяет рассматривать такую керамику в качестве конструкционного материала.

При температуре 1900 °С также наблюдается спекание материала с уплотнением без существенного увеличения размеров зерен (рис. 3.10 в), однако транскристаллитное разрушение указывает возникновение межзеренных границ, прочность которых становится сопоставимой с прочностью самих зёрен. При этом размер зерна не превышает 10 мкм, а размер пор сопоставим с размером зёрен.

При температуре 1950 °С (рис. 3.10 г) межкристаллитные разрушения практически полностью отсутствуют; прочность большинства межзеренных границ не уступает прочности зерна. Размер зёрен остался на уровне 10 мкм, а размер остаточных пор составляет величину около 1 мкм. Такая структура представляется наиболее совершенной, поскольку её прочность полностью определяется величиной воспринимающего нагрузку сечения образца.

Таким образом, процесс уплотнения микронных порошков карбида бора начинается при температуре близкой к 1300 °С. Интенсивный процесс СПС спекания, начинается при температуре выше 1800 °С. Образование качественной консолидированной структуры следует ожидать при температурах выше 1900°С. Одновременно с этим пористость переходит из открытой в закрытую. При этом относительно малая продолжительность спекания (2 минуты – нагрев на 200 °С – от 1850 до 1950 °С и выдержка при t_{cn} в течении 5 минут) ограничивает рост зерен в спекаемой керамике: с 5 до 10 мкм. Число пор и их размер интенсивно снижается с повышением температуры, а при 1950 °С составляет менее 2% объема керамики с размером не более 1 мкм.

По известным литературным данным [35; 97; 99, 100] керамику с аналогичными параметрами получают методами горячего прессования при температурах более 2000 °С в инертной атмосфере при выдержках более 60 мин. Сопоставление полученных нами методом СПС результатов с указанными литературными данными позволяет заключить, что СПС процесс является более эффективным методом для консолидации керамики из карбида бора.

Дифрактограмма спеченной керамики М5-П представлена на рисунке 3.11.

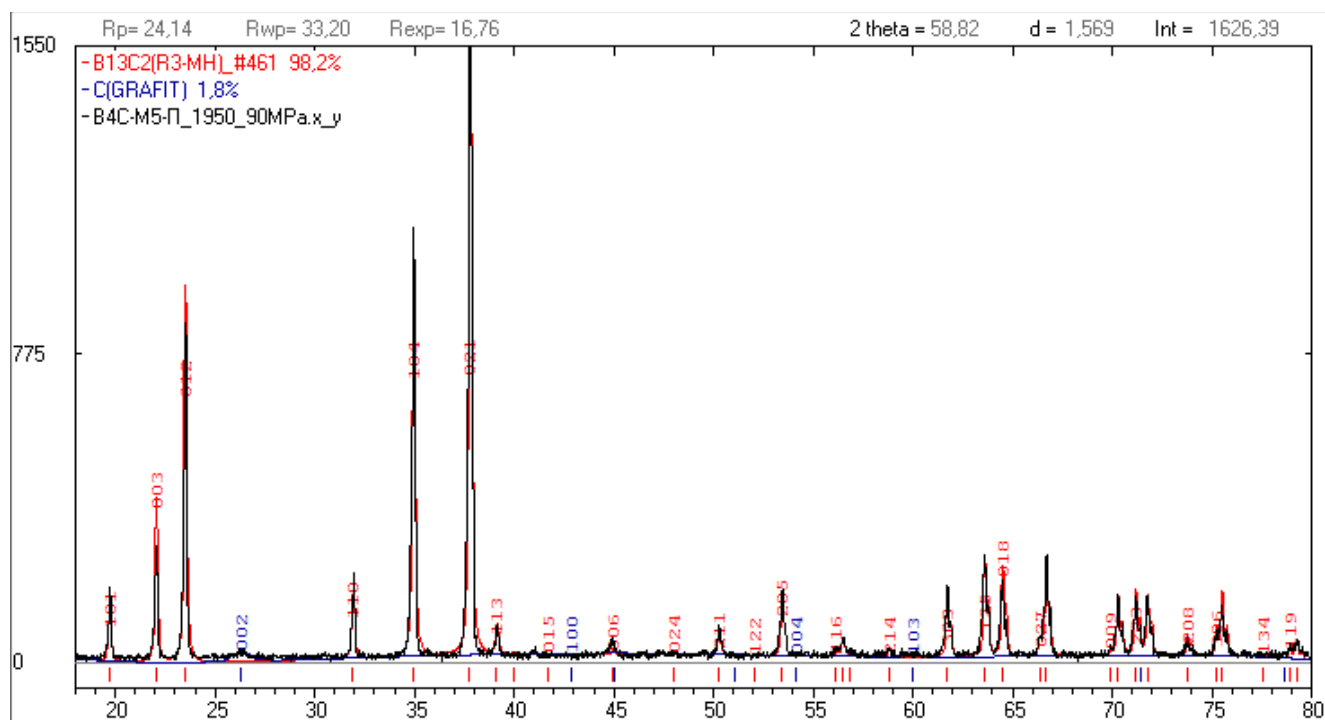


Рисунок 3.11 – Дифрактограмма керамики из порошка М5-П

Анализ дифрактограммы показывает, что в процессе СПС спекания из шихты удаляются все посторонние примеси, имевшиеся в исходном порошке М5-П. Содержание свободного углерода снижается в 10 раз.

Представленные в данном разделе результаты показывают, что методом СПС из промышленного порошка М5-П микронной фракции могут быть получены образцы керамики карбида бора с совершенной микроструктурой, с высокой (до 98,4%) плотностью и микротвердостью (36,5 ГПа), что открывает перспективы широкого применения метода СПС для экономичного производства высококачественных керамических изделий из карбида бора.

Однако остается открытым вопрос о производстве изделий с заданной формой, отличной от цилиндрической, которая сейчас является практически единственно возможной для пресс-форм, применяемых в СПС. Решение этой задачи возможно объединением преимуществ метода СПС с возможностями коллекторной схемы прессования, что обсуждается в разделе 3.3.

Таким образом, в результате проведенного комплекса исследований по определению физическо-механических свойств керамики В₄С на основе промышленного порошка М5-П (плотность, микротвердость, трещиностойкость), ее

структуры и элементного состава были определены диапазоны технологических режимов СПС-процесса, при которых консолидируется материал с высокой плотностью (60-90 МПа при 1950 °С), с высокой микротвёрдостью (1900-1950 °С при 90 МПа) и совершенной микроструктурой (90 МПа, 1950 °С) [101].

Указанный комплекс исследований позволил рекомендовать оптимальный режим изготовления керамики В₄С на основе порошка М5-П, при котором достигается наилучшее сочетание физическо-механических свойств (твёрдости, трещиностойкости), зеренной структуры и плотности:

- температура спекания: 1950 °С;
- давление подпрессовки: 90 МПа;
- выдержка при максимальной температуре: 5 мин.

Данный режим позволяет получать керамику В₄С с микротвёрдостью 36,5 ГПа в сочетании с трещиностойкостью 5,62 МПа·м^{1/2}. Плотность спеченных изделий превышает 98,4% от теоретической (табл.3.1). Остаточные поры являются закрытыми, имеют содержание менее 2%, размер в поперечнике не более 1 мкм. Размер зёрен не превышает 10 мкм. Спекание методом СПС позволяет получать технически чистые изделия с минимальным количеством примесей (менее 1 мас.%).

3.1.2 Керамические образцы из порошковой смеси М5-П_{mix}

Для определения оптимальных режимов изготовления высокоплотных керамических образцов из порошка М5-П_{mix} (смесь микронного порошка М5-П с 10 мас.% субмикронной фракции того же порошка – см. раздел 2.10) для достижения комплекса лучших характеристик (абсолютной $\rho_{абс}$ или относительной $\rho_{отн}$ плотности, микротвёрдости H_v , трещиностойкости K_{Ic}) методом СПС было проведено спекание при трёх значениях температуры t_{cn} (1850 °С, 1950 °С и 2050 °С) и при трёх уровнях давления подпрессовки P (30, 60 и 90 МПа), длительность выдержки при максимальной температуре составляла 10 минут. Скорость нагрева

во всех сериях экспериментов оставалась одинаковой и составляла 100 °С/мин [102; 103].

Указанный диапазон варьирования температуры СПС образцов керамики из порошка М5-П_{mix} был выбран в окрестности установленного в разделе 3.1.1 значения оптимальной температуры спекания микронного порошка М5-П (1950 °С).

В таблице 3.2 приведены технологические режимы и механические свойства образцов керамик М5-П_{mix}, изготовленных СПС-методом [104].

Таблица 3.2 – Режимы СПС и свойства керамики В₄С из порошка М5-П_{mix}

$t_{cn}, ^\circ\text{C}$	$P, \text{МПа}$	$H_V, \text{ГПа}$	$K_{Ic}, \text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$	$\rho_{абс}, \text{г/см}^3$	$\rho_{отн}, \%$
1850	30	22,5	9,2	2,17	86,0
	60	23,7	7,6	2,24	88,7
	90	24,8	7,3	2,38	94,8
1950	30	32,5	4,4	2,45	97,1
	60	35,6	6,5	2,49	98,5
	90	42,2	9,5	2,48	98,3
2050	30	38,1	5,6	2,45	97,2
	60	41,4	9,9	2,46	97,6
	90	47,9	15,0	2,47	98,0

Сравнительный анализ достигнутых значений микротвердости керамики из порошка М5-П и М5-П_{mix} представлен в таблице 3.3. Здесь увеличение микротвердости для керамики М5-П_{mix} по сравнению с керамикой М5-П определялось по формуле 3.1:

$$\Delta H_V = \frac{H_{V(M5-Пmix)} - H_{V(M5-П)}}{H_{V(M5-П)}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Аналогично увеличение трещиностойкости для керамики М5-П_{mix} по сравнению с керамикой М5-П определялось по формуле 3.2:

$$\Delta K_{Ic} = \frac{K_{Ic(M5-Пmix)} - K_{Ic(M5-П)}}{K_{Ic(M5-П)}} \cdot 100 \quad (3.2)$$

Сравнение значений H_V и K_{Ic} керамик М5-П и М5-П_{mix} (табл. 3.4) показывает, что введение ультрадисперсной фракции порошка карбида бора приводит к

увеличению микротвердости: на 89% для давления 30 МПа, 60% для давления 60 МПа, 16% для давления 90 МПа (рис. 3.12), а также к повышению трещиностойкости на 69% в случае СПС при $t_{cn} = 1950^\circ\text{C}$ и $P = 90$ МПа. Таким образом, введением ультрадисперсной фракции можно достигнуть или превысить уровень микротвёрдости и трещиностойкости исходного (без добавок) материала при экономически значимом (в полтора-два раза) снижении давления подпрессовки. Это обстоятельство позволяет рекомендовать метод введения ультрадисперсной фракции порошка карбида бора, например, для повышения ресурса работы прессовой оснастки, снижения требований к технологическому оборудованию, или для достижения повышенных показателей прочности ответственных изделий из карбида бора [105].

Таблица 3.3 – Сопоставление микротвердости образцов керамики B_4C из порошков М5-П и М5-П_{mix}

$t_{cn}, ^\circ\text{C}$	$P, \text{МПа}$	$H_V, \text{ГПа}$		$\Delta H_V, \%$	$K_{Ic}, \text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$		$\Delta K_{Ic}, \%$
		М5-П	М5-П _{mix}		М5-П	М5-П _{mix}	
1950 °С	30	17,24	32,5	+88,5	4,22	4,4	+4,2
	60	22,3	35,6	+59,6	н.д.	6,5	н.д.
	90	36,5	42,2	+15,6	5,62	9,5	+69

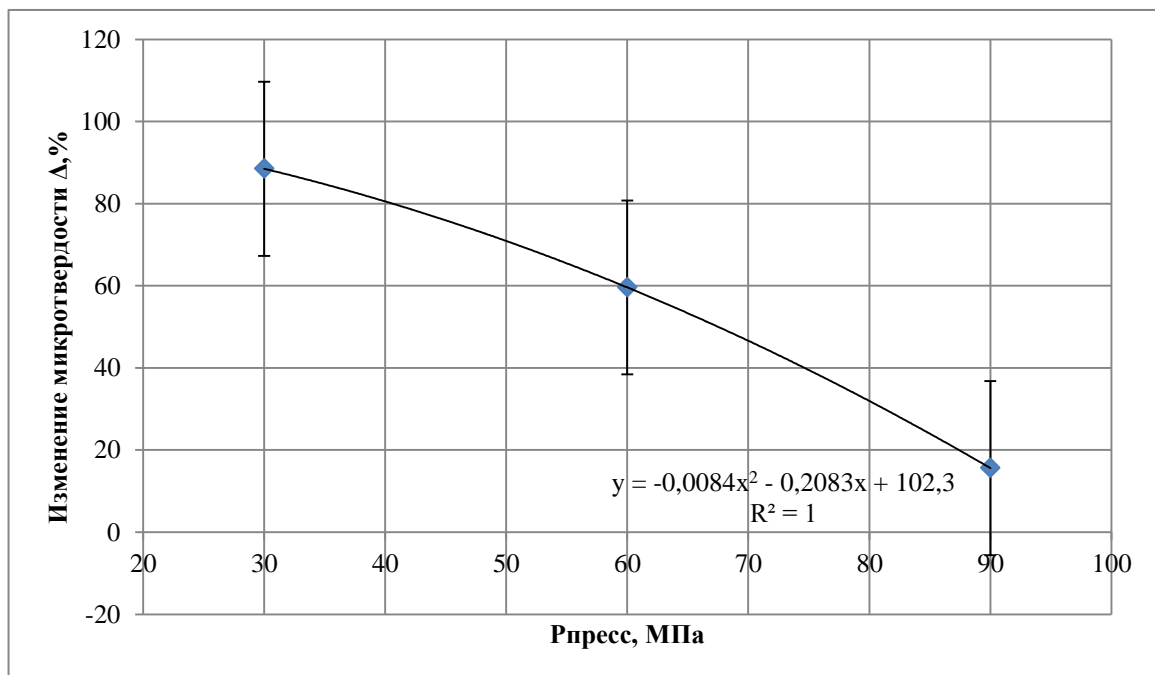


Рисунок 3.12 – Прирост микротвердости для керамики из порошка с ультрадисперсной фракцией М5-П_{mix}, спеченной при $t_{cn} = 1950^\circ\text{C}$ и P 30, 60, 90 МПа

Рентгенофазовый анализ показал, что в керамике из М5-П_{mix}, также (как в керамике из М5-П) происходит удаление посторонних легкоплавких соединений их порошковой шихты (рис. 3.13).

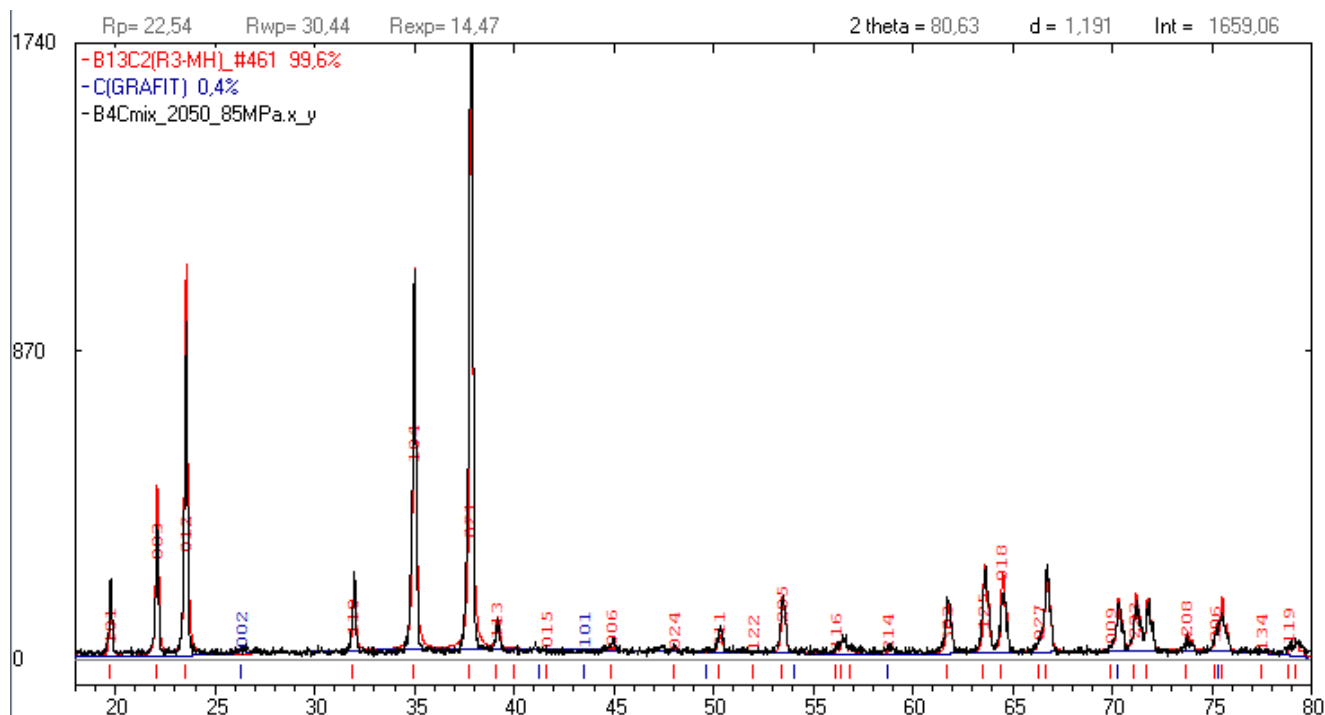


Рисунок 3.13 – Дифрактограмма керамики V_4C М5-П_{mix}

СЭМ-анализ изображений поверхности сколов показал, что керамика М5-П_{mix}, изготовленная методом СПС при температуре 2050 °С и давлении подпрессовки 90 МПа, имеет совершенную зёрненную структуру и прочные межзёрненные границы, что подтверждается транскристаллитным характером разрушения (рис. 3.14). Это приводит к повышению микротвердости и трещиностойкости.

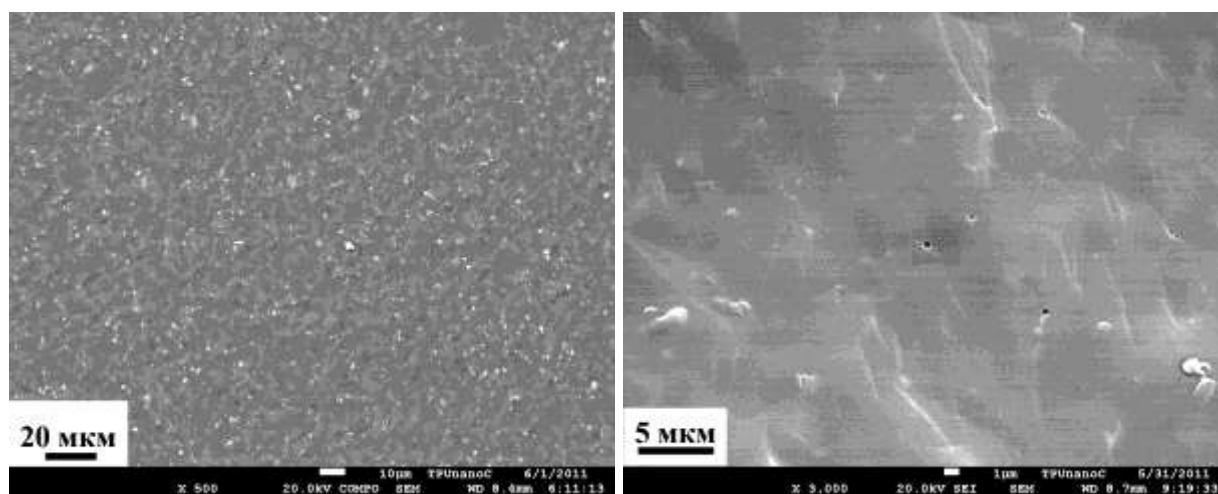


Рисунок 3.14 – СЭМ-изображение микроструктуры скола керамики М5-П_{mix}, полученной при 2050 °С и 90 МПа

Процесс спекания порошка М5-П_{mix} с образованием слабых межзеренных границ начинается при температуре 1800 °С. С увеличением температуры спекания доля консолидированных зерен возрастает, межзеренная пористость керамики уменьшается, а при температуре $t_{cn} = 2050$ °С наблюдается практически полная консолидация зерен с образованием закрытых (внутризеренных) остаточных пор субмикронных размеров.

Однако не самая высокая плотность керамики данного состава (98,0% - табл. 3.2) может быть связана с несовершенной кинематической схемой его деформации, а при использовании рациональных способов прессования при прочих равных условиях этот показатель может быть повышен.

Таким образом, в результате исследований физико-механических свойств и микроструктуры образцов керамики, изготовленных СПС-методом из смеси М5-П_{mix} стандартного порошка карбида бора М5-П с добавлением 10 мас.% субмикронного порошка того же состава (молотый порошок М5-П) установлено [106, 107, 108] следующее.

1) Наилучший комплекс физико-механических свойств керамики карбида бора М5-П_{mix} (плотность 98,3%, микротвердость 42,2 ГПа, трещиностойкость 9,5 МПа·м^{1/2}) достигнут при оптимальных режимах СПС $t_{cn} = 1950$ °С и $P = 90$ МПа (табл. 3.2).

2) Введение в порошок М5-П 10% диспергированного М5-П (субмикронного) позволяет увеличить микротвердость керамики М5-П_{mix} на 16% и трещиностойкость на 69% при оптимальном СПС режиме $t_{cn} = 1950$ °С и $P = 90$ МПа по сравнению с керамикой М5-П (табл. 3.3).

3) Спарк-плазменное спекание керамики М5-П_{mix} при $t_{cn} = 2050$ °С и $P = 90$ МПа позволяет получить образцы с качественной зёрненной структурой и хорошо сформированными межзеренными границами.

4) Высокие температуры СПС процесса позволяют избавиться от легкоплавких примесей, что положительно влияет на прочностные характеристики керамики.

3.1.3 Керамические образцы V_4C из порошковых смесей М1 и НП-Р1: V_4C -1%НП, V_4C -5%НП, V_4C -10%НП

Образцы из смеси М1(99 мас.%) + НП-Р1(1 мас.%) далее обозначены как V_4C -1%НП. Соответственно, образцы из смеси М1(95 мас.%) + НП-Р1(5 мас.%) обозначены как V_4C -5%НП; и образцы из смеси М1(90 мас.%) + НП-Р1(10 мас.%) обозначены как V_4C -10%НП.

Для изготовления изделий с более сложной формой использовалась коллекторная схема прессования. В частности, керамические образцы в форме параллелепипеда (балочки), полученные в экспериментальной коллекторной пресс-форме [109], с размерами $35 \times 4,5 \times 4,5$ мм были изготовлены из указанных порошковых смесей методом СПС на установке Labox-1575 (Dr. SinterLand), имеющей максимальный импульсный ток 7500 А, что позволяет нагреть до высоких температур пресс-форму с габаритами, соответствующими размерам указанных параллелепипедов за короткое время (около 10 минут).

Предел прочности на сжатие материала графитовой пресс-формы для спекания балочек (см. рис. 3.41) при высоких температурах СПС ограничивал давление подпрессовки СПС значениями не более 30 МПа. С учетом этого обстоятельства и на основе результатов, изложенных в разделах 3.1.1 и 3.1.2 (для керамики V_4C на основе других типов исследуемых порошков), для изготовления образцов из V_4C -1%НП, V_4C -5%НП и V_4C -10%НП были выбраны следующие режимы СПС: $t_{сп} = 1950^\circ\text{C}$ и $P = 30$ МПа. Физико-механические характеристики полученных изделий приведены в таблице 3.4 [110; 111].

Таблица 3.4 – Физико-механические характеристики керамических образцов

Порошковая смесь	$\rho_{абс}, \text{г/см}^3$	$\rho_{отн}, \%$	$H_V, \text{ГПа}$	$K_{Ic}, \text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$	$\sigma_{изг}^1, \text{МПа}$	$E^1, \text{ГПа}$
В ₄ С-1%НП	2,50	99,2	36,9	5,12	432	385
В ₄ С-5%НП	2,52	100	38,1	6,0	379	500
В ₄ С-10%НП	2,50	99,2	36,5	5,6	437	379
Производитель	$\rho_{абс}, \text{г/см}^3$	$\rho_{отн}, \%$	$H_V, \text{ГПа}$	$K_{Ic}, \text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$	$\sigma_{изг}, \text{МПа}$	$E, \text{ГПа}$
Dynamic-Ceramic/CoorsTek ²	2,49	98,8	25,5	–	450	430
AZOMaterials ²	2,52	100	2900-3580*	2,9-3,7	–	450-470
3M Technical Ceramics ²	>2,48	>98,4	26	5	460 (4х точечный изгиб)	410

Примечания:

¹ Методики определения предела прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ и модуля упругости E описаны в разделе 2.6.

² По данным технической документации производителя.

* - по Кнупу.

Анализ полученных результатов позволяет заключить, что изготовленные керамические образцы В₄С-5%НП имеют характеристики, не уступающие известным зарубежным аналогам: AZOMaterials (Великобритания), 3M Technical Ceramics (Германия), Dynamic-Ceramic/CoorsTek (Великобритания). Из таблицы 3.4 следует, что для керамических образцов В₄С в форме балочек, изготовленных методом СПС в пресс-форме коллекторного типа [109] из порошковых смесей В₄С с добавками нанодисперсии от 1% до 10%, были достигнуты значения плотности от 99,2 до 100% [112; 113], значения микротвердости и трещиностойкости превышали характеристики зарубежных аналогов, а наибольшая изгибная прочность (437 МПа; см. рис.3.18) лишь на 5% уступала лучшему аналогу (460 МПа).

Полученные результаты показывают, что спарк-плазменное спекание порошковой смеси В₄С с 5% добавки нанодисперсии при давлении подпрессовки $P = 30 \text{ МПа}$ и $t_{cn} = 1950 \text{ }^\circ\text{C}$ обеспечивает консолидацию в коллекторной пресс-форме 100%-плотных параллелепипедов [114; 115; 116] со значениями H_V и K_{Ic} и E , превышающими характеристики известных зарубежных аналогов.

На рисунке 3.15, в табл. 3.5 представлены результаты определения предела прочности при трехточечном изгибе образцов В₄С-1%НП, В₄С-5%НП и В₄С-10%НП [117].

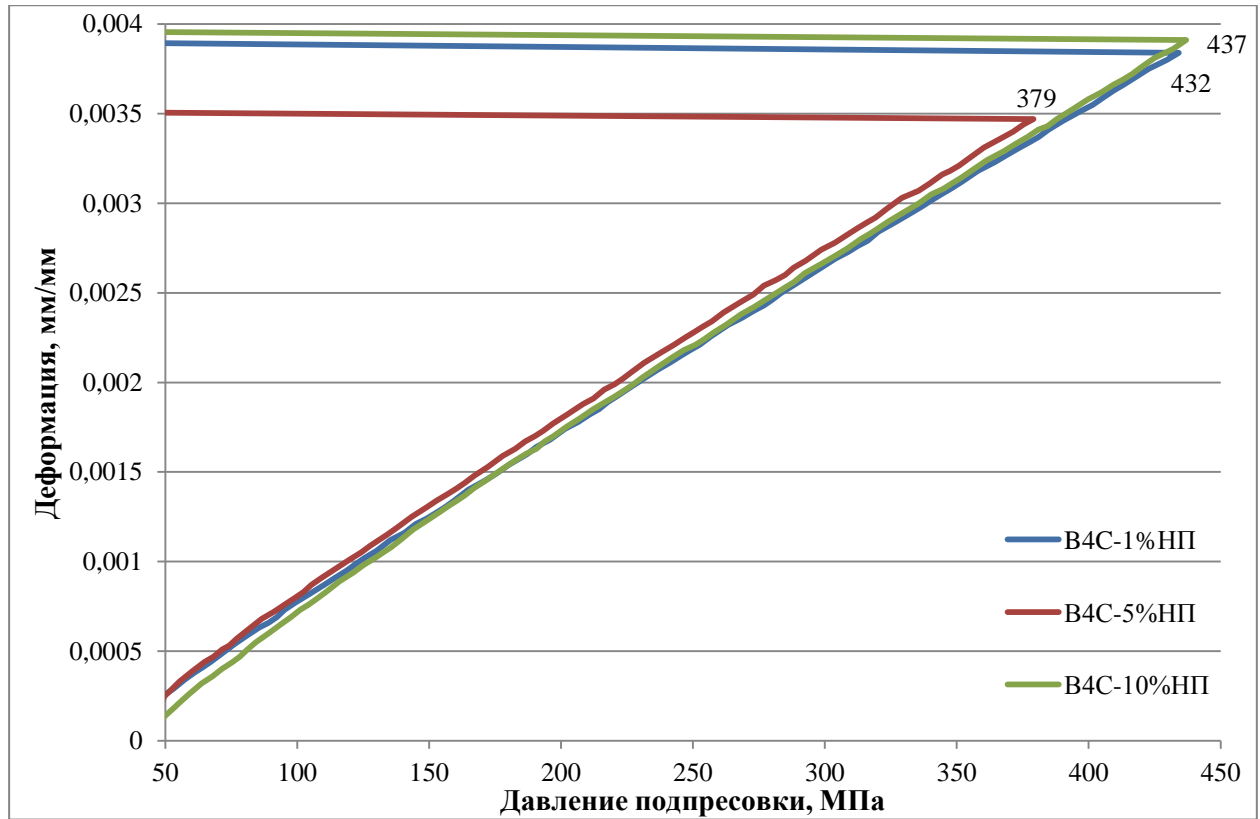


Рисунок 3.15 – Экспериментальные кривые при определении предела прочности при изгибе образцов В₄С-1%НП, В₄С-5%НП, В₄С-10%НП

В таблице 3.5 представлены физико-механические характеристики керамических образцов относительно достигнутых максимальных значений (керамика из смеси В₄С-5%НП), которые приняты за 100%.

Таблица 3.5 – Сравнительная таблица физико-механических характеристик керамических образцов относительно достигнутых характеристик керамики из смеси В₄С-5%НП

Порошковая смесь	$\rho_{отн}, \%$	$Hv, \%$	$K_{Ic}, \%$	$\sigma_{изг}, \%$	$E, \%$
В ₄ С-1%НП	99,2	96,85	85,33	113,98	77,0
В ₄ С-5%НП	100	100	100	100	100
В ₄ С-10%НП	99,2	95,80	93,33	115,30	75,80

Наличие оптимального количества содержания добавки нанодисперсии можно проиллюстрировать следующей моделью.

Добавки нанодисперсии в количестве 1 мас.% недостаточно для равномерного распределения частиц НД-Р1 по поверхности крупных микронных частиц (рис. 3.16 а), а частицы добавки в количестве 10 мас.% НД спекаются активно между собой в зерна с размерами более микрона но не активирует спекание на границах крупных зерен (рис. 3.16 в) [118]. Добавки нанодисперсии в количестве 5 мас.% достаточно для равномерного распределения частиц нанопорошка НД-Р1 по поверхности крупных частиц порошка-основы без образования агломератов (рис. 2.26, рис. 3.16 б), что в процессе СПС приводит к формированию в керамике совершенных межзеренных границ.

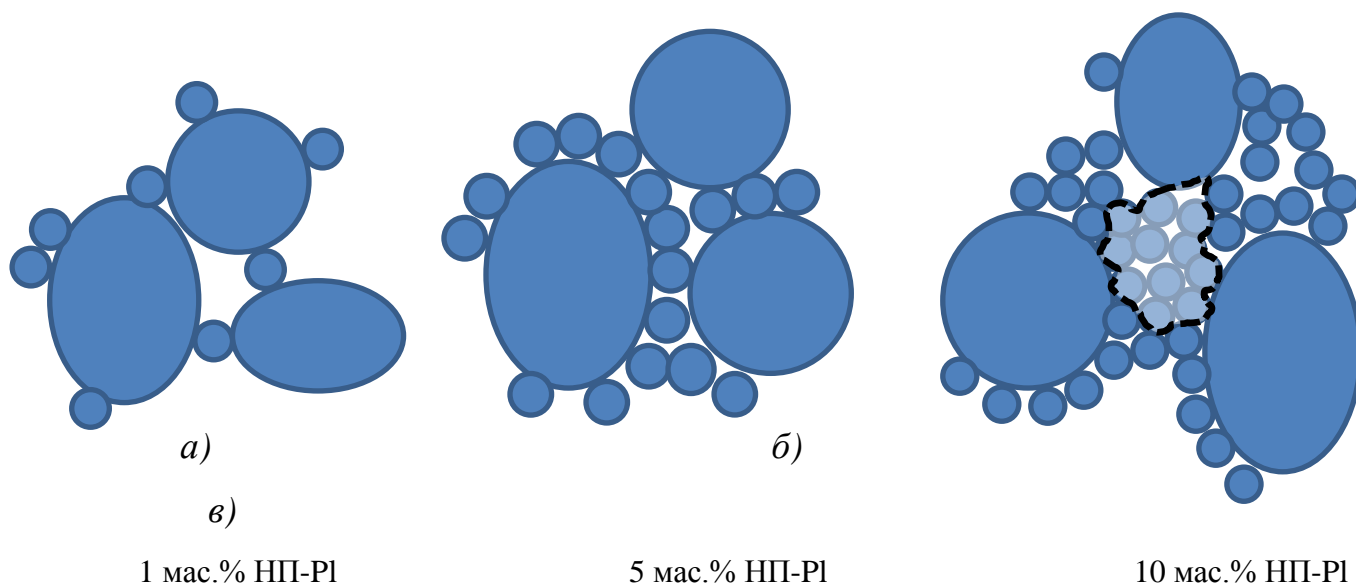


Рисунок 3.16 – Схематичное изображение распределения частиц нанопорошка

НД-Р1 в зависимости от концентрации по поверхности порошка основы М1

Анализ результатов РФА [119] образцов керамики V_4C -1%НД, V_4C -5%НД и V_4C -10%НД (рис. 3.17) показал, что содержание V_4C в них не менее 99%.

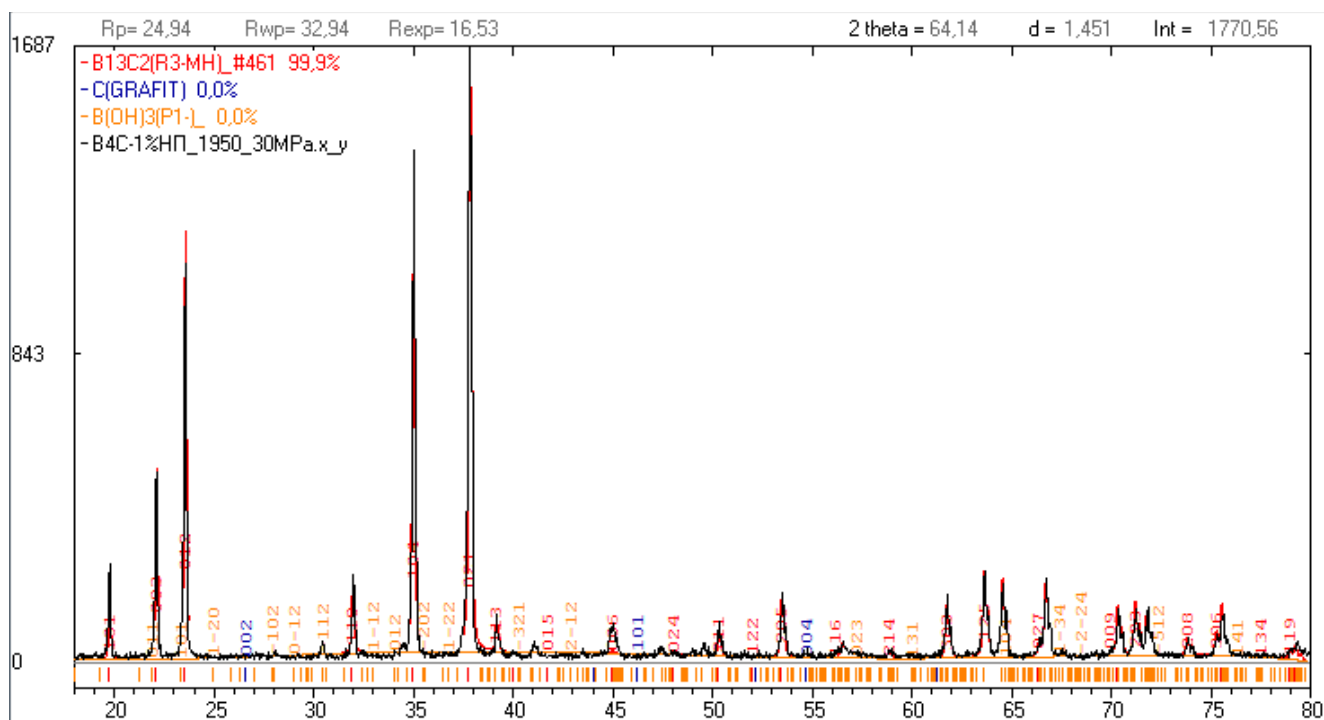


Рисунок 3.17 – Типичная дифрактограмма для образцов керамики B_4C -1%НП, B_4C -5%НП и B_4C -10%НП

Быстрый процесс СПС консолидации (10 минут) при $t_{cn} = 1950\text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме позволяет исключить посторонние примеси в керамике. Даже если в исходной шихте имелись остатки борной кислоты, свободного бора и углерода (в пределах до 2-4%), то при температуре $1950\text{ }^\circ\text{C}$ они успевают вступить в химическую реакцию, образуя карбид бора, остальные примеси в условиях вакуумирования улетучиваются. Тем самым происходит очищение карбида бора от примесей за относительно короткий промежуток времени.

Идентичность дифрактограмм керамик М5-П, М5-П_{mix}, B_4C -1%НП, B_4C -5%НП и B_4C -10%НП, спеченных при сопоставимых режимах СПС, указывает на то, что удаление примесей обеспечивается как при консолидации в классических цилиндрических пресс-формах, так и в коллекторных пресс-формах для спекания балочек.

Микроструктура образцов керамики из порошковых смесей B_4C с добавками нанодисперсии от 1% до 10% исследовалась с применением травителя Мураками [120] (рис. 3.18).

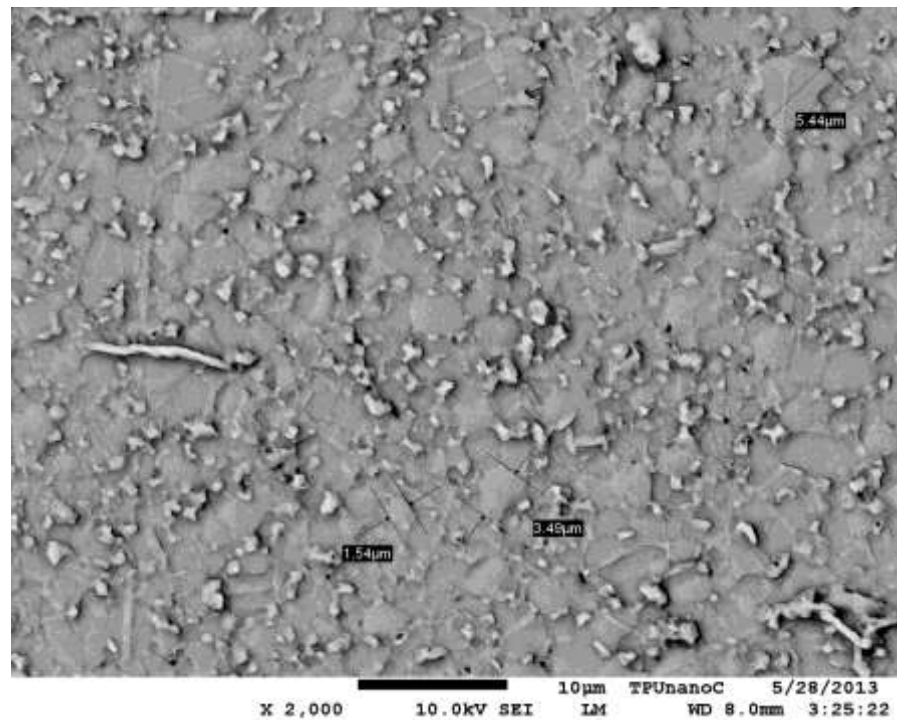


Рисунок 3.18 – Поверхность керамического образца V_4C -10%НП после травления

Анализ СЭМ-изображения микроструктуры керамики из смеси V_4C -5%НП (рис.3.19) с помощью программы ImageJ показал, что размер зёрен находится в диапазоне от 1 мкм до 5 мкм; редко встречаются более крупные зерна. Зёрен размером менее 500 нм не обнаружено. Межзёренные границы практически незаметны на снимке, зёрна находятся в тесном контакте друг с другом. Наблюдается транскристаллитное разрушение керамики. **Зёренную структуру достаточно сложно определить, так как самих зерен практически не видно. Межзеренные границы неразличимы.**

Полученная зеренная микроструктура в образцах керамики V_4C -5%НП позволяет добиваться высоких показателей микротвердости и трещиностойкости (табл. 3.6).

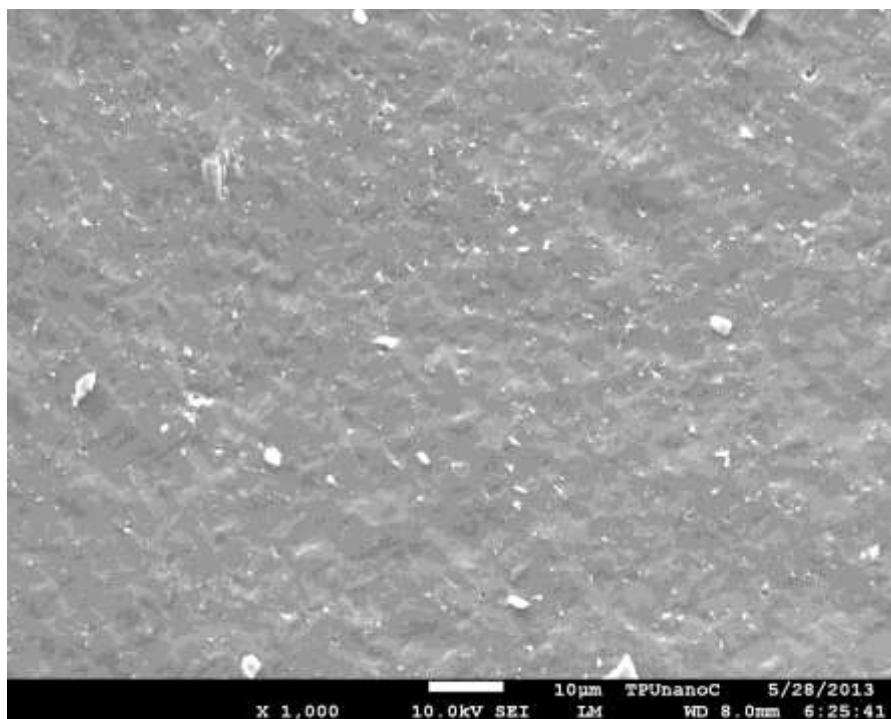


Рисунок 3.19 – Скол керамики из смеси В₄С-5%НП

Сводная таблица 3.6 физико-механических свойств керамических образцов М5-П, М5-П_{mix}, В₄С-1%НП, В₄С-5%НП, В₄С-10%НП позволяет сравнить результаты, описанные в разделах 3.1.1 – 3.1.3, для сопоставимых режимов СПС [121]. Таблица 3.6 – Сводная таблица характеристик керамик на основе карбида бора, изготовленных при идентичных условиях ($t_{cn} = 1950$ °С, $P = 30$ МПа)

Тип порошкового материала	$\rho_{абс}$, г/см ³	$\rho_{отн}$, %	H_v , ГПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}
М5-П	2,48	98,4	17,24	4,22
М5-П _{mix}	2,45	97,1	32,5	4,4
В ₄ С-1%НП	2,50	99,2	36,9	5,12
В₄С-5%НП	2,52	100	38,1	6,0
В ₄ С-10%НП	2,50	99,2	36,5	5,6

Представленные в таблицах 3.5-3.7 результаты показывают, что для относительно «мягкого» режима СПС ($t_{cn} = 1950$ °С при невысоком давлении подпрессовки $P = 30$ МПа) из всех исследованных составов наилучший комплекс физико-механических свойств спеченной керамики В₄С достигается в случае применения смеси микронного порошка В₄С с оптимальным количеством добавки нанодисперсной фракции. Это позволяет рекомендовать исследованный состав В₄С-5%НП как наиболее перспективный для СПС консолидации высококачественной керамики карбида бора.

Результаты, представленные в разделах 3.1.2, 3.1.3, позволяют заключить, что предложенная методика повышения эффективности высокотемпературной консолидации карбида бора путём оптимизации содержания добавок нанопорошка карбида бора к порошку основе является дополнительным механизмом регулирования (помимо управления параметрами СПС процесса и выбора оптимальной схемы прессования) получаемых свойств керамических изделий.

3.1.4 Керамические образцы на основе низкокачественного и отходного сырья ПИХТ

3.1.4.1 Моделирование оптимальной упаковки частиц порошков ПИХТ

С целью оптимизации процесса консолидации порошков ПИХТ проведено моделирование оптимальной упаковки их частиц на основании полученных экспериментальных данных их гранулометрического состава (раздел 2.12). Решалась задача моделирования плотнейшей упаковки частиц полифракционных порошков ПИХТ, когда мелкие фракции частиц эффективно заполняют пространство между крупными частицами.

Для моделирования принималось во внимание, что по данным СЭМ-анализа порошки ПИХТ имеют равноосную форму частиц (рис. 2.28 - 2.31), которую можно формализовать в модели упаковок набором классов сферических частиц соответствующего гранулометрического состава.

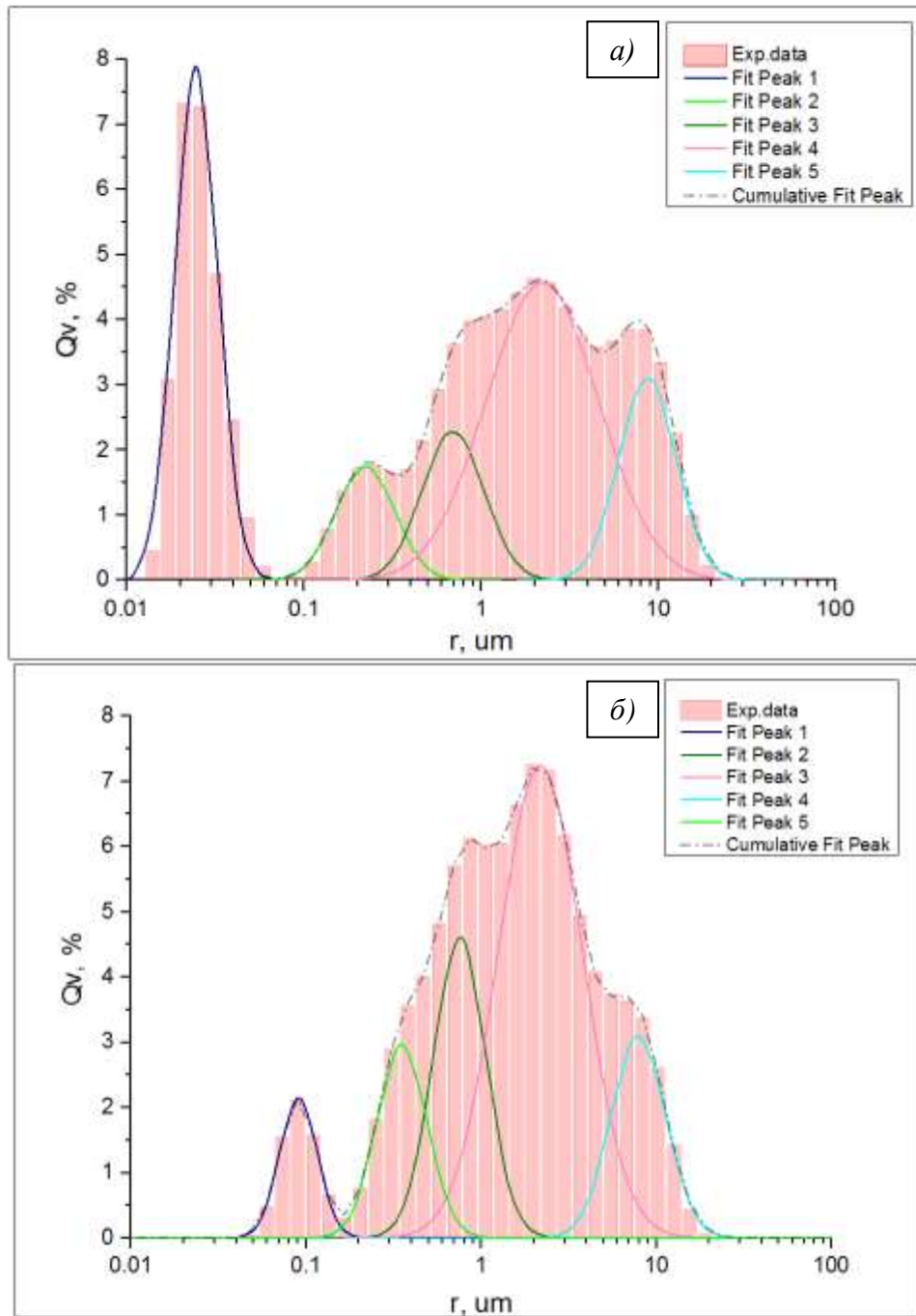
В качестве критерия оценки способности исследуемых порошков создавать плотную упаковку частиц использовались количественные параметры модельных объектов, полученные методом дискретных элементов с использованием программы S3D PorouStructure по алгоритму Ичикавы (центральная упаковка). При построении моделей упаковок строго учитывался мультимодальный характер распределения частиц синтезированных порошков по размерам (рис. 2.28 - 2.31). Для количественного описания экспериментальных данных гранулометрии ис-

пользовали сумму логарифмически нормальных распределений [122] с профилем, описываемым уравнением 3.3.

$$Q_v = \frac{A}{w \cdot r \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{\left[\ln \frac{r}{\langle r \rangle}\right]^2}{2w^2}\right) \quad (3.3)$$

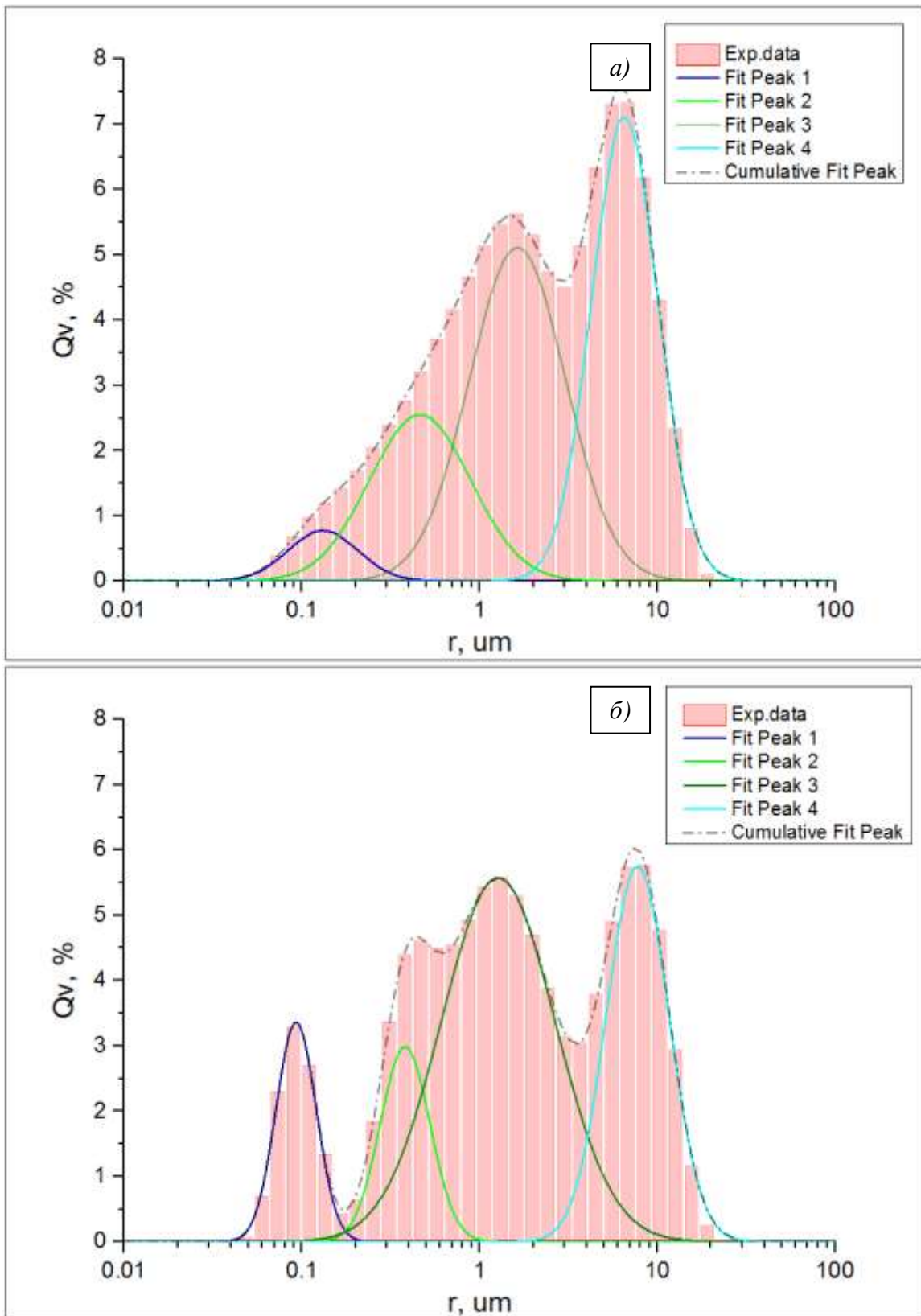
где Q_v – процентное содержание фракции частиц радиуса r , A – амплитудное значение аппроксимируемого класса, w – среднеквадратичное отклонение (СКО) для класса, $\langle r \rangle$ - среднее значение радиуса частиц класса.

Обработка полученных методом лазерной дифракции результатов гранулометрического анализа исследуемых порошков показала, что они состоят из четырёх-пяти классов частиц с логнормальным распределением в достаточно широком диапазоне размеров: от десятков нанометров до десятков микрометров (рис. 2.30 и 2.31). Для всех порошков условно обозначим эти фракции порядковыми номерами классов от 1 до 5 по возрастанию средних размеров частиц. Параметры этой функции распределения составляющих классов исследуемых порошков, найденные методом наименьших квадратов для частиц по их радиусам, представлены в таблице 3.7. Переход от диаметров частиц к их радиусам обусловлен форматом входных параметров используемой дискретно-элементной модели упаковки.



a) – смесь ПИХТ-1(1); *б)* – смесь ПИХТ-2(2).

Рисунок 3.20 – Результаты разложения данных гранулометрического анализа порошковых образцов ПИХТ-1(1) и ПИХТ-2(2) на классы логнормального распределения фракций



a) – смесь ПИХТ-3(3); *б)* – смесь ПИХТ-4(2).

Рисунок 3.21 – Результаты разложения данных гранулометрического анализа порошковых образцов ПИХТ-13(3) и ПИХТ-14(2) на классы логнормального распределения фракций

Таблица 3.7 – Процентное содержание, параметры функций логнормального распределения классов частиц по размерам и характеристики их результирующих упаковок для синтезированных порошков

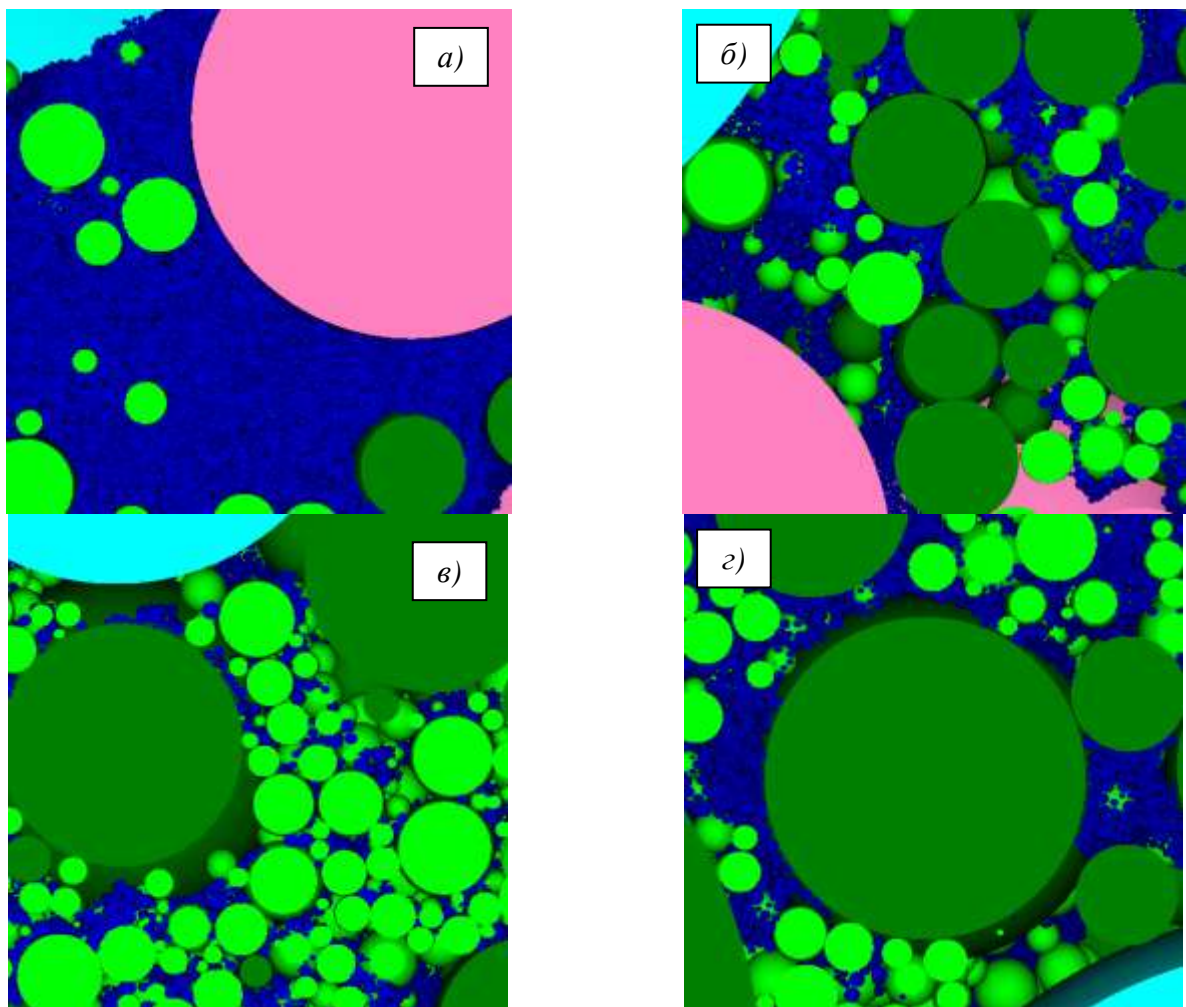
Параметр	Порошок	Класс 1	Класс 2	Класс 3	Класс 4	Класс 5	смесь
Содержание фракции C	ПИХТ-1(1)	26,4%	7,8%	10,9%	40,9%	13,9%	100%
	ПИХТ-2(2)	6,5%	11,8%	19,4%	48,8%	13,5%	100%
	ПИХТ-3(3)	4,9%	16,8%	41,7%	0	36,6%	100%
	ПИХТ-4(2)	10,6%	11,6%	49,7%	0	28,2%	100%
Средний радиус частиц $\langle r \rangle$, мкм	ПИХТ-1(1)	0,027	0,258	0,816	3,769	9,985	0,539
	ПИХТ-2(2)	0,096	0,394	0,852	2,969	9,008	1,246
	ПИХТ-3(3)	0,169	0,621	2,403	-	7,902	1,704
	ПИХТ-4(2)	0,099	0,422	2,188	-	9,115	1,251
СКО w	ПИХТ-1(1)	0,2833	0,3894	0,4048	0,7295	0,3764	-
	ПИХТ-2(2)	0,2488	0,3332	0,3512	0,5575	0,3332	-
	ПИХТ-3(3)	0,4664	0,5989	0,6487	0,0000	0,4300	-
	ПИХТ-4(2)	0,2600	0,3215	0,7373	0,0000	0,4061	-
Среднее координационное число N_c	ПИХТ-1(1)	6,0	244,1	4659,7	88554,5	541091,1	6,2
	ПИХТ-2(2)	5,0	25,6	86,3	2174,7	459,0	6,1
	ПИХТ-3(3)	4,7	20,5	234,8	-	1337,0	6,2
	ПИХТ-4(2)	5,3	34,7	1231,0	-	95,3	6,2
Относительная плотность упаковки	ПИХТ-1(1)	0,138	0,081	0,108	0,529	0,045	0,901
	ПИХТ-2(2)	0,054	0,098	0,141	0,488	0,000	0,779
	ПИХТ-3(3)	0,052	0,253	0,381	-	0,066	0,752
	ПИХТ-4(2)	0,123	0,137	0,520	-	0,000	0,780

Примечание. Цвета классов соответствуют цветам на приведённых ниже графиках и изображениях моделей упаковок.

У порошка ПИХТ-1(1) (рис. 3.20 а) субмикронная и нанодисперсия имеют заметно большее содержание и смещены в область меньших размеров частиц. Характер и диапазоны распределений остальных классов более крупных (микронных) фракций образца ПИХТ-2(2) достаточно близок к образцу ПИХТ-1(1) и существенно перекрываются, образуя близкое к равномерному распределение в диапазоне от 0,2 до 20 мкм. Относительно высокое содержание (от 6 до 20%) отдельных субмикронных фракций в образцах ПИХТ-1(1), ПИХТ-2(2) и ПИХТ-4(2) (рис. 3.20, 3.21), а также наличие близкого к равномерному распределения крупных частиц в пределах двух порядков величины, может оказать положительное влияние на процессы их упаковки и консолидации. При этом мелкая фракция (класс 1) не только выступает в роли наполнителя свободного пространства между частицами крупных фракций, но также образует буферный активный слой на

границах между крупными частицами, который облегчает их взаимное перемещение (имитацию пластической деформации порошкового тела) под действием давления подпрессовки и обеспечивает активацию процессов высокотемпературного спекания за счёт известных эффектов наноразмерного состояния.

Модели упаковок, построенные методом дискретных элементов с использованием полученных параметров функций распределения, состояли из представительных наборов частиц в количестве от 600000 до 2000000. Изображения типичных сечений упаковок, каждый класс частиц которых обозначен своим цветом, представлены на рисунке 3.22.



a) – смесь ПИХТ-1(1); *б)* – смесь ПИХТ-2(2); *в)* – смесь ПИХТ-3(3); *з)* – смесь ПИХТ-4(2).

Рисунок 3.22 – Фрагменты сечений упаковок частиц различных классов исследуемых порошковых смесей ПИХТ, полученных методом дискретно-элементного моделирования по данным их гранулометрического анализа

Сравнительный анализ полученных результатов (численных параметров упаковок, см. таблицу 3.8) позволяет сделать ряд выводов по оптимизации гранулометрического состава порошков карбида бора, изготовленных из низкокачественного и отходного сырья разрабатываемыми методами, с целью получения качественных консолидированных изделий. Наглядное представление о влиянии грансостава и параметров классов частиц порошков на характеристики их упаковки даёт накопительный график вкладов этих классов в уплотнение, представленный на рисунке 3.23. В частности, самую плотную (при прочих равных условиях модели) упаковку создаёт образец ПИХТ-1(1), в котором нанодробная фракция (класс 1) наиболее эффективно заполняет пространство между крупными частицами широкого и непрерывного фракционного состава.

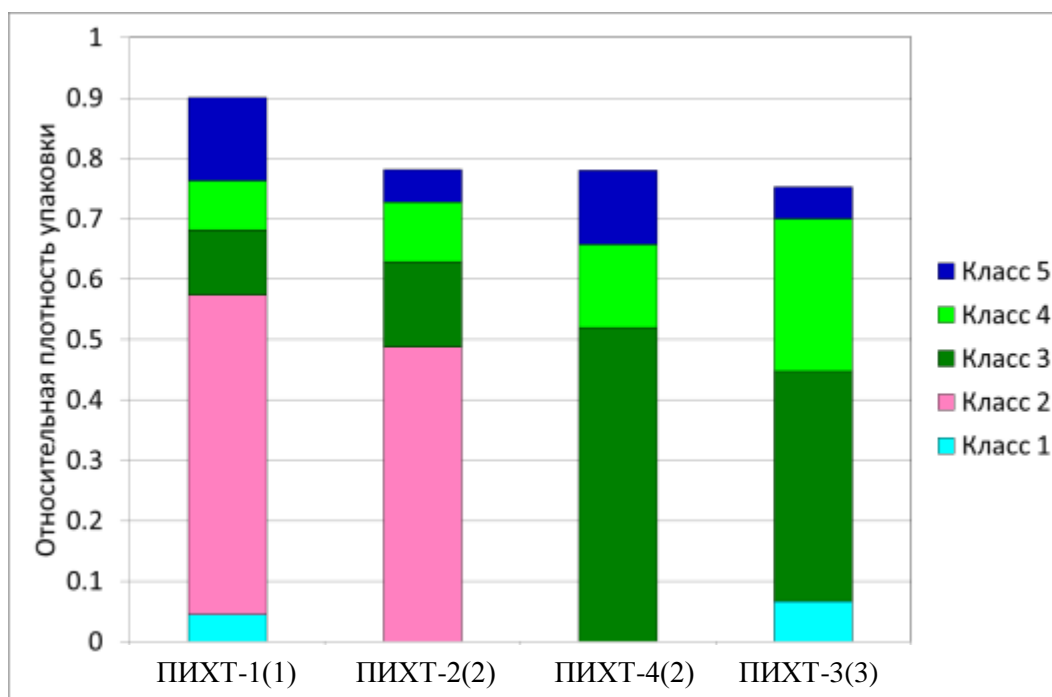


Рисунок 3.23 Накопительный график плотности упаковки классов частиц различных порошков ПИХТ

Полученные результаты моделирования позволяют сделать ряд выводов по оптимизационным исследованиям.

1. Основной вклад в плотность упаковки вносят классы частиц с наибольшим содержанием. При этом класс 5 с максимальным размером частиц оказывает минимальное влияние на прирост плотности, а для образцов ПИХТ-2(2) и ПИХТ-4(2) он оказался пренебрежимо малым.

2. Вклад наиболее тонкой фракции частиц (класса 1) в уплотнение всего порошка существенно зависит от разницы её среднего размера и размера следующего класса 2: чем больше эта разница, тем более эффективно нано- и субмикронные частицы класса 1 заполняют пространство между частицами крупных фракций.

3. Прерывание сплошного распределения частиц крупных фракций (в частности, отсутствие класса 4 в образцах ПИХТ-3(3) и ПИХТ-4(2)) отрицательно сказывается на плотности упаковки, что не всегда может быть скомпенсировано наличием отдельно стоящего класса тонкодисперсной фракции. Кроме того, прослеживается некоторый тренд к прямо пропорциональной зависимости вклада каждого класса в уплотнение от его процентного содержания в упаковке (рис. 3.24).

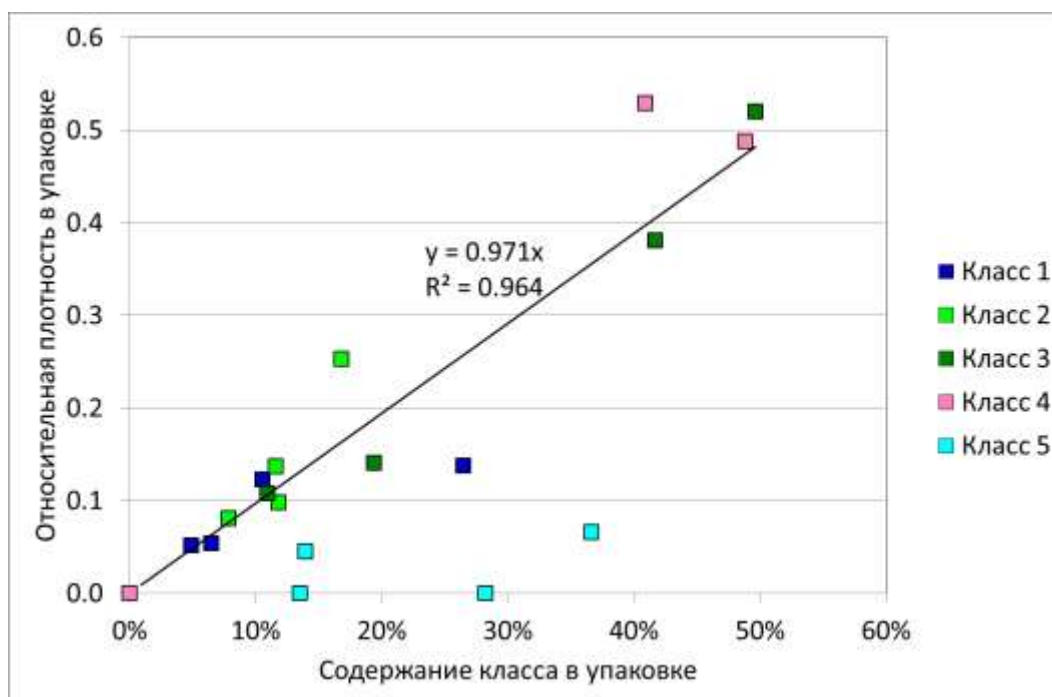


Рисунок 3.24 – Корреляция между относительной плотностью класса и его содержанием в модельной упаковке

Существенное отклонение от такой зависимости наблюдается только для класса крупных частиц (класс 5), что можно объяснить их относительно малым числом в модельных упаковках (до ста штук, против полутора миллионов частиц остальных классов). Отмеченная особенность, однако, может быть использована

для предварительной оценки вкладов частиц различных фракций в плотность консолидируемых порошков.

3.1.4.2 Спарк-плазменное спекание порошков ПИХТ-1(1), ПИХТ-2(2), ПИХТ-3(3), ПИХТ-4(2)

Из порошков ПИХТ-1(1), ПИХТ-2(2), ПИХТ-3(3), ПИХТ-4(2) получены образцы керамики V_4C при следующих режимах СПС: температура спекания 1850 °С, 1950 °С, 2050 °С; давление подпрессовки 17 МПа и 30 МПа. Значения плотности керамики в зависимости от условий спекания представлены на рисунке 3.25.

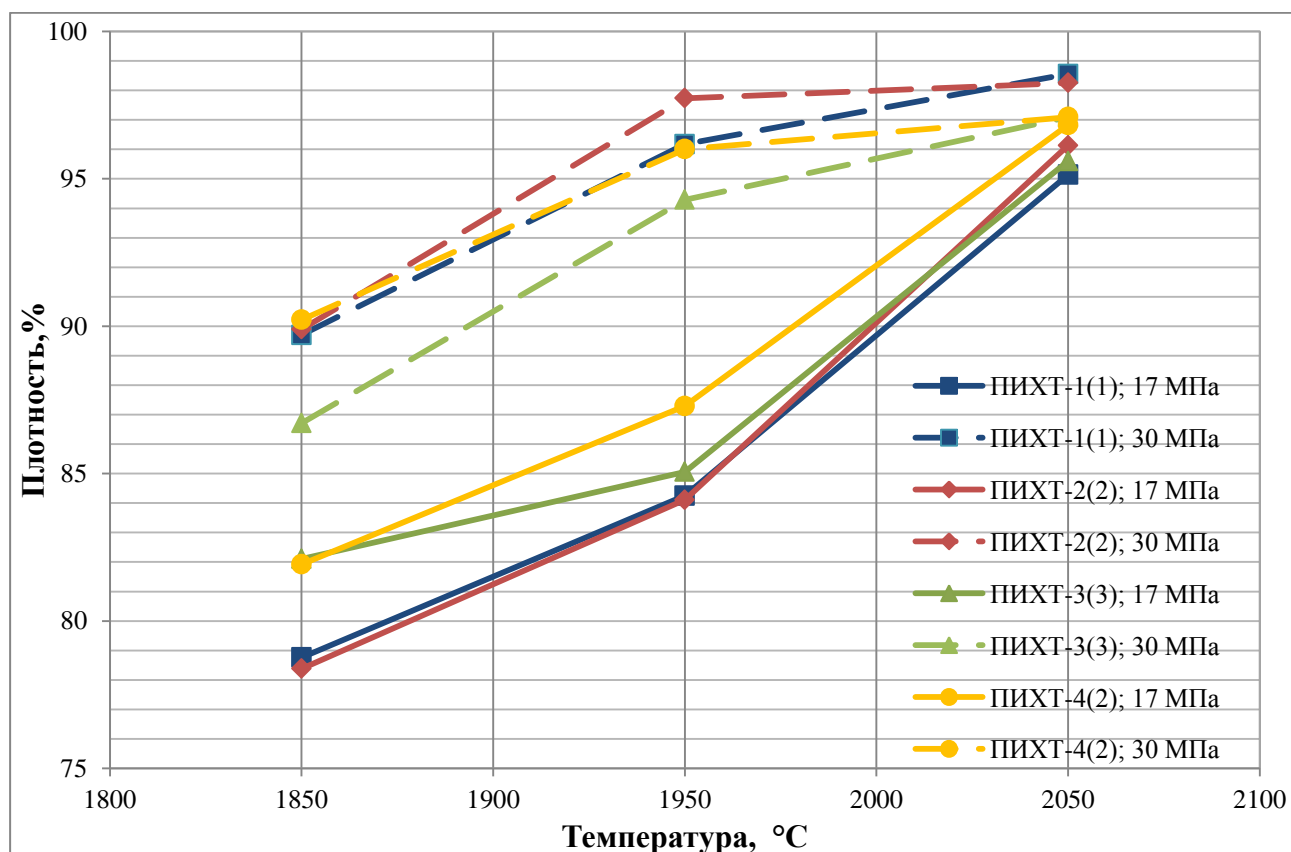


Рисунок 3.25 – Плотность керамики V_4C из порошков производства ПИХТ

Наибольшая плотность ожидаемо достигнута для образцов, спекавшихся при наибольшей температуре СПС – 2050 °С. Однако для образцов, спекавшихся при большем давлении подпрессовки ($P = 30$ МПа – пунктирные кривые) уже при 1950 °С достигались достаточно высокие плотности (более 94%), тогда как образцы тех же составов, но спекавшиеся под давлением $P = 17$ МПа (сплошные кривые)

вые), при 1950 °С спекались лишь до плотностей менее 87%. Это указывает на существенное сопротивление высокотемпературной ползучести консолидируемых порошков производства ООО «ПИХТ». Установлено, что увеличение давления прессования на 13 МПа приводит к увеличению плотности на 5–12% при температурах спекания 1900, 1950 °С и не более 3% при температуре 2050 °С.

Данные РФА для всех образцов ПИХТ, спеченных при 2050 °С, показали отсутствие заметного содержания примесей: содержание В₄С составляло 99,8% (рис. 3.26).

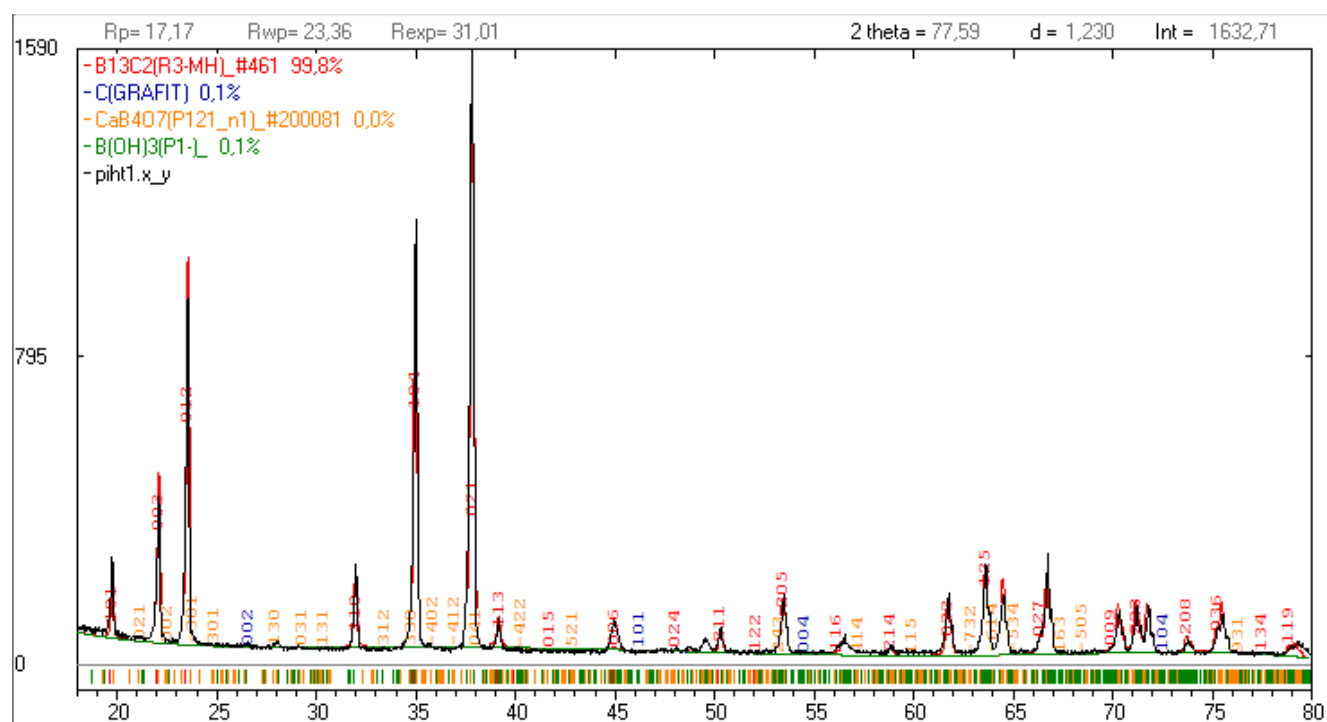


Рисунок 3.26 – Результаты РФА керамики В₄С, спеченной при 2050°С из порошков ПИХТ

Исследования порошков производства ООО «ПИХТ» и спеченных из них методом СПС образцов керамики проведено в рамках продолжающегося проекта RFMEFI57514X0003 федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы». Полученные результаты и представленная методика (раздел 3.1.4.1) позволяют проводить оптимизацию режимов СПС, а

определение физико-механических свойств керамики из порошков ПИХТ является предметом последующих этапов проекта.

Анализ сводных данных фазового состава порошковых материалов и спеченных образцов керамики (см. таблицу 3.8) позволяет сделать вывод, что высокотемпературный процесс СПС-консолидации в вакууме позволяет удалить примеси, имевшиеся в исходных порошках за счет их сублимации, испарения, химических реакций. Содержание в спеченных керамических образцах основного вещества (карбида бора) составляет более 99%.

Таблица 3.8 – Фазовый состав порошковых материалов и керамики на их основе

	М5-П	М5- П _{mix}	В ₄ С- 1%Н П	В ₄ С- 5%Н П	В ₄ С- 10%Н П	ПИХ Т-1(1)	ПИХ Т-2(2)	ПИХ Т-3(3)	ПИХ Т-4(2)
Содержание В ₄ С, мас.%	84,9 / 98,2	92,3 / 99,6	82,0 / 99,9	82,6 / 99,8	82,2 / 99,1	97,3 / 99,8	99,8 / 99,8	97,8 / 99,9	98,9 / 99,9
Содержание С, мас.%	11,0 / 1,8	5,7 / 0,4	4,9 / 0	5,0 / 0,2	5,0 / 0,2	- / -	- / -	- / -	- / -
Содержание СаВ ₄ О ₇ , мас.%	4,1 / 0	2,1 / 0	5,1 / 0	4,5 / 0	5,0 / 0,2	- / -	- / -	- / -	- / -
Содержание Н ₃ ВО ₃ , мас.%	- / -	- / -	7,9 / 0,1	8,0 / 0	7,9 / 0,5	2,7 / 0,2	0,2 / 0,2	2,8 / 0,1	1,1 / 0,1

Примечание – данные для порошка / данные для керамики.

3.1.5 Композиционная металлокерамика АМг-В₄С-W

Опробованная в предыдущем разделе методика моделирования упаковки частиц полифракционной смеси карбида бора позволяет провести аналогичные модельные исследования для смесей порошка карбида бора с порошками других материалов. Как отмечено в разделе 2.13, для изготовления радиационно-защитного композита применялись порошок алюмо-магниевый сплав АМг6 в качестве несущего механическую нагрузку материала матрицы, ультрадисперсный порошок карбида бора, производства ОКБ БОР - в качестве нейтронозащитного компонента, и нанопорошок вольфрама в качестве компонента для поглощения гамма- и рентгеновского излучения.

3.1.5.1 Оптимизация упаковки компонентов смеси порошков композита

Близкая к сферической и равноосная форма частиц компонентов композита (рисунки 2.33; 2.36; 2.39) позволяет построить модель упаковки их смеси и оптимизировать соотношение компонентов смеси в модельных экспериментах по величинам среднего числа межчастичных контактов (координационное число N_c) и по плотности упаковки. Для этого распределения частиц по размерам, полученные по данным лазерной дифракции (рисунки 2.35; 2.38; 2.41), аппроксимировали соответствующими функциями и определяли их параметры. Полученные параметры использовали для задания соответствующих классов частиц дискретно-элементных моделей с различным их содержанием, построенных в среде программы S3D PorouStructure по алгоритму Ичикавы (центральная упаковка). Суммарное количество частиц представительного набора в таких моделях центральных упаковок (рис. 3.27) составляло от 20000 до 72000.

Статистический анализ полученных упаковок по критерию максимальной плотности и обеспечения непрерывного контакта частиц алюминиевой матрицы показал следующее. Минимальным по содержанию для образования непрерывной матрицы алюминиевого сплава при оптимальном для плотного заполнения диспергированными частицами карбида бора и вольфрама соотношением компонентов является состав $65\%AMg_6+15\%B_4C+20\%W$ (рис. 3.27 а, б). Для такой смеси при первичной упаковке (без деформации) среднее число контактов с частицами сплава, приходящееся на одну частицу сплава (парциальное координационное число), лежит в диапазоне минимально допустимых значений ($1 < N_c < 2$), а свободное пространство между ними может быть заполнено оптимальной по содержанию смесью вольфрама и карбида бора с заданным гранулометрическим составом. Однако соотношение компонентов смеси, оптимальное по критерию максимума плотности упаковки всех частиц, имеет другой состав: $74\%AMg_6+6\%B_4C+20\%W$ (рис. 3.27 в, г). Для частиц его матричного сплава парциальное координационное число лежит в диапазоне от 3 (в свободно насыпанном состоянии) до 4 (после деформации частиц пластичных материалов), а парциаль-

ная плотность упаковки его частиц составляет от 43% (рис. 3.27 в) до 67% (рис. 3.27 г), соответственно.

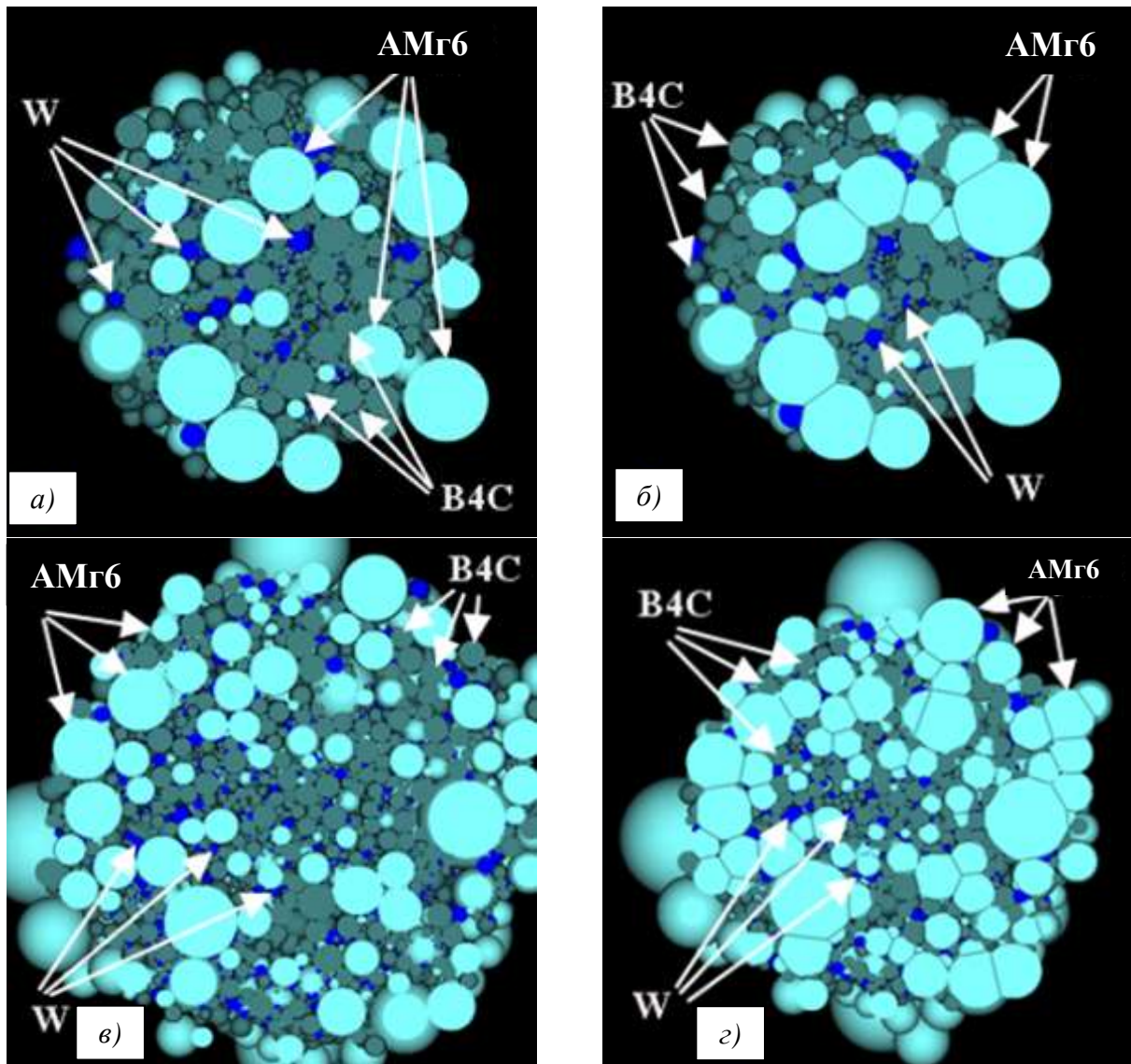


Рисунок 3.27 – Модели упаковки частиц компонентов смеси композита с минимально допустимым (а, б) и оптимальным по критерию плотности содержанием матричного сплава и дисперсных наполнителей (в, г) в состоянии свободной укладки (а, в) и после деформации частиц пластичных материалов (б, г): частицы АМг6 – белые; В₄С – серые; W – синие

Количественные результаты моделирования двух смесей (65%АМг6+15%В₄С+20%W) и (74%АМг6+6%В₄С+20%W) представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Параметры деформированных упаковок частиц композита

Параметры композита с составом компонентов, оптимальным по плотности упаковки частиц наполнителя, с минимально допустимым содержанием матричного сплава (после деформации на 25%)					
Компонент (теор. плотность, г/см ³)	Содержание, %		Парциальная плотность упа- ковки частиц компонента	Среднее коорди- национное число для частиц ком- понента	Парциальное ко- ординационное число частиц компонента
	масс.	объёмн.			
АМг6 (2,6)	65	77,9	0,276	95,04	1,78
В ₄ С (2,52)	15	18,8	0,498	6,23	4,42
W (19,25)	20	3,3	0,057	5,17	0,83
Смесь (3,13)	100		0,782	6,49	6,49

Параметры композита с составом компонентов, близким к оптимальному по плотности упаковки всех компонентов (после деформации на 25%)					
Компонент (теор. плотность, г/см ³)	Содержание, %		Парциальная плотность упа- ковки частиц компонента	Среднее коорди- национное число для частиц ком- понента	Парциальное ко- ординационное число частиц компонента
	масс.	объёмн.			
АМг6 (2,6)	74	89,2	0,670	124,70	4,29
В ₄ С (2,52)	6	7,5	0,254	6,34	3,28
W (19,25)	20	3,3	0,052	5,23	1,54
Смесь (3,14)	100		0,890	7,23	7,23

Из таблицы 3.9 следует, что увеличение парциального координационного числа с 1,78 до 4,29 в непрерывной матрице АМг6 достигается при увеличении содержания порошка сплава на 9 мас.% (с 65% до 74%). В этом случае прочность композита может быть повышена не менее чем в 2,5 раза, полагая, что материал матрицы является единственным компонентом консолидированной смеси, способным нести механические нагрузки, а прочность пористого материала прямо пропорциональна его плотности. Повышения прочности такого композита возможно также при использовании более высокодисперсного порошка карбида бора, частицы которого будут эффективно заполнить пространство между плотно упакованными частицами матричного сплава.

3.1.5.2 Исследование процессов консолидации композитного материала

Анализ моделей упаковок (рис. 3.27, табл. 3.9) указывает на то, что композит такого состава не может быть консолидирован свободным спеканием. Без приложения давления и в отсутствии жидкой фазы в этом композите не образуется матрица АМг6 с непрерывной сеткой контактов этих частиц, а частица наполнителя препятствуют их сближению. После упаковки спрессованных частиц компонентов смеси дальнейшая консолидация с уменьшением свободной поверхности при температурах меньше температуры плавления сплава АМг6 ($T_{пл} = 600\text{ °C}$) лимитирована наличием в межчастичном пространстве матрицы плотно упакованных частиц карбида бора и вольфрама, для спекания которых требуются значительно более высокие температуры. Уплотнение композита при температурах около 600 °C возможно только за счёт пластической деформации и принудительного течения матричного материала (интрузии) в поровое пространство дисперсного наполнителя, вплоть до заполнения им всех пор.

Поэтому прессование является основным процессом эффективной консолидации исследуемого композита, а температурное воздействие следует рассматривать в качестве дополнительного фактора влияния на реологические характеристики матричного материала, снижающего предел его текучести. Диффузионные механизмы, традиционно рассматриваемые при консолидации таких композитов, играют малую роль.

Таким образом, исследование процессов консолидации алюмоматричного композита с дисперсным наполнителем из частиц карбида бора и вольфрама сводится к изучению зависимости его плотности от давления подпрессовки при различном реологическом состоянии материала матрицы.

По тем же причинам можно предположить, что материал со структурой исследуемого композита в меньшей степени проявляет свойства температурной ползучести, чем однородные пористые материалы. Степень деформации такого композита, которая проявляется при определенных значениях давления и температуры, не будет существенно повышаться в стационарных условиях, а дальней-

шее уплотнение может продолжиться только при повышении одного из этих факторов воздействия.

Указанные особенности подтверждает анализ микроструктуры композита, спечённого методом СПС (рис. 3.28). Наблюдаются, в основном, обособленные зёрна матричного сплава АМг, их взаимное спекание друг с другом ограничено скоплениями тугоплавких частиц дисперсного наполнителя, интрузия которого в межчастичные поры алюмомагниевого матрицы может проходить только под воздействием давления и при условии существенного снижения предела текучести матрицы под действием температуры.

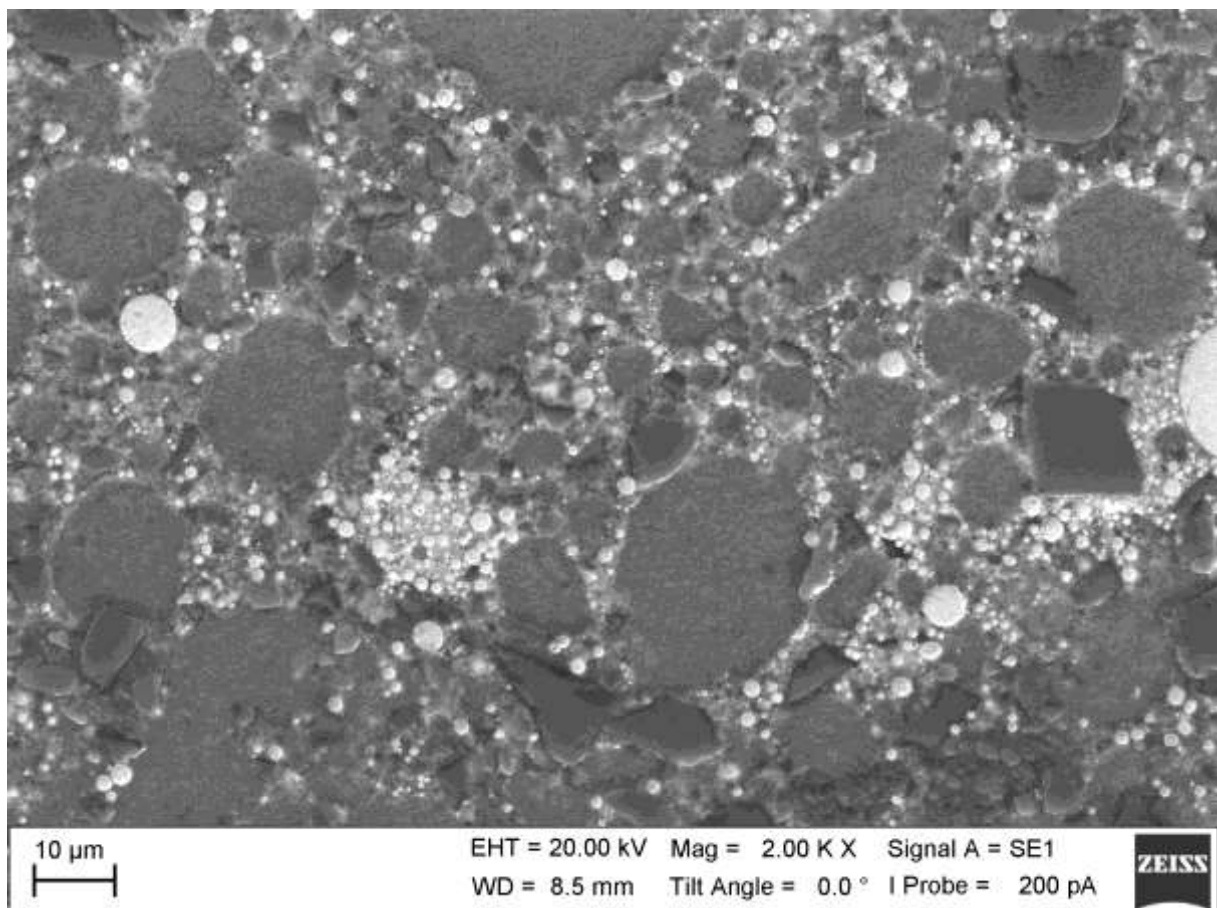


Рисунок 3.28 – СЭМ-изображение микроструктуры композитного материала после СПС-процесса при температуре 490 °С под давлением 39 МПа

Прямая экспериментальная оптимизация процесса СПС для исследуемого трехкомпонентного композита является трудоёмкой. Однако определение оптимального сочетания технологических режимов СПС, их изменений во времени и влияния таких режимов на плотность (пористость) композита возможно с использованием численного моделирования на основе существующих теорий спекания,

описывающих высокотемпературную ползучесть под внешним давлением. Наиболее приемлемой для решения такой задачи является модель, представленная в [123] (далее – «Модель 1»). Согласно модели, скорость изменения пористости порошкового тела во времени ($d\theta/dt$) при его высокотемпературной консолидации зависит от его текущего состояния (пористости θ), температуры $T = t_{cn}$, давления подпрессовки σ_z и ряда условно постоянных констант, определяющих предел текучести материала при заданной температуре A_m [МПа/К^m], удельную теплоту качественного перехода материала в текучее состояние Q (энергия активации ползучести [кДж/моль]) и безразмерный показатель скорости деформации m . Такая модель описывается уравнением 3.4:

$$\frac{d\theta}{dt} = - \left(\frac{\sigma_z}{A_m \cdot T^m \cdot \exp\left(\frac{m \cdot Q}{R \cdot T}\right)} \right)^{\frac{1}{m}} \cdot \left(\frac{3\theta}{2}\right)^{\frac{m+1}{2m}} \cdot (1-\theta)^{\frac{m-3}{2m}} \quad (3.4)$$

Эмпирические константы определялись методом наименьших квадратов на основе численной конечно-разностной обработки полученных экспериментальных данных с использованием представленного уравнения модели.

Экспериментально высокотемпературную консолидацию композита проводили методом СПС. Для верификации результатов моделирования консолидации исследуемого композита в процессе СПС регистрировались изменения во времени текущих значений основных параметров спекаемых образцов: температура, давление подпрессовки, усадка по высоте.

Результаты такой конечно-разностной обработки позволяют с достаточной достоверностью описать изменение уплотнения порошкового материала в процессе SPS при малых скоростях изменений параметров спекания. На рисунке 3.29 представлена диаграмма изменения пористости исследуемого композитного материала при монотонном изменении температуры СПС-процесса и при постоянном давлении подпрессовки. Экспериментальные данные представлены с учетом компенсации изменений объёма образцов, обусловленных температурным расширением и упругой деформацией прессуемого порошка и пресс-формы.

Примененная модель (кривая «Модель 1») обеспечивает минимальное (до 1,5%) отклонение расчётной пористости образца от экспериментальных значений в пределах изменения пористости от 27,6% до 0. Указанное отклонение (перегиб на экспериментальной кривой пористости в области 5000 с, рис.3.29) может быть связано с локальным плавлением. Однако немонотонные изменения условий уплотнения материала (температуры, давления) в рамках Модели 1 можно учесть только разбиением экспериментальной кривой уплотнения на участки, на каждом из которых действуют свои эмпирические параметры уравнения модели.

На рисунке 3.30 представлены результаты эксперимента со ступенчатым изменением параметров СПС: температуры (100 °С, 350 °С, 400 °С), давления подпрессовки (17 МПа, 24 МПа, 29 МПа, 39 МПа). Полученная в эксперименте немонотонная кривая пористости описывается Моделью 1 с существенной погрешностью. Причина заключается в том, что исследуемый композиционный материал в слабой степени проявляет свойства ползучести под давлением в диапазонах температур до 500 °С, демонстрируя принцип «предельного напряженного состояния», характерный для порошковых материалов при обычном статическом прессовании. В этом случае пористость материала быстро меняется при изменении давления или температуры, но слабо зависит от времени при неизменных параметрах спекания, так как дальнейшее снижение сопротивления деформированию возможно только вследствие увеличения давления или изменения реологических характеристик материала при повышении температуры.

В данном эксперименте пористость, достигнутая при максимальных параметрах СПС, осталась достаточно высокой (21% - экспериментальная кривая пористости в диапазоне более 2000 с, рис.3.30). Пористость не может быть снижена по описанным выше причинам, однако Модель 1 подразумевает дальнейшую ползучесть материала, если беспористое состояние ещё не достигнуто, а воздействие температуры и давления продолжается. **Таким образом, Модель 1 адекватно описывает СПС-процесс консолидации композитного материала до беспористого состояния при монотонно изменяемых параметрах воздействия.**

Другим вариантом описания консолидации исследуемого композита является использование известного безразмерного логарифмического уравнения пресования [124; 125]. Допуская [123], что минимальное сопротивление деформации может быть достигнуто при некоторой температуре свободного течения материала T_{nl} , это уравнение следует дополнить аналогичной по форме зависимостью от величины текущей относительной температуры (T / T_{nl}) с постоянным коэффициентом n , характеризующим скорость изменения плотности с ростом температуры:

$$\rho = b \cdot \ln \left(\frac{P}{P_{кр}} + \left(\frac{T}{T_{пл}} \right)^n \right) + 1 \quad (3.5)$$

или для пористости θ :

$$\theta = -b \cdot \ln \left(\frac{P}{P_{кр}} + \left(\frac{T}{T_{пл}} \right)^n \right) \quad (3.6)$$

Описание процесса консолидации композита уравнением 3.6 (далее «Модель 2») удовлетворительно согласуется с экспериментом при СПС-консолидации с монотонным изменением температуры, при постоянном давлении подпрессовки (рис. 3.30). Очевидно, Модель 2 не способна описать текучесть материала, находящегося при постоянном механическом напряжении при постоянной температуре, и не даёт адекватного результата для процессов охлаждения и снятия нагрузки. **Однако в области повышения нагрузки и температуры Модель 2 хорошо описывает кривую изменения пористости даже при немонотонном ступенчатом изменении этих параметров воздействия (рис. 3.30).**

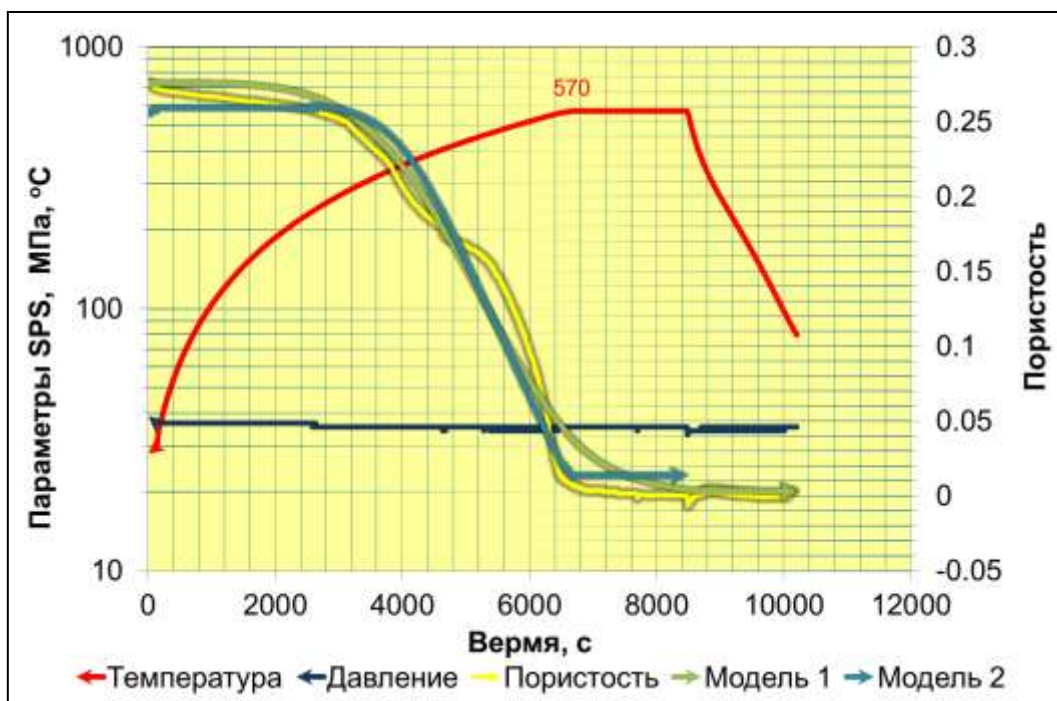


Рисунок 3.29 – Экспериментальное и модельное описание хода кривой изменения пористости композита (65%АМг6+15%В₄С+20%W) при монотонном изменении температуры СПС-процесса и постоянной величине давления подпрессовки



Рисунок 3.30 – Экспериментальное и модельное описание хода кривой изменения пористости композита (65%АМг6+15%В₄С+20%W) с немонотонным изменением режимов СПС

Представленные на рис. 3.30 результаты Модели 2 получены с применением коэффициента интенсивности уплотнения ($b = 0,0743$) и критического давления прессования ($P_{кр} = 437$ МПа), которые были определены в экспериментах по построению кривых уплотнения смеси порошков композита (рис. 3.31) по методике [124].

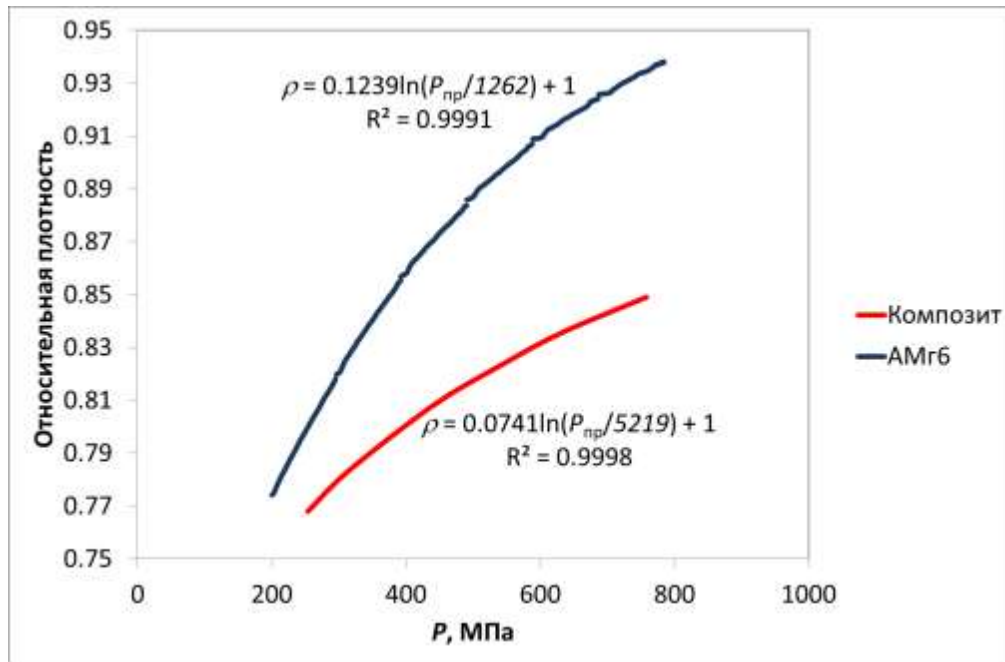


Рисунок 3.31 - Кривые уплотнения порошков АМг6 и композитного состава (65%АМг6+15%B₄C+20%W) одноосным статическим прессованием

Для уравнения 3.5 эмпирически (методом наименьших квадратов) были определены скорости уплотнения с ростом температуры ($n = 2,7225$) и температура свободного течения материала ($T_m = 2070$ °С).

Описание эксперимента Моделью 2, представленное на рис. 3.30, показывает, что она адекватно описывает уплотнение исследуемого композита при СПС-процессе.

В результате анализа данных моделирования и экспериментальной верификации композит (65%АМг6+15%B₄C+20%W) был спечен до 100% плотности при режимах СПС $t_{cn} = 490$ °С, $\tau = 10$ мин., $P = 39$ МПа (табл.3.10).

Таблица 3.10 - Упруго-пластические свойства композита (65%АМг6+15%B₄C+20%W), спеченного методом СПС

$t_{cn}, ^\circ\text{C}$	τ , мин.	ρ , %	E_{it} , Н/мм ²	C_{it} , %	n_{it} , %	H_V , ГПа
440	5	92,9	78680	1,67	17,1	2,80
490	5	97,0	78960	1,12	13,9	2,88
440	10	90,1	56295	1,53	14,8	1,49
490	10	100	98620	1,45	22,4	4,20

Примечание: ρ – относительная плотность; E_{it} – модуль упругости при индентировании; C_{it} – степень ползучести материала при постоянной нагрузке на индентор; n_{it} – относительная доля упругой деформации материала при индентировании; H_V – микротвердость по Виккерсу.

Исследование характеристики прессуемости полученных составов алюмоматричного композита, происходило при одноосном холодном прессовании, в том числе, при мощном ультразвуковом воздействии на порошковый материал [109].

Состав 65%АМг6+15%B₄C+20%W: плотность после прессования давлением 800 МПа – 91,4%; плотность после спекания 590 °С (в течении 2 часов) – 93,3%.

Состав 74%АМг6+6%B₄C+20%W: плотность после прессования давлением 800 МПа – 92,6%; плотность после спекания 590 °С (в течении 2 часов) – 93,4%.

Таким образом, в результате моделирования и экспериментальной верификации процесса СПС-консолидации исследуемого композита (65%АМг6+15%B₄C+20%W) получены следующие выводы.

1) Для приготовления смеси компонентов композита с максимальным заполнением целесообразно использовать дискретно-элементное моделирование на основе параметров функции распределения частиц реальных порошков.

2) Оптимальным соотношением компонентов является состав (74%АМг6+ 6%B₄C+20%W), который имеет максимально плотную упаковку частиц всех компонентов и после деформации на 25% образует связную матрицу из АМг6 со средним координационным числом прочных контактов более 4 и плотностью каркаса матрицы 0,67. Достигнутая плотность такого

композита после обычного статического прессования при комнатной температуре под давлением 750 МПа составила 91,6%.

3) Свободное спекание не приводит к консолидации исследуемого композита. СПС консолидация композита при $t_{cn} = 490$ °С, $\tau = 10$ мин., $P = 39$ МПа обеспечивает 100% плотности.

4) Поведение порошкового материала композита при спекании в основном определяется текучестью при повышении давления, обусловленной его реологическими характеристиками при температуре спекания.

5) Модель степенной ползучести (формула 3.4) хорошо описывает процессы СПС-консолидации композита до беспористого состояния при монотонно изменяемых режимах СПС.

6) Для моделирования уплотнения с относительно быстрыми и немотонными изменениями режимов СПС целесообразно использовать логарифмическое уравнение прессования, дополненное компонентой деформации при изменении температуры (формула 3.5).

Моделирование состава, а в ряде случаев, и оптимизация консолидируемой порошковой смеси применительно к процессам СПС позволяет прогнозировать получение материала с сочетанием повышенных свойств плотности, микротвёрдости, ударной вязкости и других служебных характеристик.

Выбор адекватного аппарата аналитического описания процесса высокотемпературного уплотнения с привлечением непротиворечивых и обоснованных теорий прессования позволяет с высокой достоверностью проводить исследование влияния режимов СПС консолидации. Однако, в тоже время, стоит учитывать теоретические особенности используемых моделей и их применимость для каждого конкретного случая.

3.2 Механизмы релаксации остаточных напряжения в керамике В₄С, изготовленной методом СПС

Качественный и количественный анализ зон локальных деформаций является комплексной проблемой механики деформируемого тела. Изучение разнооб-

разных аспектов деформирования и разрушения поверхности образца при действии сосредоточенных нагрузок представляет интерес для керамических изделий, используемых в бронезащитных элементах, в частности, изделий из поликристаллического карбида бора.

Использование метода индентирования совместно с методами сканирующей микроскопии и интерферометрии позволяет оценить характер разрушенной области, величину трещин и глубину области разрушений. Поскольку процессы поверхностного разрушения при статическом нагружении позволяют предсказать поведение материала при контактных ударах, то использованные методы индентирования можно применять для сравнительного анализа и оптимизации режимов изготовления бронекерамики на основе B_4C .

Микровдавливание высокотвердых материалов алмазным наконечником (типа пирамидки Виккерса) сопровождается хрупким разрушением отдельных микрообъемов (появлением зон хрупкой деформации в виде трещин, сколов, отслоений) вокруг отпечатка. Размеры таких зон повреждаемости D определяются прочностными и пластическими свойствами материала, а также нагрузкой на индентор $P_{инд}$. В связи с этим процесс микровдавливания нельзя ограничивать лишь изучением зависимости размеров отпечатка от величины нагрузки на индентор; необходимо исследовать развитие процесса хрупкого разрушения в районе отпечатка, характеризуемого размерами D с увеличением нагрузки на индентор $P_{инд} = f(D)$ [126].

При определении твердости и трещиностойкости методом индентирования на поверхности образцов керамических материалов остается отпечаток, соответствующий форме индентора. Под его воздействием на поверхности и в подповерхностных слоях возникает сложнапряженное состояние с нормальными сжимающими и тангенциальными по отношению к поверхности напряжениями [127].

Процесс хрупкого разрушения при микровдавливании можно условно разделить на две стадии. На первой стадии происходит зарождение и рост трещин в районе отпечатка, протяженность этой стадии определяется величиной нагрузки

($P_{инд}$) и зависит от хрупких и прочностных свойств материала (чем более хрупок и менее прочен материал, тем нагрузка $P_{инд}$ завершения этой стадии меньше). На второй стадии в районе отпечатка процесс хрупкого разрушения сопровождается смыканием магистральных трещин и локальным отслоением поверхностных участков вокруг отпечатка. Образуется скол [127].

На всех образцах, изготовленных при температурах спекания в интервале 1900-2050 °С, наблюдается сложный характер разрушения поверхности после индентирования [128] при нагрузках $P_{инд} \geq 11,77$ Н. На рисунке 3.32 показаны области разрушения поверхности керамики М5-П_{mix}, изготовленной в режиме $t_{сн} = 1950$ °С, $P = 90$ МПа, после индентирования при нагрузках 49 и 98,1 Н. Как видно, разрушение поверхности происходит с образованием разных по размерам, но одинаковых по конфигурации сколов типа “лепестка”. Области разрушения (сколы) образуются между радиальными трещинами, исходящими из углов отпечатка [129; 130; 131].

Типичной картиной разрушения поверхности керамики, изготовленной по СПС-технологии при давлении подпрессовки $P = 90$ и 60 МПа, является отслоение. На образце, полученном при давлении подпрессовки $P = 90$ МПа, после индентирования при нагрузке 98,1 Н у граней отпечатка наблюдаются области откола, а также ограниченные контуром области материала, не отделившегося от поверхности. Однако для керамики, спеченной при температуре $t_{сн} = 1850$ °С и $P = 30$ МПа, разрушение поверхности при индентировании даже при $P_{инд} = 294,3$ Н не происходило, и дефекты типа “лепестков” и отслоений не наблюдались, что, по-видимому, связано с его высокой (14%) пористостью (Таблица 3.2).

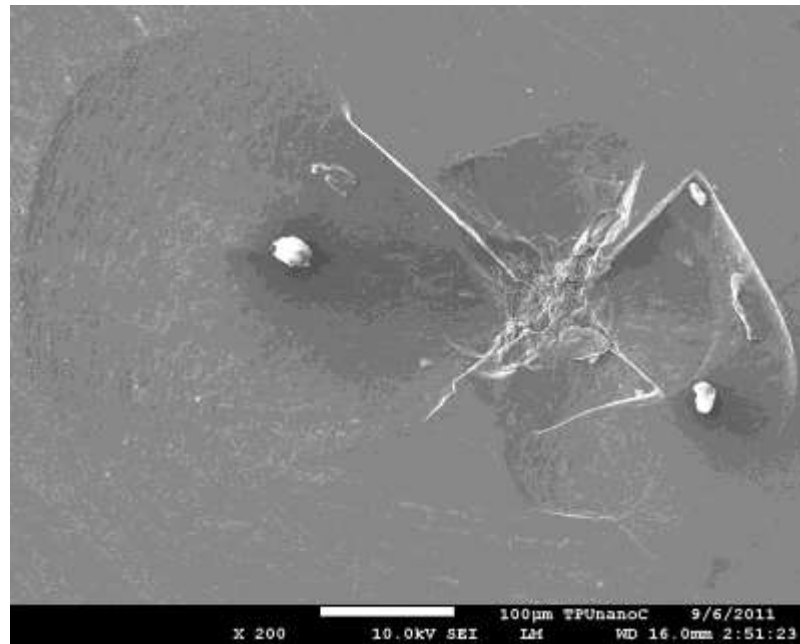


Рисунок 3.32 – Область разрушения поверхности керамики М5- P_{mix} после индентирования

Обращает на себя внимание факт, что образование “лепестков” на поверхности керамики имеет сложную кинетику: оно наблюдалось уже примерно через 20 с после снятия нагрузки. В работе [132] изменения топографии поверхности в области индентирования наблюдались после гораздо более длительных периодов времени. Морфологические особенности разрушения поверхности керамики при образовании сколов исследовались методами СЭМ и АСМ (рис. 3.33), которые показывают, что области сколов сосредоточены между радиальными трещинами, идущими от углов отпечатка, при этом поверхность разрушения сравнительно гладкая, а толщина отколовшегося слоя неодинакова. Непосредственно под индентором, в точке укола, видны фрагменты разрушения — зерна, их агломераты и другие структурные элементы (рис. 3.33 б). АСМ-изображение плоскости скола (рис. 3.33 в) позволяет оценить его глубину и характер.

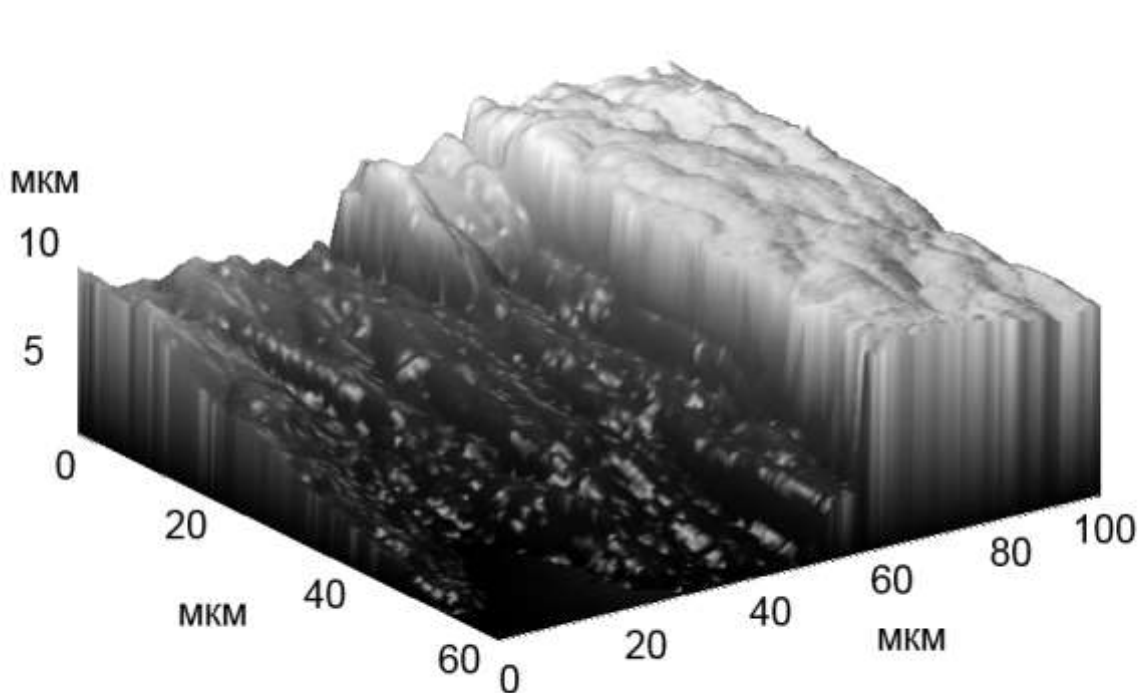
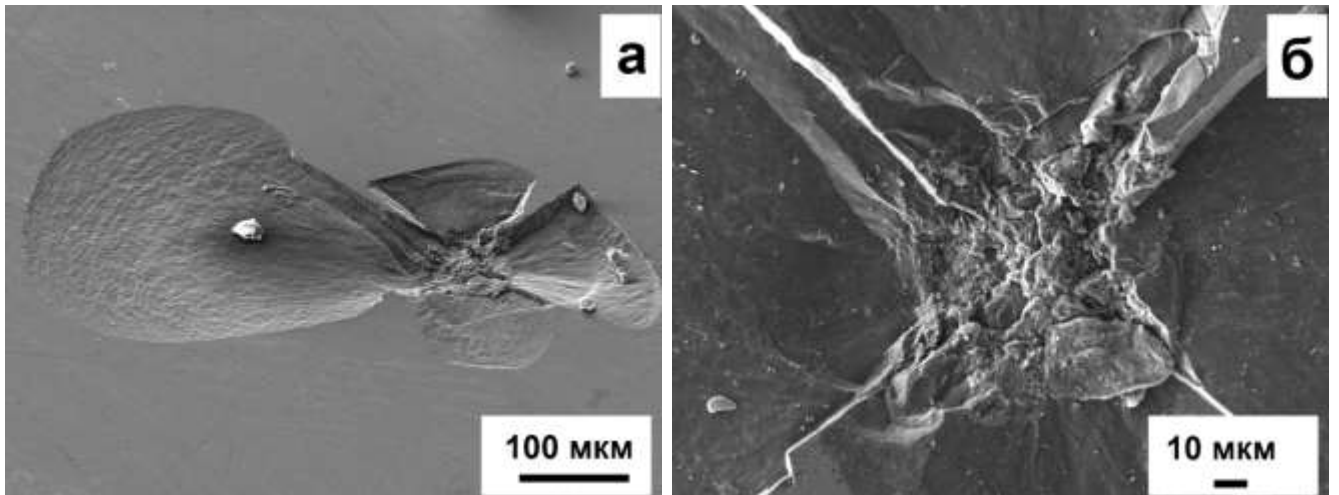


Рисунок 3.33 – Область разрушения поверхности керамики V_4C (а, б) и профиль отпечатка (в) после снятия нагрузки индентором

На рисунке 3.34 представлены микрофотография и интерференционная картина поверхности разрушения образца керамики из порошка М5-П, изготовленного в режиме спекания $t_{спек} = 1950\text{ }^\circ\text{C} / P = 90\text{ МПа}$, при индентировании с нагрузкой $P_{инд} = 196\text{ Н}$. Профили сколов измеряли на интерферометре Линника МИИ-4. Характер и величина отслоения (вспучивания) или откола (углубления) поверхности определялись по смещению интерференционных полос на поверхности вблизи точки укола относительно их положения в недеформированной обла-

сти керамического образца. Как видно, на поверхности наблюдаются как отслоения (интерференционные полосы на “лепестке” смещены вправо относительно полос на неразрушенной поверхности керамики, рис. 3.34 б), так и сколы (интерференционные полосы на сколе расположены левее полос на неразрушенной поверхности керамики, рис. 3. 34 г).

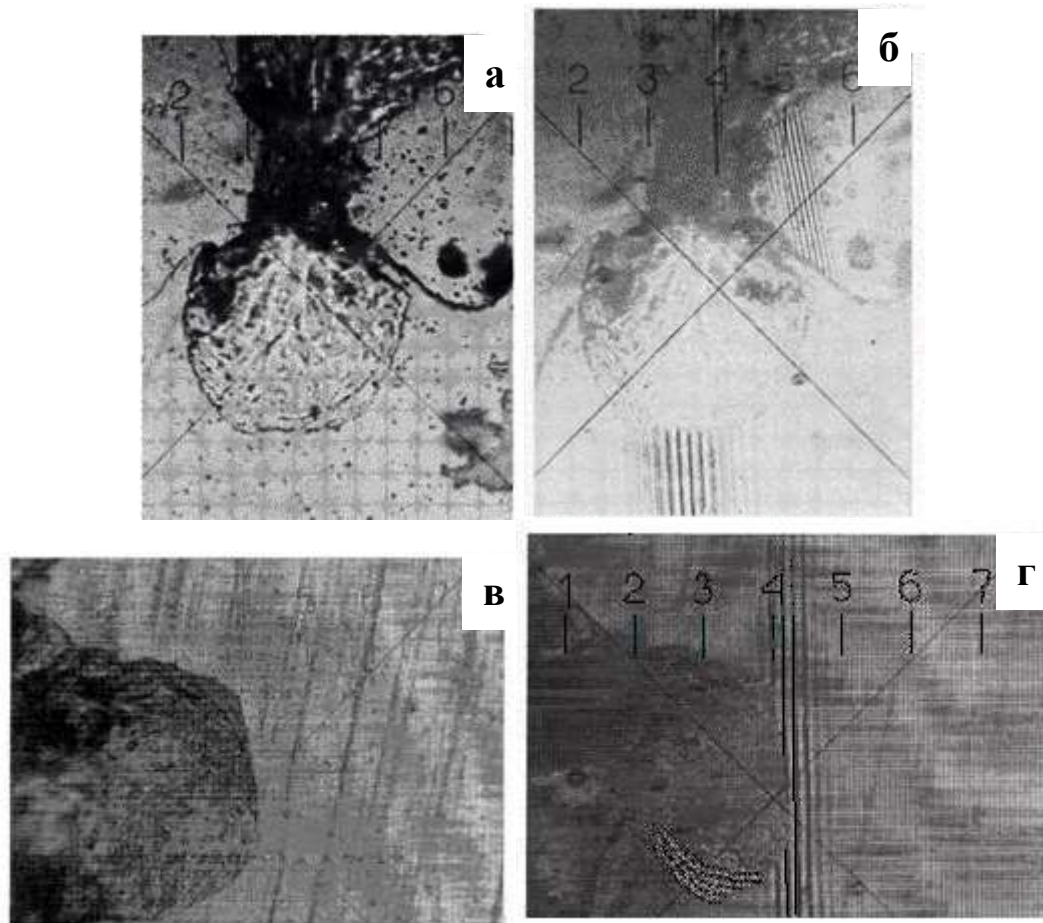


Рисунок 3.34 – Изображение поверхности (а, в) и интерференционной картины на поверхности керамики V_4C (б, г)

Глубину отслоения измеряли по искривлению интерференционных полос в деформированной области, которое зависит от разности высот недеформированной и деформированной областей. Результаты измерения глубины в местах откола образцов, представлены на рисунке 3.35, соответственно (начало координат по оси абсцисс на графиках совпадает с краем “лепестка”). Как видно, при увеличении нагрузки на индентор в два раза, максимальная глубина откола увеличивается в $\sim 2,2$ раза, что указывает на приблизительно линейную зависимость максимальной глубины откола от нагрузки на индентор.

Из полученных результатов следует, что разрушение керамики при индентировании начинается с образования области сдвиговых напряжений. При снятии сжимающей нагрузки эта область трансформируется в область растягивающих напряжений, которые при достижении некоторой критической величины, называемой откольной прочностью материала, приводят к разрушениям типа отрыва. Откольная прочность зависит от многих факторов, важнейшими из которых являются напряжённо-деформированное состояние среды и ее физические свойства, определяемые задаваемой технологическим режимом изготовления исходной микроструктурой материала. Образование контуров сколов является результатом сложного взаимодействия возникающих при индентировании близкорасположенных вертикальных (радиальных) и поверхностных (ориентированных наклонно к оси индентора) трещин [133].

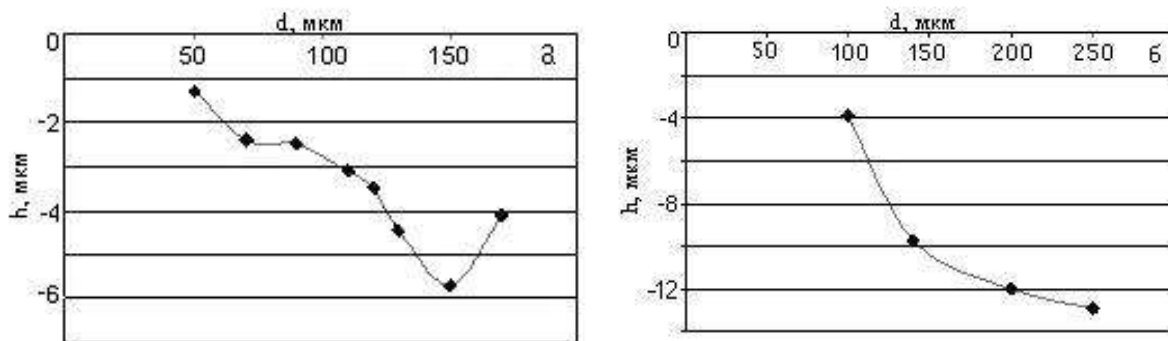


Рисунок 3.35 – Профиль поверхности образца керамики V_4C_{mix} изготовленной при $t_{cn} = 1950\text{ }^\circ\text{C}$ и $P = 90\text{ МПа}$, в местах откола при нагрузке на индентор 49 Н (а) и 98,1 Н (б)

Было установлено, что образование областей разрушения легче происходит в плотной керамике с высокой относительной плотностью. При этом на полированной поверхности образца карбида бора с относительной плотностью 86% при индентировании пирамидой Виккерса при нагрузке $P_{инд} = 294\text{ Н}$ обнаруживается только отпечаток пирамиды и нет никаких следов разрушения в виде “лесточек” (рис. 3.36).

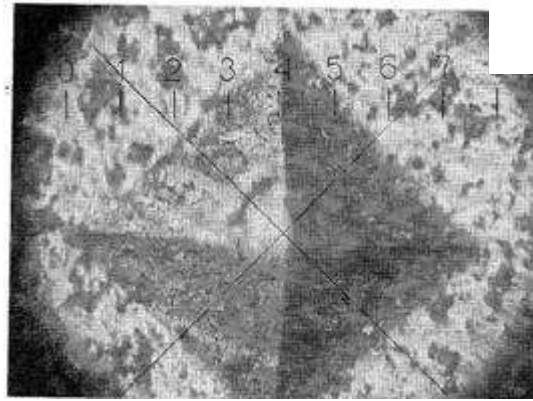


Рисунок 3.36 – Отпечаток индентора на поверхности керамики V_4C , изготовленной при режиме СПС $t_{cn} = 1850\text{ }^\circ\text{C} / P = 30\text{ МПа}$

В работе [134] утверждается, что “поле напряжений перед распространяющейся трещиной может вызвать разрушение по новым поверхностям, которые, развиваясь, встречаютдвигающийся фронт трещины вдоль приблизительно параболических линий”, и это объясняет параболический характер линий отколов. Появление сколов у отпечатков через некоторое время после снятия нагрузки можно связать с кинетическим характером процесса откольного разрушения, когда растягивающие напряжения действуют лишь в период развития и накопления микроповреждения в материале керамики. В работе [135] изменения топографии в области индентирования монокристаллов корунда наблюдались лишь после достаточно продолжительного периода времени. Наблюдаемые особенности разрушения образцов керамики V_4C можно связать с различной скоростью торможения трещин остаточными порами, количество и размеры которых определяются разными технологическими режимами СПС-процесса.

Таким образом, методами СЭМ, АСМ и эллипсометрии **показано, что разрушение поверхности керамики V_4C при статическом сосредоточенном нагружении в процессе индентирования пирамидкой Виккерса носит сложный характер. В образцах карбида бора, изготовленных из смеси М5- P_{mix} , состоящей из различных фракций порошка V_4C (3-5 мкм и 0,43 мкм) обнаружен эффект замедленного откольного разрушения поверхности вблизи отпечатка индентора. Характер областей разрушения зависит от плотности керамики, определяемой технологическими режимами ее изготовления мето-**

дом спекания в плазме искрового разряда. Отколы появляются в образцах с относительной плотностью выше 86%. Установленный кинетический характер откольного разрушения позволяет рассматривать его как процесс накопления микродеформаций и развития микроповреждений, протекающий во времени.

Полученные в результате описанной в разделе 2.13 методики подготовки образцов сколы дают наглядное представление о направлениях распространения трещин (рис. 3.37). Характерный рельеф поверхностей сколов по трещинам несёт информацию о контурах фронта их распространения [136].

Положение и направление развития латеральных трещин имеют хорошее совпадение с изолиниями скоростей поперечной деформации в зоне индентирования материала, которые в известной степени отражают процесс возникновения сдвиговых деформаций. Последнее предположение косвенно подтверждается тем фактом, что в реальном материале зачастую наблюдается несколько латеральных трещин, располагающихся друг над другом.

Справедливо предположить, что такая множественность однотипного разрушения не может возникнуть на стадии разгрузки материала. Также очевидно, что процесс зарождения латеральных трещин не может наступить раньше возникновения медианных, и, таким образом, их ортогональное сопряжение (пересечение) происходит автоматически в момент возникновения латеральных, а выход латеральных трещин на поверхность образца является завершающей стадией откольного разрушения.

На образцах наблюдаются медианные и латеральные трещины (рис. 3.37), фронт и направления распространения которых в целом совпадают с модельными представлениями и результатами исследования разрушений монокристаллического материала, а частные отличия в масштабах, количестве и глубине залегания могут быть обусловлены их торможением на границах зёрен и остаточных порах.

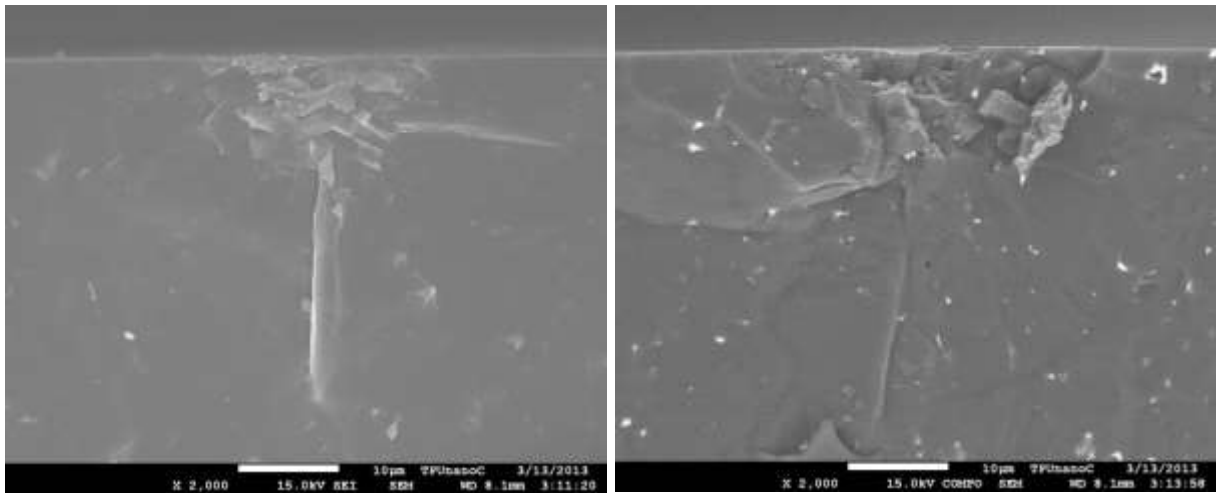
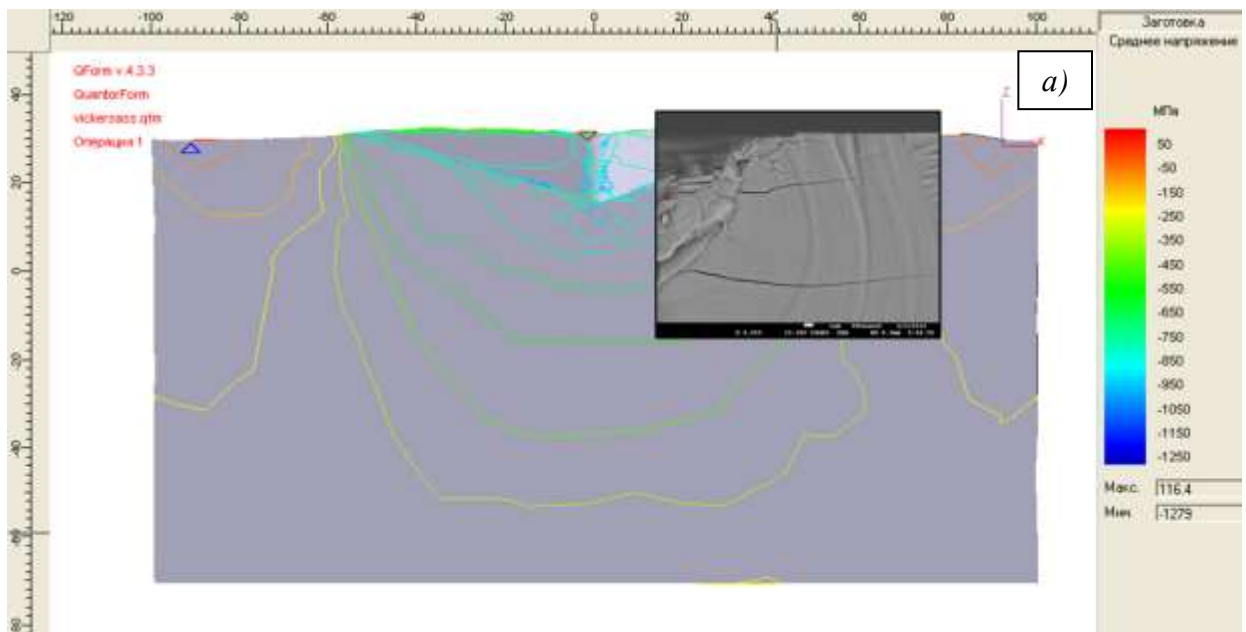


Рисунок 3.37 – СЭМ-изображения поперечных сколов зон индентирования образца керамики из карбида бора

Анализ распределения средних напряжений на поверхности нагружения подтверждает сделанные выводы хорошим совпадением достаточно сложных контуров выхода латеральных трещин на поверхность образца из карбида бора, а также их пересечения с медианными трещинами, с контурами изолиний этих напряжений [137; 138] (рис. 3.38).



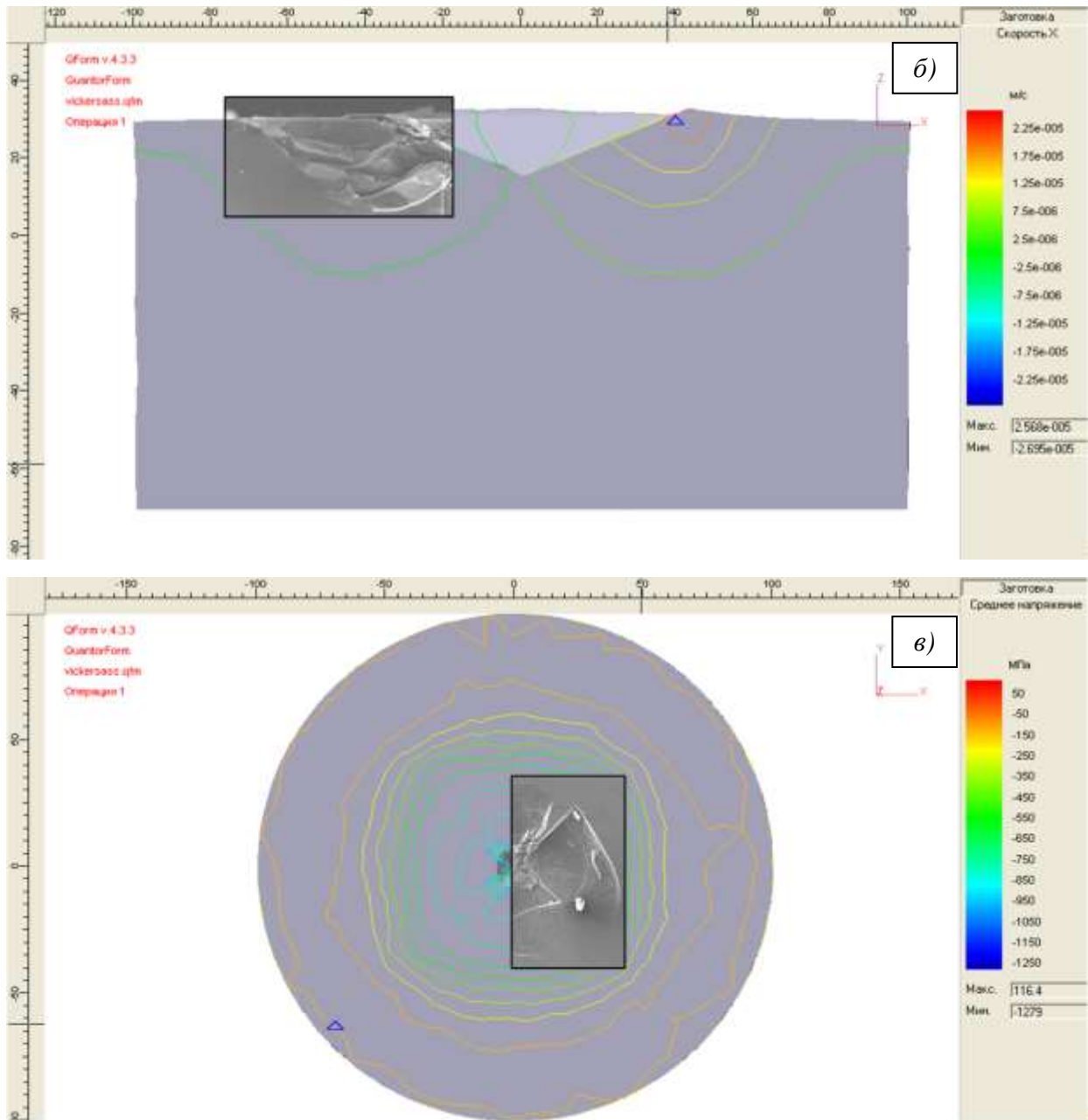


Рисунок 3.38 – Сопоставление контуров изолиний средних напряжений, действующих на поверхности зоны модельного индентирования, с контурами экспериментально полученных линий выхода (v) медианных (a) и латеральных (б) трещин на поверхность реального образца карбида бора

Измерения и расчёты максимальной величины областей откольного разрушения, сделанные для образцов карбида бора с различным содержанием добавки нанопорошка (образцы $B_4C-1\%NP$; $B_4C-5\%NP$; $B_4C-10\%NP$), могут дать представление о степени влияния межзёренных границ и остаточных пор на процесс распространения трещин.

Анализ полученных экспериментальных и расчётных данных, представленных в таблице 3.11, показал, что размер откольного разрушения керамики не имеет явной корреляции с величиной остаточной пористости, но обнаруживает корреляцию с содержанием нанодобавки. Правомерно предположить, что зернограничная структура оказывает большее влияние на масштаб распространения трещин в исследуемом поликристаллическом материале, чем его пористая структура.

Таблица 3.11 Физико-механические характеристики и величины деформированной внедрением индентора области в образцах керамики В₄С с добавками нанопорошка

Образец	Параметры				
	E , ГПа	H_v , ГПа	остаточная пористость, %	Максимальный размер откольного разрушения b , мкм	
				Расчет	Эксперимент
В ₄ С-1%НП	385	36,9	0,8	360	330
В ₄ С-5%НП	500	38,1	0	250	244
В ₄ С-10%НП	379	36,5	0,8	234	228

Комплексные исследования зон локальных деформаций, проведённые методами конечно-элементного моделирования, индентирования и сканирующей электронной микроскопии, позволили выявить причины и последовательность возникновения трещин различных типов, направления и контуры фронта их распространения и выхода на поверхность, максимальные размеры откольных разрушений.

Фронт распространения медианных трещин указывает на средние напряжения в качестве основной причины их возникновения. Возникновение боковых (латеральных) трещин наиболее вероятно на стадии нагружения, обусловлено возникновением сдвиговых деформаций, а стадия разгрузки приводит к реализации накопленной в зоне индентирования упругой деформации путём их выхода на поверхность индентирования и возникновения откольного разрушения образца по этим трещинам. При этом на масштаб трещин большее влияние оказывает зёрненная структура керамики, а

остаточная пористость в исследованных диапазонах её значений такого влияния не обнаружила.

Таким образом, модельные и экспериментальные исследования подтвердили, что характер, размеры и форму откольного разрушения определяет сочетание модуля продольной упругости и микротвёрдости образца, геометрических параметров индентора, а также обусловленная ими комбинация сдвиговых и сжимающих напряжений, действующих в зоне индентирования. Метод конечноэлементного моделирования с графическим представлением распределения этих напряжений в зоне деформации позволяет с достаточной достоверностью предсказывать характер локальных и откольных разрушений материалов при их эксплуатации [139].

Использование физической модели локального нагружения с поверхностным разрушением керамики, на основе моделирования распределения механических напряжений в аналогичной геометрии позволяет проводить оперативную оценку эксплуатационных свойств керамики специального назначения.

3.3 Моделирование, конструирование и апробация коллекторных пресс-форм для изготовления нецилиндрических изделий методом СПС

Дальнейшее развитие СПС технологии должно заключаться в ее адаптации к серийному (промышленному) производству изделий сложной формы. Это в свою очередь, приводит к необходимости модификации прессовой оснастки для формования таких изделий. Одним из перспективным способом компактирования, позволяющим провести промышленную адаптацию СПС, является метод коллекторного прессования [109; 140]. Данный метод, реализуемый с помощью разъемных пресс-форм различных конструкций, позволяет расширить допустимый диапазон давлений прессования за пределы прочности материала оснастки. Помимо этого, важным свойством способа является то, что процесс коллекторного прессования обеспечивает более равномерное распределение плотности по объему изделия в сравнении с методами одноосного или двуосного прессования. В резуль-

тате этого, существенно снижается вероятность возникновения макродефектов в изделии.

Для первичной оценки возможности применения коллекторного способа прессования в СПС процессе был проведен эксперимент численного моделирования напряженно-деформированного состояния формообразующих элементов пресс-формы и находящегося в ней порошкового тела при его компактировании в нецилиндрические изделия (параллелепипед и шестигранную призму). Исследование проводилось методом конечных элементов в среде твердотельного моделирования и пакета анализа COSMOSWorks, являющегося модулем программного комплекса SolidWorks.

В результате создана модель деформации порошкового тела в форме параллелепипеда в закрытом объеме, при различных кинематических схемах перемещения формообразующих элементов для вариантов, реализующих обычное одноосное одностороннее и коллекторное прессование (рис. 3.39).

В качестве основного фактора влияния на равномерность распределения материала по объему пресс-формы в созданной модели может быть выбран коэффициент пристенного трения (коэффициент трения порошка о поверхности пресс-формы). При моделировании не учитывался параметр внутреннего (межчастичного) трения, который также влияет на процессы перераспределения порошкового материала в прессовке. Однако влияние это выражено слабо, практически не зависит от способов внешнего воздействия и схем нагружения, но может быть учтено при последующей калибровке модели результатами натуральных экспериментов по СПС-консолидации порошкового материала.

Результаты предварительного моделирования процесса деформации порошкового тела представлены на рисунке 3.39 а, б. Для наглядности распределения изолиний по объему порошкового тела на нём выполнено сечение по плоскости, совпадающей с осью прессования.

В модели деформации порошкового тела, представленного на рисунке 3.39 а, уплотняемого обычным одноосным односторонним способом прессования наблюдается характерное искривление слоёв прессовки в сторону неподвиж-

ного (нижнего) пуансона. Данный характер искривления обусловлен влиянием сил пристенного трения, когда усилие прессования не может без потерь передаваться удалённым слоям прессовки. Максимальная степень уплотнения достигается непосредственно под прессующим (верхним) пуансоном в области его соприкосновения с пассивной (не участвующей в передаче усилия прессования) боковой формообразующей поверхностью (рис. 3.39 в).

В модели деформации порошкового тела коллекторным способом, напротив, наблюдается диагональное искривление слоёв прессовки, обусловленное встречным перемещением различных частей пассивной формообразующей поверхности (рис. 3.39 б). На эпюрах распределения деформации (рис. 3.39 г) видно, что средняя в каждом перпендикулярном оси прессования сечении плотность слоя остаётся постоянной на любой высоте порошкового тела. Такое распределение плотности представляется наиболее предпочтительным для получения качественного керамического изделия в форме параллелепипеда с максимальной изотропией свойств по всему объёму.

Учитывая описанный в [27] характер динамического взаимодействия боеприпаса с преградой из керамики, для изготовления бронезлемента из V_4C или других керамических материалов для полной реализации эффектов перераспределения свойств по объёму изделия (например, в форме параллелепипеда или шестигранника) и достижения максимальных эксплуатационных характеристик, прессование коллекторным способом следует проводить вдоль оси, перпендикулярной вектору динамического силового воздействия при эксплуатации (наиболее вероятному направлению движения пули при контакте с бронезлементам).

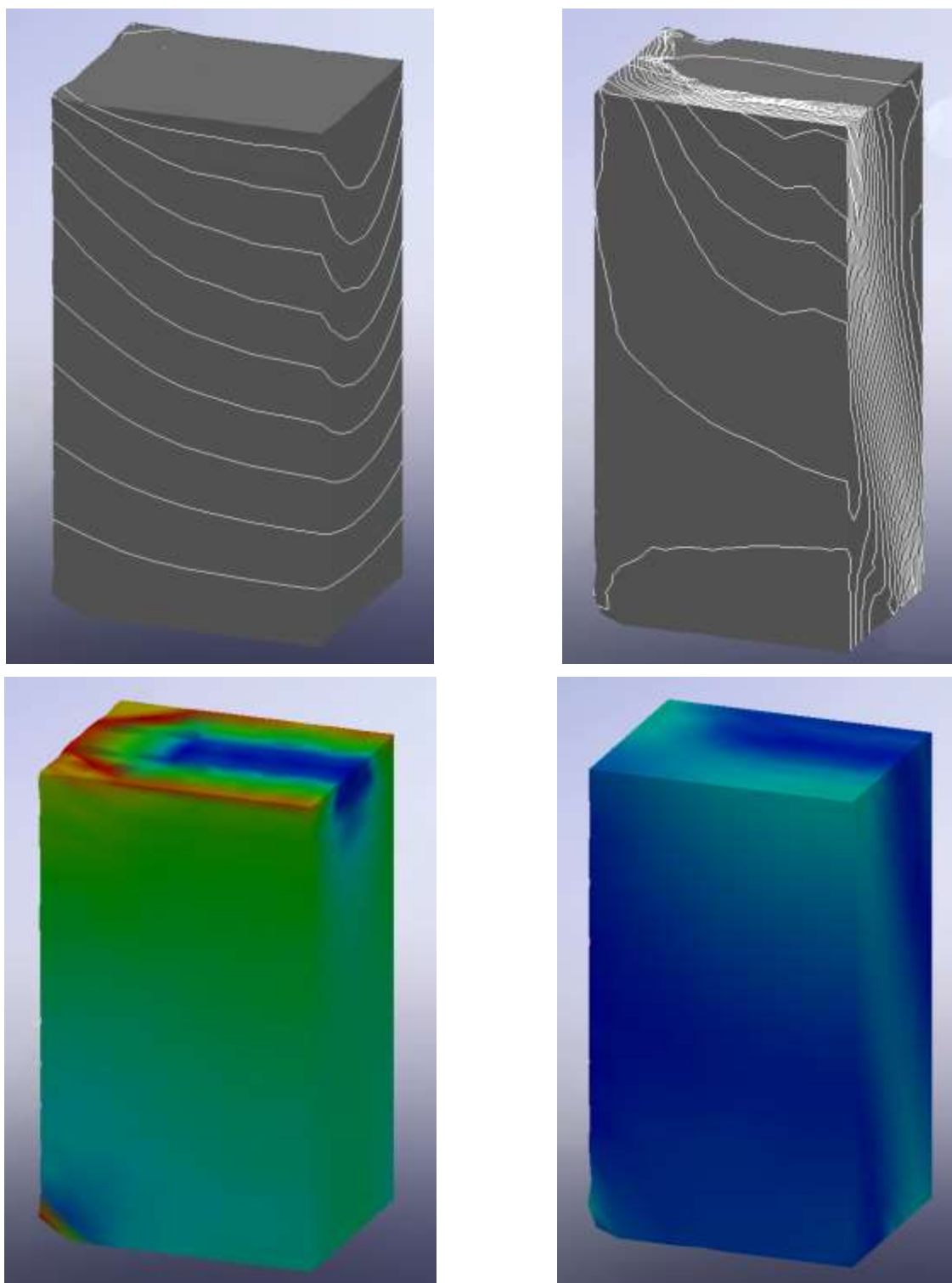


Рисунок 3.39 – Модель деформации слоёв и распределения плотности по объёму порошкового тела: *а, в* – при обычном; *б, г* – при коллекторном способах прессования, соответственно

На рисунке 3.40 представлен модель формирования шестигранной призмы одноосным прессованием (рис. 3.40 а, б, в) и коллекторным способом (рис. 3.40 г, д, е).

Аналогично модели прессования параллелепипеда, наблюдается характерное искривление слоёв прессовки в сторону неподвижного (нижнего) пуансона (рис. 3.40 а). Максимальная степень уплотнения наблюдается в месте контакта прессующего пуансона с порошковым телом и снижается по мере удаления от него, образуя тем самым участки неравномерного распределения плотности. На рисунке 3.40 в, е наблюдаются области одинаковой деформации, которая более однородна при коллекторном способе. В случае коллекторного прессования, распределение плотности по объёму изделия равномерно на протяжении всего процесса (рис. 3.40 г), присутствуют локальные участки перенапряжения на краях изделия (рис. 3.40 д), обусловленные непосредственным контактным взаимодействием подвижных боковых формообразующих элементов и уплотняемого тела. Средняя, в каждом перпендикулярном оси прессования сечении, плотность слоя остаётся постоянной на любой высоте порошкового тела (рис. 3.40 д).

Представленная модель подтверждает работоспособность и надёжность разрабатываемого процесса коллекторного прессования и была применена для конструирования графитовых коллекторных пресс-форм для изготовления керамических изделий в форме параллелепипедов (рис. 3.41), шестигранных призм (рис. 3.42), например, бронезащитных элементов из керамики В₄С с указанными геометрическими формами.

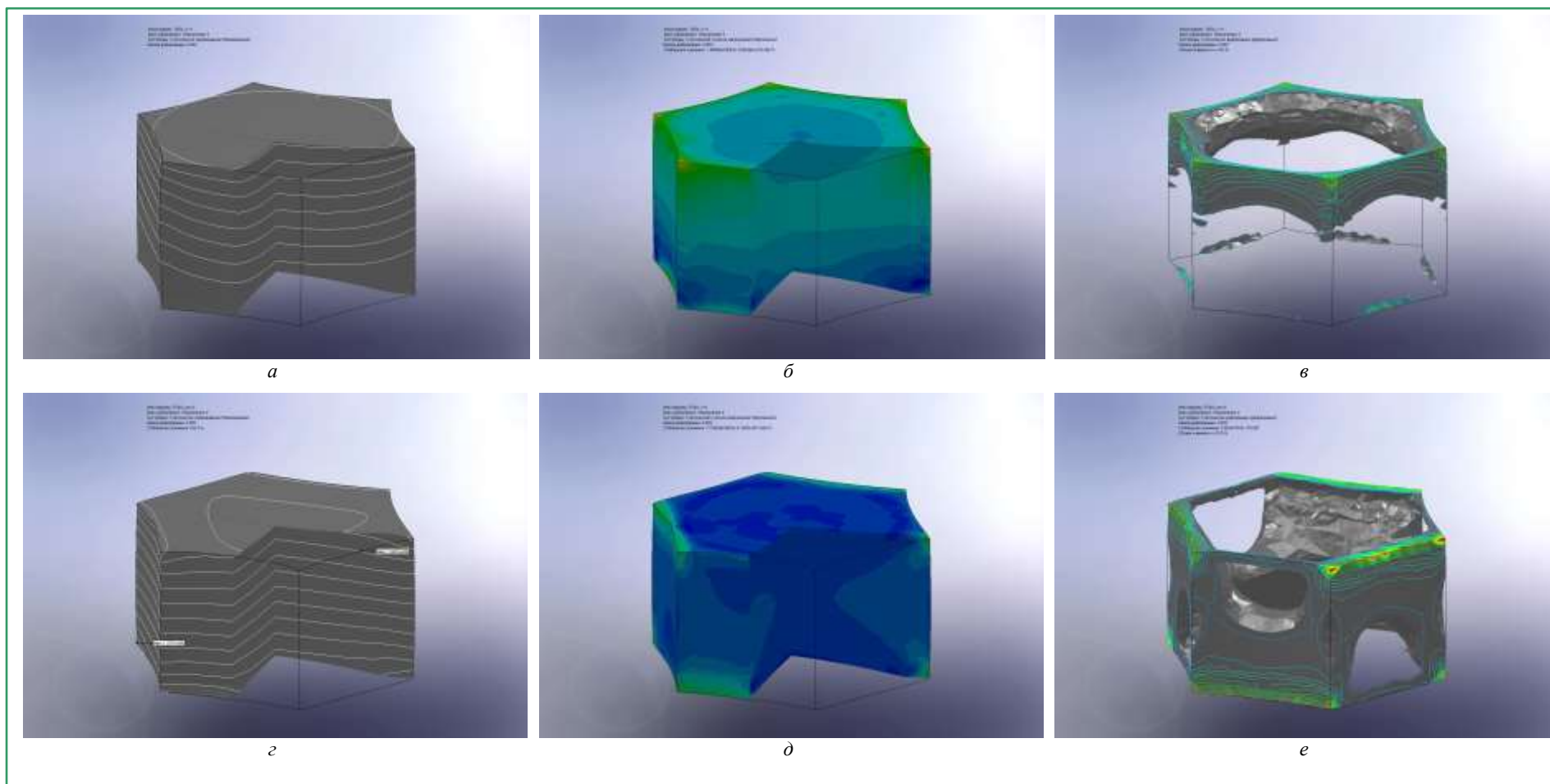


Рисунок 3.40 – Слои деформации (*a*, *г*), слои напряжения (*б*, *д*), области одинаковой деформации (*в*, *г*) при формовании шестигранной призмы из сухого порошка карбида бора V_4C обычным одноосным статическим прессованием (*a*, *б*, *в*) и коллекторным методом (*г*, *д*, *е*)

ПОЗ.	ОБОЗНАЧЕНИЕ	К-ВО
1	Обойма	1
2	Щека	6
3	Ползун	6
4	Плунжер 1	3
5	Плунжер 2	3

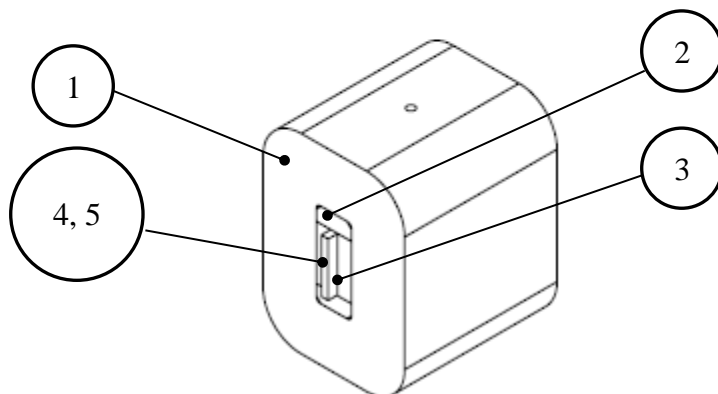


Рисунок 3.41 – Конструкция коллекторной пресс-формы для изготовления изделий в форме параллелепипеда

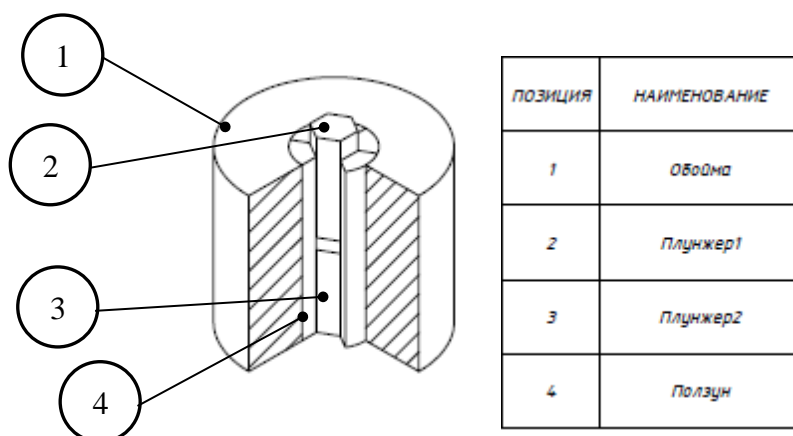


Рисунок 3.42 – Конструкция коллекторной пресс-формы для изготовления изделий в форме шестигранной призмы

Апробация разработанных и сконструированных пресс-форм проведена на установке СПС Labox-1575 (Dr. SinterLand). При температуре 1950 °С и давлении 30 МПа удалось получить 100% плотные керамические изделия в форме балочек [141] и шестигранников из порошковых смесей карбида бора В₄С-1%НП, В₄С-5%НП, В₄С-10%НП (см. раздел 3.1.3), что подтверждено соответствующими протоколами испытаний и актом приемочных испытаний ХК ОАО «НЭВЗ-Союз» (см. Приложение 1).

Таким образом, можно утверждать, что коллекторный способ прессования, основанный на перераспределении сил пристенного трения по поверхности изделия и автовыравнивания плотности в его объёме, повышает эффективность СПС консолидации карбида бора при производстве изделий сложной геометрии.

Моделирование процессов коллекторного прессования позволяет оценить степень его влияния на результат процесса уплотнения, что, в свою очередь, является исходными данными для проектирования и последующей апробации коллекторных пресс-форм.

3.4 Выводы по главе

Проведенный комплекс исследований позволил сделать следующие выводы.

1) Для спекания высококачественной керамики V_4C методом СПС допустимо применение порошков с содержанием примесных элементов (свободный бор, углерод, H_3BO_3 , CaB_4O_7) в количестве до 17%. В процессе СПС они удаляются испарением или вступают во взаимодействие с образованием основной фазы V_4C (до 99%). Наиболее предпочтительными являются порошки полидисперсного состава, смеси микронных и субмикронных (нано) порошков.

2) Установлено, что для спекания керамики из стандартного промышленного порошка М5-П оптимальными режимами СПС являются температура 1950 °С и давление подпрессовки 90 МПа. При таких условиях плотность керамики V_4C составляет 2,48 г/см³ (98,4% от теоретической), микротвердость 36,50 ГПа совместно с трещиностойкостью 5,62 МПа·м^{1/2}.

3) Добавление в порошок М5-П 10 мас.% субмикронного порошка того же состава позволяет увеличить микротвердость керамики М5-П_{mix} (при температуре спекания 1950 °С методом СПС) по сравнению с керамикой М5-П: на 89% для давления подпрессовки в процессе СПС 30 МПа; на 60% для давления 60 МПа; на 16% для давления 90 МПа. Наилучший комплекс физико-

механических свойств керамики V_4C достигнут при температуре СПС 2050 °С и давлении подпрессовки 90 МПа: микротвердость достигает рекордного значения 47,9 ГПа совместно с высокой трещиностойкостью 15,0 МПа·м^{1/2} при плотности керамики 98%. Спарк-плазменное спекание керамики М5-П_{mix} при $t_{cn} = 2050$ °С и $P = 90$ МПа позволяет получить образцы с качественной зёрненной структурой и хорошо сформированными межзеренными границами.

4) Из порошковых смесей V_4C с добавками нанодисперсии (НД-Р1) от 1% до 10% (V_4C -1%НД и V_4C -10%НД), получены керамики с относительной плотностью от 99,2 до 100% от теоретической, значения микротвердости и трещиностойкости превышают характеристики зарубежных аналогов, а наибольшая изгибная прочность (437 МПа) лишь на 5% уступает лучшему аналогу (460 МПа).

5) Добавки нанодисперсии в количестве 5% достаточно для равномерного распределения частиц нанопорошка НД-Р1 по поверхности крупных частиц порошка-основы без образования агломератов. Добавки нанодисперсии в количестве 1% недостаточно для равномерного распределения частиц НД-Р1 по поверхности крупных микронных частиц, а частицы добавки в количестве 10 мас.% НД спекаются активно между собой в зерна с размерами более 1 мкм но не активирует спекание на границах крупных зерен.

6) Для порошка ПИХТ-1(1) увеличение давления подпрессовки на 13 МПа приводит к повышению плотности на 11-12% при температурах СПС 1900, 1950 °С и на 3,4% при температуре 2050 °С.

7) Для получения композитной смеси с оптимальным по критериям заполнения составом целесообразно использовать дискретно-элементное моделирование на основе параметров функции распределения частиц реальных порошков. Близким к оптимальному соотношению компонентов является состав 74% АМг6; 6% V_4C ; 20% W, который имеет максимально плотную упаковку частиц всех компонентов и после деформации на 25% образует связную матри-

цу из АМгб со средним координационным числом прочных контактов более 4 и плотностью каркаса матрицы 0,67.

8) Модель степенной ползучести позволяет с приемлемой достоверностью описать процессы SPS-прессования исследуемого композита до беспорядочного состояния при плавно изменяемых параметрах воздействия. Для исследования процессов уплотнения с произвольно задаваемыми и относительно резкими изменениями режимов SPS целесообразно использовать безразмерное логарифмическое уравнение прессования, дополненное компонентой учёта деформации за счёт температурного воздействия, которое с высокой достоверностью описывает ход даже ступенчатой кривой уплотнения.

9) Установлены закономерности релаксации напряжений при локальном нагружении керамики V_4C : разрушение керамики при индентировании начинается с образования области сдвиговых напряжений; при снятии сжимающей нагрузки эта область трансформируется в область растягивающих напряжений, которые при достижении некоторой критической величины, называемой откольной прочностью материала, приводят к разрушениям типа отрыва и к образованию макродефектов в виде «лепестков»: разных по размерам, но одинаковых по конфигурации сколов между радиальными трещинами, исходящими из углов отпечатка. Образование «лепестков» на поверхности керамики растянуто по времени и наблюдается в течение 20 с после снятия нагрузки.

10) Размер откольного разрушения керамики V_4C не имеет явной корреляции с величиной остаточной пористости, но обнаруживает корреляцию с содержанием нанодобавки, т.е. зернограничная микроструктура оказывает большее влияние на масштаб распространения трещин в исследуемом поликристаллическом материале, чем его пористая структура. Увеличение содержания нанодобавки с 1 до 10 мас.% НП-Р1 снижает размер области разрушения на 34%.

11) Установлено, что образование областей разрушения при локальном нагружении керамики V_4C легче происходит в плотной керамике с высокой от-

носительной плотностью. На поверхности образца карбида бора с относительной плотностью 86% при индентировании пирамидой Виккерса при нагрузке $P_{инд} = 294$ Н обнаруживается только отпечаток пирамиды и нет никаких следов разрушения в виде «лепестков».

12) Показана хорошая корреляция смоделированных и экспериментально определенных распределений средних напряжений на поверхности нагружения керамики карбида бора: установлено совпадение достаточно сложных контуров выхода латеральных трещин на поверхность, а также их пересечения с медианными трещинами, с контурами изолиний этих напряжений.

13) Основной причиной возникновения медианных трещин являются напряжения в керамике B_4C . Возникновение боковых (латеральных) трещин наиболее вероятно на стадии нагружения и обусловлено возникновением сдвиговых деформаций, а стадия разгрузки приводит к реализации накопленной в зоне индентирования упругой деформации путём их выхода на поверхность индентирования и возникновения откольного разрушения образца по этим трещинам. При этом на масштаб трещин большее влияние оказывает зёрнистая структура керамики, а остаточная пористость в исследованных диапазонах её значений такого влияния не обнаружила.

14) Модельные и экспериментальные исследования показали, что характер, размеры и форму откольного разрушения определяет сочетание модуля продольной упругости и микротвёрдости образца, геометрических параметров индентора, а также обусловленная ими комбинация сдвиговых и сжимающих напряжений, действующих в зоне индентирования. Метод конечноэлементного моделирования с графическим представлением распределения этих напряжений в зоне деформации позволяет с достаточной достоверностью предсказывать характер локальных и откольных разрушений материалов при их эксплуатации.

15) Результаты моделирования влияния коллекторной схемы прессования использованы для проектирования коллекторной графитовой пресс-формы, позволяющей изготавливать изделия в форме параллелепипедов и шестигран-

ных призм. Результаты апробации показали возможность изготовления 100% плотных керамических изделий.

4 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе диссертационной работы выполнен комплекс обзорных, аналитических, теоретических и экспериментальных исследований: проведены выбор и всесторонняя характеристика порошковых материалов на основе карбида бора, а также их смесей; изучены процессы производства из них керамики и композитов с привлечением передового метода консолидации (СПС) и рациональных приёмов прессования.

Экспериментально и аналитически показано, что среди существующих способов получения высококачественной керамики на основе карбида бора метод СПС является наиболее перспективным, характеризуется минимальными временными затратами для достижения максимального результата в решении проблемы высокой плотности при сохранении мелкозернистой структуры и достаточной чистоты синтезируемого материала.

Выявленные проблемы СПС-консолидации материалов на основе карбида бора нашли своё решение путем совершенствования метода СПС при его использовании в сочетании с другими перспективными приёмами и способами рационализации процесса уплотнения порошков жёстких и тугоплавких материалов.

Один из таких приёмов – введение добавок субмикронных и нанопорошков в порошок-основу – при использовании комплексных (модельных и экспериментальных) подходов к оптимизации их содержания позволяет обеспечить рациональное заполнение пространства полидисперсными частицами материала, активировать процессы спекания более крупных частиц, что приводит к получению более совершенной и плотной зёрненной структуры с высокой прочностью межзёренных границ. Дискретно-элементное моделирование различных порошковых составов на основе экспериментальных данных, полученных для реальных порошков, позволило выявить оптимальное содержание частиц различных фракций для максимально плотной их упаковки.

Другой приём, впервые использованный в сочетании с СПС – коллекторный способ прессования – при модельной оптимизации схемы перемещения формообразующих поверхностей пресс-формы позволяет минимизировать недостатки метода СПС, унаследованные от традиционно используемой в нём одноосной схемы прессования. Это дает возможность уменьшить затраты на изготовление оснастки, повысить ресурс её службы и обеспечить высокую равномерность распределения плотности при производстве изделий сложной формы.

Предложенные и использованные в работе теоретические подходы к описанию процесса высокотемпературной консолидации материалов позволяют прогнозировать их конечные свойства при немонотонном и произвольно задаваемом изменении режимов СПС.

Комплексные исследования процессов формирования зон локальных поверхностных деформаций образцов керамики B_4C , проведённые прямым сопоставлением результатов конечно-элементного моделирования полей механических напряжений с изображениями зон микроиндентирования этого материала (полученными сканирующей электронной микроскопией) позволили выявить причины и последовательность возникновения трещин различных типов, направления и контуры фронта их распространения и выхода на поверхность, максимальные размеры областей откольных разрушений.

Применение указанных приёмов и подходов, а также оптимизация режимов СПС (температура, давление, скорость и продолжительность процесса) позволили изготовить из различных порошков карбида бора керамические образцы с высокими физико-механическими свойствами. Были получены 100%-плотные керамические изделия из карбида бора с характеристиками, не уступающими мировым промышленным аналогам, а предложенные приёмы и способы были успешно внедрены в промышленное производство.

Основные выводы

1. Для спекания высококачественной керамики V_4C методом СПС допустимо применение порошков с содержанием примесных элементов (свободный бор, углерод, H_3BO_3 , CaV_4O_7) в количестве до 17%. В процессе СПС они удаляются испарением или вступают во взаимодействие с образованием основной фазы V_4C (до 99%). Наиболее предпочтительными являются порошки полидисперсного состава, смеси микронных и субмикронных (нано) порошков.

2. Оптимальный состав смеси формируется на основании моделирования количественного содержания фракций порошков конкретных производителей с учетом экспериментально определенного гранулометрического состава:

- для порошка V_4C М1 оптимальной является добавка 5% нанодисперсии НП-Р1; керамика из такой смеси спекается методом СПС при меньшем давлении подпрессовки (30 МПа) и имеет наилучший комплекс физико-механических свойств (плотность 100%, трещиностойкость $6,0 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, микротвердость 38,1 ГПа);

- для металломатричного композита $AMg6/V_4C/W$ оптимальным является состав 74% $AMg6$ + 6% V_4C + 20% W , в котором при смоделированной деформации 25% формируется связная матрица $AMg6$ со средним координационным числом более 4 и плотностью каркаса 0,67. Экспериментально измеренная плотность такой смеси после холодного прессования давлением 800 МПа составила более 95%, что на 10% превышает лучшие показатели для известной смеси этого композита (65% $AMg6$ +15% V_4C +20% W). СПС консолидация композита 65% $AMg6$ +15% V_4C +20% W при 490°C / 39 МПа / 10 мин. обеспечивает формирование 100%-плотного композита с наибольшими значениями микротвердости (4,2 ГПа) и упругого модуля (98,62 ГПа).

3. Смоделированное распределение напряжений в керамике V_4C при статическом локальном нагружении в процессе индентирования хорошо коррелирует с экспериментальной картиной разрушения. Разрушение начинается с образования области сдвиговых напряжений; при снятии сжимающей нагрузки

эта область трансформируется в область растягивающих напряжений, которые при достижении критической величины приводят к отрыву материала между радиальными трещинами, исходящими из углов отпечатка. Образование таких “лепестков” на поверхности керамики растянуто по времени и наблюдается в течение 20 с после снятия нагрузки. Содержание нанодобавки влияет на размер области откольного разрушения керамики V_4C : увеличение содержания нанодобавки с 1 до 10 мас.% НП-Р1 снижает размер области разрушения на 34%.

4. Оптимальными режимами СПС для спекания керамики V_4C из порошка М5-П являются 1950 °С / 90 МПа, при которых плотность достигает 98,4%, микротвердость – 36,50 ГПа, трещиностойкость – 5,62 МПа·м^{1/2}. Добавление в этот порошок 10 мас.% субмикронного порошка М5-П повышает микротвердость на 16%, трещиностойкость на 69%. Наилучший комплекс физико-механических свойств керамики из такой смеси достигается при режимах СПС 2050 °С / 90 МПа: плотность – 98%, микротвердость – 47,9 ГПа, трещиностойкость – 15,0 МПа·м^{1/2}. Для порошка ПИХТ-1(1) увеличение давления подпрессовки на 13 МПа приводит к повышению плотности на 11-12% при температурах СПС 1900, 1950 °С и на 3,4% при температуре 2050 °С.

5. Модель степенной ползучести позволяет с приемлемой достоверностью описать процессы спекания исследуемого композита до беспористого состояния только при плавно изменяемых режимах СПС. Процесс уплотнения композита с произвольно задаваемыми и быстрыми изменениями режимов с высокой достоверностью описывает безразмерное логарифмическое уравнение прессования, дополненное компонентой учёта деформации за счёт температурного воздействия.

6. Технология совместного использования метода СПС-консолидации и коллекторного способа прессования позволила изготовить 100% плотные изделия из карбида бора: бронезащитных элементов в форме шестигранных призм и параллелепипедов. Конечноэлементное моделирование коллекторной схемы прессова-

ния целесообразно использовать для оптимизации графитовой пресс-формы, позволяющей изготавливать методом СПС изделия повышенной сложности.

Полученные в ходе исследований и экспериментов результаты позволяют указать возможные перспективы дальнейшей разработки темы. В частности, использованные и показавшие свою состоятельность подходы к теоретическому описанию СПС-процесса, а также технология его совмещения с рациональными приёмами прессования после их модельной оптимизации, должны быть применены для повышения эффективности процессов изготовления материалов из других перспективных порошковых составов, консолидация которых до беспористого состояния до сих пор представляет проблему (карбиды, нитриды, сложные оксиды и т.п.). Также представляется перспективным применение выработанных подходов к изучению влияния СПС (как процесса, осуществляемого в определенном пространственном направлении) на кристаллографическую ориентацию зёрен и дефектообразование в структурно-чувствительных материалах, например, в прозрачной керамике на основе шпинели и диоксида циркония.

Результаты исследований перспективны для создания материалов, востребованных в современных высокотехнологичных отраслях: атомной технике, оборонных отраслях, автомобилестроении.

5 СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- СПС – спарк-плазменное спекание.
- ГП – горячее прессование.
- Метод БЭТ – Метод Брунауэра, Эммета и Тейлора.
- ЛД – лазерная дифракция.
- РФА – рентгенофазовый анализ.
- ОКР – область когерентного рассеяния.
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия.
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия.
- EDS – энергодисперсионный спектроскопический анализ.
- ТКР – температурный коэффициент расширения.
- НП – нанопорошок.

Автор выражает большую благодарность научному руководителю – д.ф.-м.н. Двилису Эдгару Сергеевичу за советы, рекомендации и замечания; коллективу кафедры «Наноматериалов в нанотехнологий» НИ ТПУ за помощь в проведении исследований и анализе экспериментальных данных, их обсуждении, рекомендации; сотрудникам кафедры «Технологии силикатов и наноматериалов» за обсуждение полученных результатов и рекомендации.

Выражается отдельная благодарность проф. Бирюкову Ю. А. и его коллективу (Национальный исследовательский Томский государственный университет) за предоставленные порошковые материалы.

Выражается отдельная благодарность сотрудникам предприятия ЖК ОАО «НЭВЗ-Союз»: ген. директору Медведко В. С., зам. директора Маркову В. Н., начальнику НТО Непочатову Ю. К., Богаеву А. А. за совместную работу и обсуждение результатов.

Выражается особая благодарность ведущему научному сотруднику Института Гидродинамики им. Лаврентьева СО РАН Мали В. И. и старшему научному сотруднику Института Гидродинамики им. Лаврентьева СО РАН Анисимову А. Г. за помощь в проведение экспериментов и предоставленное оборудование.

6 СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clark, H. K. The crystal structure of boron carbide / H. K. Clark, J. L. Hoard // *J. Am Chem. Soc.*- 1943.-V. 65.- P. 2115-2119.
2. Ормонт, Б. Ф. Структуры неорганических веществ / Б. Ф. Ормонт, - М.: Гостехиздат, 1950.- 689 с.
3. Киффер, Р. Твердые сплавы. Перевод с немецкого. / Р. Киффер, Ф. Бенезовский. – М.: Металлургия, 1971. – 392 с.
4. Кислый, П. С. Карбид бора / П. С. Кислый, М. А. Кузенкова, Н. И. Боднарчук, Б. Л. Грабчук.- Киев: Наукова думка, 1988.- 216 с.
5. Briggs, J. Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials / Edited by: R. J. Brook. – Pergamon press, 1991. – P. 588.
6. Munir, Z. A. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method / Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, and M. Ohyanagi // *J. Mater. Sci.*– 2006. – V. 41. – P. 763–777.
7. Chaim, R. Densification mechanisms in spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics / R. Chaim // *Mater. Sci Eng. A.* – 2007. – V. 443. – P. 25-32.
8. Nefedova, E. Research High-temperature Consolidation of Nanostructured Bimodal Materials / E. Nefedova, E. Aleksandrova, E. Grigoryeva, E. Olevsky // *Physics Procedia.* – 2015. – V. 72. – P. 390–393.
9. Лукин, Е. С. Применение нанопорошков оксидов и их композиций в технологии керамики / Е. С. Лукин, Н. А. Попова, Л. Т. Павлюкова, С. Н. Санникова // *Конструкции из композиционных материалов.* – 2014. – № 3. – С. 28-32.
10. Moshtaghionna, B. M. Effect of spark plasma sintering parameters on microstructure and room-temperature hardness and toughness of fine-grained boron carbide (B_4C) / B. M. Moshtaghionna, F. L. Cumbre-Hernández, D. Gómez-García, S. de Bernardi-Martina, A. Domínguez-Rodríguez, A. Monshib, M. H. Abbasib // *J. of the Eur. Cer. Soc.* – 2013. – V. 33.– I 2. – P. 361–369.

11. Moshtaghioun, B. M. High-temperature deformation of fully-dense fine-grained boron carbide ceramics: Experimental facts and modeling / B. M. Moshtaghioun, D. Gómez García, A. Domínguez Rodríguez. // *Materials & Design*. – 2015. – V. 88. – P. 287-293.

12. Кузнецов, Ю. В. Радиационная защита радиоэлектронной аппаратуры космического назначения / Ю. В. Кузнецов, В. Н. Гульбин, Н. С. Колпаков, В. В. Поливкин // *Нанотехнологии: разработка, применение - XXI век*. – 2015. – Т. 7. – № 2. – С. 33-42.

13. Полнотекстовая база данных научных журналов и книг Elsevier – ScienceDirect. URL: <http://sciencedirect.com> (дата обращения 18.09.2015 г.)

14. Sairam, K. Influence of spark plasma sintering parameters on densification and mechanical properties of boron carbide / K. Sairam, J.K. Sonber, T. S. R. Ch. Murthy, C. Subramanian, R. K. Fotedar, P. Nanekar, R. C. Hubli // *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2014. – V. 42. – P. 185–192.

15. Hayun, S. Microstructural characterization of spark plasma sintered boron carbide ceramics / S. Hayun, S. Kalabukhov, V. Ezersky, M. P. Dariel, N. Frage // *Ceramics International*. – 2010. – V. 36. – P. 451–457.

16. Kima, K. H. Sintering behavior and mechanical properties of B₄C ceramics fabricated by spark plasma sintering / K. H. Kima, J. H. Chaea, J. S. Parka, J. P. Ahna and K. B. Shim. // *Jo. of Cer. Proc. Res.* – 2009. – V. 10. – № 6. – P. 716-720.

17. Верещагин, В. И. Модифицирующее действие микродобавок в силикатных и оксидных керамических материалах / В. И. Верещагин // *Стекло и керамика*. – 2002. – № 12. – С. 6-9.

18. Хабас, Т. А. Интенсификация процессов фазообразования и формирование структуры керамических материалов в системе MgO-Al₂O₃-SiO₂-C с добавками нанодисперсных порошков металлов: дис. ... д-ра тех. наук: 07.17.11 / Хабас Тамара Андреевна. – Томск, 2005. – 354 с.

19. Бакунов, В. С. Особенности технологии высокоплотной технической керамики. Выбор модифицирующих добавок / В. С. Бакунов, Е. С. Лукин // Стекло и керамика. – 2008. – № 4. – С. 14-18.

20. Bakshia, S. R., Spark plasma sintered tantalum carbide: Effect of pressure and nano-boron carbide addition on microstructure and mechanical properties / S. R. Bakshia, V. Musaramthotaa, D. Lahiria, V. Singhb, S. Sealb, A. Agarwala // Materials Science and Engineering: A. – 2011. – V. 528. – I 3. – P. 1287–1295.

21. Беляков, А. В. Особенности внедрения наноматериалов и нанотехнологий на керамических предприятиях / А. В. Беляков // Стекло и керамика. — 2010. — № 7. — с. 7 – 12.

22. Двилис, Э. С. Закономерности процессов консолидации порошковых систем при изменении условий деформации и физических воздействий: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07 / Двилис Эдгар Сергеевич. – Томск, 2014. – 386 с.

23. Самсонов, Г. В., Магниетермия / Г. В. Самсонов, В. П. Перминов – М.: Металлургия, 1971. – 176 с.

24. Шамшин, Д. Л. Химия: учеб. пособие / Д. Л. Шамшин – М.: Высш. школа, 1980. – 319 с.

25. Куракевич, А. А. Сверхтвердые фазы простых веществ и двойных соединений системы В—С—N—O: от алмаза до последних результатов (обзор) / А. А. Куракевич // Сверхтвердые материалы. – 2009. – № 3. – С. 3-25.

26. Андриевский, Р. А. Микро- и наноразмерный карбид бора: синтез, структура и свойства / Р. А. Андриевский // Успехи химии. – 2012. – Т. 81(6). – С. 549-559.

27. Григорян, В. А. Материалы и защитные структуры для локального и индивидуального бронирования / В. А. Григорян, И. Ф. Кобылкин, В. М. Маринин, Е. Н. Чистяков. Под ред. В. А. Григоряна. – М.: Изд. РадиоСофт, 2008. – 406 с.

28. Перевислов, С. Н. Керамические броневые материалы на основе карбида кремния и бора производства ОАО «ЦНИИМ» / С.Н. Перевислов, Д.А. Трубин // Вопросы оборонной техники. Серия 16: Технические средства противодействия терроризму. – 2014. – № 9-10. – С. 110-116.

29. Майстренко, А. Л. Формирование высокоплотной структуры самосвязанного карбида кремния / А. Л. Майстренко, В. Г. Кулич, В. Н. Ткач // Сверхтвердые материалы. – 2009. – № 1. – С. 18-34.

30. Румянцев, В. И. Оптимизация свойств материалов и изделий из реакционносвязанного SiC применительно к воздействию интенсивных ударных нагрузений / В. И. Румянцев, М. Ю. Волобоева, Р. Л. Сапронов, С. А. Суворов // Материалы научной конференции, посвященной 186-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2014. – С. 96.

31. Кормушин, В. А. Перспективы внедрения броневой керамики в разрабатываемые образцы боевой экипировки и специальной техники / В. А. Кормушин, С. Ф. Кондаков, А. С. Каменских. Под редакцией д-ра тех. наук О.П. Солоненко // Современные керамические материал. Свойства. Технологии, применение (КерамСиб-2011): Труды III Международной научно-практической конференции. – Новосибирск: Изд-во «Сибпринт», 2011. –172 с.

32 Кобылкин, И. Ф. Материалы и структуры легкой бронезащиты: учебник / И. Ф. Кобылкин, В. В. Селиванов. – М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2014. – 191 с.

33. Савиных, А. С. Динамическая прочность реакционно-спечённой керамики / А. С. Савиных, Г. В. Гаркушин, С. В. Разорёнов, В. И. Румянцев // ЖТФ. – 2015. – Т. 85. – В 6. – С. 77-82.

34. Степанов, Г. В. Влияние скорости нагружения на прочность керамических материалов на основе самосвязанного карбида кремния / Г. В. Степанов,

В. И. Зубов, А. Л. Майстренко, В. Г. Кулич, С. И. Шестаков, Л. И. Александрова, В. И. Куш // Проблемы прочности. – 2010. – № 3. – С. 79-88.

35. Кременчугский, М. В. Сверхлегкие керамические бронезащитные материалы, получаемые с применением наноструктурных механоактивированных порошков карбида бора / М. В. Кременчугский, Г. Г. Савкин, В. И. Малинов, А. И. Рачковский, Г. Ю. Сморгачев // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 3. – № 3–4. – С. 141–146.

36. Лякишев, Н. П. Перспективные направления получения и обработки материалов / Н. П. Лякишев, Б. А. Калинин, М. И. Солонин // Бюллетень Межрегионального общества металловедов. – 2000. – № 1. – С. 22- 47.

37. Беляков, А. В. Особенности внедрения наноматериалов и нанотехнологий на керамических предприятиях / Под редакцией д-ра тех. наук О. П. Солоненко // Современные керамические материалы и их применение: Труды научно-практической конференции. – Новосибирск: Изд-во «Сибпринт», 2010 – 132 с.

38. Шульженко, А. А. Формирование поликристаллического карбида бора с повышенной вязкостью разрушения / А. А. Шульженко, Г. С. Олейник, Д. А. Стратийчук // Порошковая металлургия. – 2005. – № 1/2. – С. 90-101.

39. Бакунов, В. С. Особенности технологии высокоплотной технической керамики. Активность оксидных порошков при спекании / В. С. Бакунов, Е. С. Лукин // Стекло и керамика. – 2008. – № 11. – С. 21-25.

40. Верещагин, В. И. Функциональная керамика / В. И. Верещагин и др. – Новосибирск: Наука, 2004. – 350 с.

41. Перельман, В.Е. Формование порошковых материалов – М.: Металлургия, 1979. – С. 232.

42. Кораблев, Д. В. Износостойкая керамика на основе системы V_4C-TiB_2-SiC [Электронный ресурс] / Д. В. Кораблев // Режим доступа: <http://www.virial.ru/upload/medialibrary/93e/korablev.pdf>

43. Кораблев, Д.В. Механическая активация шихты для обеспечения свободного спекания плотной керамики B_4C-TiB_2-SiC [Электронный ресурс] / Д. В. Кораблев, С. С. Орданьян, В. И. Румянцев, В. Н. Фищев // Режим доступа: <http://www.virial.ru/upload/medialibrary/918/doc.pdf>
44. Гаршин, А. П. Керамика для машиностроения / А. П. Гаршин, В. М. Гропянов, Г. П. Зайцев, С. С. Семенов. – М.: Научтехлитиздат, 2003. – 384 с.
45. Андриевский, Р. А. Прочность тугоплавких соединений / Р. А. Андриевский, А. Г. Ланин, Г. А. Рымашевский. – М.: Металлургия, 1974. – 232 с.
46. Nyukjae, L. Hardness and Fracture Toughness of Pressureless-Sintered Boron Carbide (B_4C) / L. Nyukjae, F. Robert // Issue. – 2002. – V. 85. – P. 1291-1293.
47. Голубева, Н. А. Исследование свойств реакционно-связанного карбида бора / Н. А. Голубева, Л. А. Плясункова, И. Ю. Келина, Е. С. Антонова, А. А. Журавлёва // Новые огнеупоры. – 2014. – № 3. – С. 43-47.
48. Перевислов, С. Н. Жидкофазно-спечённые керамические материалы на основе карбида бора / С. Н. Перевислов // Вестник НТУ. – 2014. – № 53. – С. 84-88.
49. Ordan'yan, S. S. Interaction in $B_4C-Me^V B_2$ systems / S. S. Ordan'yan, A. I. Dmitriev, K. T. Bizhev, E. K. Stepanenko // Soviet powder metallurgy and metal ceramics. – 1988. – Т. 26. – № 10. – P. 834-836.
50. Орданьян, С. С. Взаимодействие в системе $B_4C-W_2B_5-TiB_2$ / С. С. Орданьян, А. А. Болдин // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. – № 3. – С. 7-10.
51. Dobedoe, R. S. Spark plasma sintering of ceramics / R. S. Dobedoe, G. D. West, M. H. Lewis // Bulletin of European Ceramic Society. – 2003. – V. 1. – P. 19-24.

52. Dariel, M. P. Reaction bonded boron carbide: recent development / M. P. Dariel, N. Frage // *Adv. Appl. Ceram.* – 2012. – V. 111. – P. 301-310.

53. Мержанов, А. Г. Способ получения сверхтвердого материала на основе карбида бора / А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Н. М. Рубцов, В. И. Черныш, Г. И. Цветков // Патент. RU 2209799. – 2001.

54. Несмелов, Д. Д. Реакционно-спеченные материалы на основе карбида бора и карбила кремния (обзор) / Д. Д. Несмелов, С. Н. Перевислов // *Стекло и керамика.* – 2014. – № 9. – С. 14-21.

55. Голубева, Н. А. Исследование свойств реакционно-связанного карбида бора / Н. А. Голубева, Л. А. Плясункова, И. Ю. Келина, Е. С. Антонова, А. А. Журавлёва // *Новые огнеупоры.* – 2014. – № 3. – С. 43-47.

56. Блинков, И. В. Использование нанопорошков карбида бора для изготовления высокопрочной керамики / И. В. Блинков, В. Н. Аникин // *Сборник тезисов докладов 2 международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий.* – 2009. – С. 351-352.

57. Федорченко, И. М. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства области применения: справочник / И. М. Федорченко, И. Н. Францевич, И. Д. Радомысльский. – Киев: Наукова думка, 1985. – 624 с.

58. Попильский, Р. Я. Прессование порошковых керамических масс / Р. Я. Попильский, Ю. Е. Пивинский. – М.: Металлургия, 1983. – 176 с.

59. Кислый, П.С. Композиционные сверхтвердые материалы: сб. науч. работ. / П. С. Кислый. – Киев: ИСМ АН УССР, 1979. – 160 с.

60. Ostapenko, I. T. Densification of boron carbide powder during hot pressing / I. T. Ostapenko, V. V. Slezov, R. V. Tarasov, N. F. Kartsev, V. P. Podtykan // *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* – 1979. – V. 18. – I. 5. – P. 312-316.

61. Григорьев, О. Н. Горячее прессование карбида бора - структурообразование и свойства / О. Н. Григорьев // *Огнеупоры и техническая керамика.* – 2005. – №.3. – С. 28-32.

62. Ткаченко, Ю. Г. Формирование структуры и фазового состава при горячем прессовании смесей порошков карбида бора и алюминия / Ю. Г. Ткаченко, М. С. Ковальченко // Порошковая металлургия. – 2011. – № 3/4. – С. 98-109.

63. Raichenko, A. The analysis of the electric heating of the WC-Co hard-alloy under consideration of the temperature dependence / A. Raichenko, E. Chernikova, E. Olevsky // J. de Physique IV. – 1993. – V. 3. – P. 1235-1239

64. Болдин, М. С. Физические основы технологии электроимпульсного плазменного спекания: электронное учебно-методическое пособие / М.С. Болдин. – Н.-Новгород, 2012. – 59 с.

65. Bloxam, A. G. Improved manufacture of electric incandescence lamp filaments from tungsten or molybdenum or an alloy thereof / A. G. Bloxam // GB Patent No. 9020. – 1906.

66. Munir, Z. A. Electric current activation of sintering: A review of the pulsed electric current sintering process / Z. A. Munir, D. V. Quach, M. Ohyanagi // J. Amer. Ceram. Soc. – 2011. – V. 94. – P. 1-19.

67. Orru, R. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering / R. Orru, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti, G. Cao // Mater. Sci. Eng. – 2009. – R 63. – P. 127-287.

68. Grasso, S. Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906–2008 / S. Grasso, Y. Sakka, G. Maizza // Sci. Technol. Adv. Mater. – 2009. – V. 10. – P. 1-24.

69. Garay, J. E. Current-activated, pressure-assisted densification of materials / J.E. Garay // Ann. Rev. Mater. Research. – 2010. – V. 40. – P. 445-468.

70. Johnson, D. L. Comment on «Temperature-gradient-driven diffusion in rapid rate sintering» / D. L. Johnson // J. Am. Ceram. Soc. – 1990. – V. 73[8]. – P. 2576-2578.

71. Zhou, Y. Effects of heating rate and particle size on pulse electric current sintering of alumina / Y. Zhou, K. Hirao, Y. Yamauchi, S. Kanzaki // *Scripta Mater.* – 2003. – V. 48. – P. 1631-1636.

72. Ivensen, V. A. Densification of metal powders during sintering / V. A. Ivensen. – New York: Consultants Bureau, 1973. – 242 p.

73. Dabhade, V. V. Initial sintering kinetics of attrition milled nanocrystalline titanium powders / V. V. Dabhade, T. R. Rama Mohan, P. Ramakrishnan // *Mat. Sci. Eng.* – 2006. – V. 452-453. – P. 386-394.

74. Bhattacharjee, P. P. Effect of sintering temperature on grain boundary character distribution in pure nickel / P. P. Bhattacharjee, S. K. Sinha, A. Upadhyaya // *Scripta Mat.* – 2007. – V. 56. – P. 13-16.

75. Olevsky, E. Consolidation enhancement in spark-plasma sintering: Impact of high heating rates / E. Olevsky, S. Kandukuri, L. Froyen // *J. App. Phys.* – 2007. – V. 102. – P. (114913)1-8.

76. Райченко, А.И. Основы процесса спекания порошков пропусканием электрического тока / А.И. Райченко. – М.: Metallurgy, 1987. – 128 с.

77. Song, X. Y. Neck formation and self-adjusting mechanism of neck growth of conducting powders in spark plasma sintering / X. Y. Song, X. M. Liu, J. X. Zhang // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2006. – V. 89 (2). – P. 494-500.

78. Young, R. M. Reply / R. M. Young, R. McPherson // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1990. – V. 73. – I. 8. – P. 2579-2580

79. Korniyushin, Yu. V. Driving forces and kinetics of diffusion processes during sintering / Yu. V. Korniyushin, S. P. Oshkadyorov // *Sci. Sintering.* – 1988. – V. 20. – P. 97-100.

80. Korte, C. Transport processes in temperature gradients: thermal diffusion and Soret effect in crystalline solids / C. Korte, J. Janek, H. Timm // *Solid State Ionics.* – 1997. – V. 103-105. – P. 465-470.

81. Timm, H. On the Soret effect in binary nonstoichiometric oxides / H. Timm, J. Janek // *Solid State Ionics*. – 2005. – V. 176. – P. 1131-1143.

82. Овсиенко, А. И. Керамика на основе карбида бора, полученная методом SPS-спекания / А. И. Овсиенко, С. С. Османов, С. С. Орданьян, В. И. Румянцев // *Материалы научной конференции, посвящённой 185-ой годовщине образования Санкт-Петербургского технологического институт (технического университета)*. – 2013. – С. 170-171.

83. Zhang, L. M. Fabrication of B-C ceramics by reactive synthesis and densification using spark plasma sintering / L. M. Zhang, S. Zhang, Q. Shen, C. B. Wang, L. Li // *Global Road map of Ceramics - ICC 2 Proceedings*. – Verona. – 2008.

84. Hallam, D. The correlation of indentation behavior with ballistic performance for spark plasma sintered armor ceramics / D. Hallam, A. Heatona, B. Jamesa, P. Smithb, J. Yeomans // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2015. – V. 35. – P. 2243-2252.

85. Перевислов, С. Н. Получение материалов на основе SiC и Si₃N₄ методом высокоимпульсного плазменного спекания / С. Н. Перевислов, Д. Д. Несмелов, М. В. Томкович // *Вестник Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского*. – 2013. – № 2(2). – С. 107-114.

86. Хасанов, О. Л. Построение кривых уплотнения керамических порошков на основе однопараметрического уравнения прессования / О. Л. Хасанов, Э. С. Двилис, В. М. Соколов // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2001. – № 1. – С. 40 - 44.

87. Пат. 2225280 Российская федерация. Способ прессования порошковых материалов (варианты) и устройство для его осуществления / Э.С. Двилис, О.Л. Хасанов, Ю.П. Похолков, В.М. Соколов – 2004.

88. Курзина, И. А. Рентгенофазовый анализ нанопорошков. Методические указания к выполнению лабораторной работы для магистрантов / сост. И.

А. Курзина, А. Ю. Годымчук, А. А. Качаев. – Т.: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 14 с.

89. Геллер, Ю. А. Материаловедение. Методы анализа, лабораторные работы и задачи / Ю. А. Геллер, А. Г. Рахштадт. – М.: Металлургия, 1983. – 384 с.

90. Marshall, D. B. Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics: The Lateral Crack System / D. B. Marshall, B. R Lawn, A. G. Evans // Journal American Ceramics Society. – 1982. – V. 65. – № 11. – P. 561-566.

91. Niihara, K. Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios / K. Niihara, R. Morena, D. P. H. Hasselman // J. Mater. Sci. Lett. – 1982. – V. 1. – P. 13-16.

92. Белов, Н. Н. Механизм измельчения частиц при получении субмикронных порошков тугоплавких соединений в пневмоциркуляционном аппарате / Н. Н. Белов, Ю. А. Бирюков, А. Т. Росляк // Доклады Академии наук. – 2004. – Т. 397. – № 3. – С. 337-341.

93. Лобанова, Г. Л. Исследование адсорбции азота на порошках алюминия, полученных методом электрического взрыва проводников / Г. Л. Лобанова, С. П. Журавков, А. В. Пустовалов // Известия высших учебных заведений. – 2011. – Т. 54. – № 11 (3). – С. 168-171.

94. **Khasanov, A.O.** Production of high-dense ceramics from B4C powder by SPS method / A. O. Khasanov, A. A. Kachaev // Nanophotonics and Nanomaterials: Program and Abstracts of German-Russian Forum - Tomsk: TPU Press, 2010. - P. 26.

95. **Хасанов, А. О.** Определение оптимальных режимов изготовления высокоплотной керамики из порошка карбида бора методом спекания в искровом разряде плазмы / А. О. Хасанов, З. Г. Бикбаева, В. В. Полисадова, Я. В. Валова и др.; под редакцией докт. Техн. Наук О.П. Солоненко // Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение (КерамСиб-2011):

Труды III Международной научно-практической конференции и специализированной выставки. – Новосибирск: Изд-во «Нонпарель», 2011. – 122с.

96. Xiaoguang, L. Densification behavior and related phenomena of spark plasma sintered boron carbide / L. Xiaoguang, J. Dongliang, Z. Jingxian, L. Qingling, Ch. Zhongming, H. Zhengren // *Ceramics International*. – 2014. – V. 40. – P. 4359-4366.

97. Vargas-Gonzalez, L. Flexural strength, fracture toughness and hardness of silicon carbide and boron carbide armor ceramics / L. Vargas-Gonzalez, R. F. Speyer, J. Campbell // *International journal of Applied Ceramic Technology*. – 2010. – V. 7. – № 5. – P. 643-651.

98. Нешпор, В. С. Физико-механические характеристики высокотвердых поликристаллических материалов / В. С. Нешпор, Г. П. Зайцев, Л. Я. Славина // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 1995. – № 5. – С. 2-5.

99. Koval'chenko, M. S. Theory and technology of sintering, thermal, and chemothermal treatment process / M. S. Koval'chenko, Yu. G. Tkachenko, L. F. Ochkas, D. Z. Yurchenko, V. B. Vinokurov // *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 1987. – V. 26. – I. 11. – P. 881-884.

100. Mashhadia, M. Pressureless sintering of boron carbide / M. Mashhadia, E. Taheri-Nassaja, V. M. Sglavob // *Ceramics International Volume*. – 2010. – V. 36. – I. 1. – P. 151-159.

101. Хасанов, О. Л. Определение оптимальных режимов изготовления высокоплотной керамики из порошка карбида бора методом спекания в плазме искрового разряда / О. Л. Хасанов, Э. С. Двилис, **А. О. Хасанов**, З. Г. Бикбаева, В. В. Полисадова // *Известия Томского политехнического университета*. – 2012. – Т. 320. – № 2. – С. 58-62.

102. **Хасанов, А. О.** Влияние ультрадисперсной добавки порошка карбида бора на прочностные свойства керамики, изготовленной SPS –методом / А. О. Хасанов, Ю. А. Бирюков, З. Г. Бикбаева и др.; под редакцией докт. Техн.

Наук О.П. Солоненко // Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение (КерамСиб-2011): Труды III Международной научно-практической конференции и специализированной выставки. – Новосибирск: Изд-во «Нонпарель», 2011. – 122 с.

103. Khasanov, O. Properties of B₄C ceramics, manufactured by SPS-method with submicron's additive powder / O. Khasanov, Yu. Birukov, E. Dvilis, **A. Khasanov** and oth. // 5th International Scientific Seminar on "Nanotechnology, Energy, Plasma, Laser". – Fraunhofer: Fraunhofer IKTS, 2011. – P. 10.

104. Хасанов, О.Л. Свойства бронекерамики В₄С, изготовленной методом SPS с применением ультрадисперсного порошка / О. Л. Хасанов, **А. О. Хасанов**, З. Г. Бикбаева, В. В. Полисадова, Э. С. Двилис // Сб. докладов международной научно-практической конференции «Средства индивидуальной бронезащиты». – М.: Информационное агентство «Оружие России», 2013. – С. 26.

105. Khasanov, O. Increased properties of the B₄C ceramics produced by SPS method using fraction of submicron powder / O. Khasanov, Z. Bikbaeva; **A. Khasanov** // 10th CMCEE. International Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications. Program and Abstracts. – Fraunhofer: Fraunhofer IKTS, 2012. – P. 78.

106. Khasanov, O. Development of B₄C Nanostructured ceramics / O. Khasanov, E. Dvilis, **A. Khasanov**, A. Kachaev // Proceedings of IFOST 2012. The 7th International Forum on Strategic Technology IFOST 2012. – 2012. – V. 1. – P. 469-471.

107. Хасанов, О. Л. Влияние ультрадисперсной фракции порошка карбида бора на прочностные свойства керамики, изготовленной методом SPS / О. Л. Хасанов, Э. С. Двилис, **А. О. Хасанов**, Ю. А. Бирюков // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 5/2. – С. 270-276.

108. Khasanov, O. L. Influence of ultradispersed fraction of boron carbide powder on strength properties of the ceramics manufactured by SPS method / O. L.

Khasanov, E. S. Dvilis, **A. O. Khasanov**, Z. G. Bikbaeva, V. V. Polisadova, T. V. Milovanova // Advanced Materials Research. – 2014. – V. 872. – P. 45-51.

109. Khasanov, O. Net shaping nanopowders with powerful ultrasonic action and methods of density distribution control / O. L. Khasanov, E. S. Dvilis // J. Adv. Appl. Cer. – 2008. – V. 107. – I. 3. – P. 135-141.

110. Омаров, Г. Ж. Физико-механические свойства длинномерных керамических образцов карбида бора [Электронный ресурс] / Г. Ж. Омаров, **A. O. Хасанов**, И. А. Шулепов // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов X Международной конференции студентов и молодых ученых. – Томск: ТПУ, 2013 – Режим доступа: http://science-persp.tpu.ru/Previous%20Materials/Konf_2013.pdf – С. 930-932.

111. **Хасанов, А. О.** Физико-механические свойства образцов карбида бора, изготовленных из порошков с добавками наночастиц / **A. O. Хасанов**, Э. С. Двилис, О. Л. Хасанов, З. Г. Бикбаева, В. В. Полисадова, И. А. Шулепов // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 12/2. – С. 222-225.

112. Хасанов, О. Л. Свойства керамик SiC, B₄C, изготовленных с применением нанопорошков / О. Л. Хасанов, Э. С. Двилис, А. А. Качаев, **A. O. Хасанов** // V Всероссийская конференция по наноматериалам: сборник материалов. – Москва: ИМЕТ РАН, 2013. – С. 280-281.

113. **Khasanov, A.** The SiC and B₄C ceramics produced by SPS method with addition of nanopowders / A. Khasanov, E. Dvilis, A. Kachaev, O. Khasanov // Programme & Abstract. German-Russian Forum Nanotechnology. Tomsk. – 2013. – P. 23.

114. Хасанов, О. Л. Влияние физических свойств порошка B₄C на прочностные свойства керамики, полученной SPS спеканием / О. Л. Хасанов, Э. С. Двилис, З. Г. Бикбаева, В. В. Полисадова, **A. O. Хасанов**, М. С. Петюкевич, А. С. Братухина, Ю. Пан // Известия вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 9/3. – С. 249-254.

115. **Хасанов, А. О.** Исследование механических свойств и микроструктуры керамики B_4C , полученной из порошков субмикронной фракции с нанодобавками [Электронный ресурс] / А. О. Хасанов, М. С. Петюкевич, А. С. Братухина // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XI Международной конференция студентов и молодых ученых. – Томск: ТПУ, 2014. – Режим доступа: <http://www.lib.tpu.ru/fulltext/c/2014/C21/328.pdf>. – С. 971-973.

116. Khasanov, O. L. Influence of Physical Properties of B_4C Powder on the Strength Properties of the Ceramics Manufactured by SPS Sintering / O. L. Khasanov, E. S. Dvilis, Z. G. Bikbaeva, V. V. Polisadova, **A. O. Khasanov**, M. S. Petukevich, T. V. Milovanova // *Advanced Materials Research*. – 2015. – V. 1085. – P. 312-316.

117. Буцык, О. В. Керамические материалы на основе карбидов кремния и бора / О. В. Буцык, Т. А. Хабас, А. А. Качаев, **А. О. Хасанов**, Э. С. Двилис // *Известия вузов. Физика*. – 2013. – Т. 56. – № 7/2. – С. 182-188.

118. Петюкевич, М. С. Структура бимодальных порошковых смесей карбида бора / М. С. Петюкевич, Ю. Ф. Иванов, О. Л. Хасанов, А. А. Качаев, Э. С. Двилис, **А. О. Хасанов**, А. С. Братухина // *Известия вузов. Физика*. – 2014. – Т. 57. – № 9/3. – С. 202-207.

119. Буцык, О.В. Фазовый состав и свойства карбидных порошковых материалов и их влияние на спекаемость керамики / О. В. Буцык, Т. А. Хабас, А. А. Качаев, **А. О. Хасанов** // *Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение (КерамСиб-2012): Материалы IV Международной научно-практической конференции*. – Новосибирск: Изд. «Параллель», 2012. – С. 37.

120. Безменов, А. Е. Справочник инструментальщика. Том 1. / А. Е. Безменов; под общ. ред. В. Г. Люльченко. – М.: МАШГИЗ, 1949. – 414 с.

121. Khasanov, O. Application of SPS Technique for Sintering Different Kinds of Ceramics Using Nanostructured Powders / O. Khasanov, E. Dvilis, **A. Khasanov** // Abstracts of Japan-Russia Workshop on Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure. 19th SPS Forum. IMR Tohoku University, Sendai. – 2014. – P. 22-28.

122. **Хасанов, А. О.** Моделирование трехкомпонентной смеси порошков для получения прочностной керамики [Электронный ресурс] / А. О. Хасанов, Н. В. Каширина // Современное материаловедение: материалы и технологии новых поколений: сборник трудов Всероссийской школы-семинара с международным участием. – Томск: Изд-во ТПУ, 2014. – Режим доступа: <http://www.lib.tpu.ru/fulltext/c/2014/C39/012.pdf>. – С. 53-56.

123. Khasanov, O. Spark plasma sintering of metal-matrix composites with hard ceramic and refractory metal inclusions: modeling and experimentation / O. Khasanov, E. Olevsky; E. Dvilis; **A. Khasanov** and oth. // 14th International Conference of the European Ceramic Society. Book of abstracts. – Abstracts available in the USB only.

124. Хасанов, О. Л. Построение кривых уплотнения керамических порошков на основе однопараметрического уравнения прессования / О. Л. Хасанов, Э. С. Двилис, В. М. Соколов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001. – № 1. – С. 40-44.

125. Хасанов, О. Л. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий / О. Л. Хасанов, Э. С. Двилис, З. Г. Бикбаева, А. А. Качаев, В. В. Полисадова. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – 269 с.

126. Хасанов, О. Л. Откольное разрушение поверхности керамик при индентировании / О. Л. Хасанов, В. К. Струц, Э. С. Двилис, З. Г. Бикбаева, В. В. Полисадова, А. А. Качаев, Т. В. Милованова, **А. О. Хасанов**, Г. Ж. Омаров //

Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 5/2. – С. 276-283.

127. Бердигов, В. Ф. Основные закономерности упругопластического деформирования и хрупкого разрушения высококочетвёрдых хрупких материалов при микровдавливании и царапании пирамидальными алмазными наконечниками / В. Ф. Бердигов, Н. И. Богомолов, А. В. Бабанин, М. Д. Катрич // В кн.: Новое в области испытаний на микротвёрдость. – М.: Наука, 1974. – С.119–124.

128. Бикбаева, З. Г. Характер деформирования поверхности керамики В₄С при локальных нагружениях / З. Г. Бикбаева, В. В. Полисадова, А. А. Качаев, В. К. Струц, **А. О. Хасанов** и др.; под редакцией докт. Техн. Наук О.П. Солоненко // Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение (КерамСиб-2011): Труды III Международной научно-практической конференции и специализированной выставки. – Новосибирск: Изд-во «Нонпарель», 2011. – 107 с.

129. Хасанов, О. Л. Характер разрушения поверхности керамики В₄С при локальном нагружении / О. Л. Хасанов, В. К. Струц, З. Г. Бикбаева, В. В. Полисадова, Э. С. Двилис, А. А. Качаев, **А. О. Хасанов**, Ю. А. Бирюков // Физика и химия обработки материалов. – 2013. – № 2. – С. 41-47.

130. **Хасанов, А. О.** Микротвердость и вязкость разрушения бронекерамики В₄С, полученной SPS синтезом [Электронный ресурс] / А. О. Хасанов, Я. В. Валова, Л. В. Саенко; под ред. Г. В. Ляминой, Е. А. Вайтулевич // Перспективы развития фундаментальных наук: труды VIII Международной конференции студентов и молодых ученых. – Томск: Изд-во ТПУ, 2011. – Режим доступа: http://science-persp.tpu.ru/Previous%20Materials/Konf_2011.pdf – С. 43–45.

131. Омаров, Г.Ж. Особенности разрушения поверхности керамики карбида бора при локальных нагружениях / Г.Ж. Омаров, О.Л. Хасанов, З. Г. Бикбаева, **А. О. Хасанов** и др. // Байкальский материаловедческий форум: Матери-

алы всероссийской научной конференции с международным участием. – Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 2012 – Т. 1 – С. 138-139.

132. Yonezu, A. Indentation induced lateral crack in ceramics with surface hardening. / A. Yonezu, B. Xu, X. Chen // Mater.Sci.Eng.A. – 2009. – V. 507. – I. 1-2. – P. 226-235.

133. Новиков, С. А. Разрушение материалов при воздействии интенсивных ударных нагрузок / С. А. Новиков // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 6. – С. 116-121.

134. Стокс, Р. Дж. Микроскопические аспекты разрушения керамики / Р. Дж. Стокс // В сб.: Разрушение. М.: Мир, 1976. – Т. 7. – Ч. 1. – С. 129-219.

135. Носов, Ю. Г. Последствие при испытании корунда на микротвердость / Ю. Г. Носов, Л. И. Деркаченко // ЖТФ. – 2003. – Т. 72. – С. 139-144.

136. Dvilis, E. S. Pattern of the B₄C ceramics surface deformation at local loading / E. S. Dvilis, O. L. Khasanov, Z. G. Bikbaeva, V. V. Polisadova, V. K. Struts, G. J. Omarov, **A. O. Khasanov** // Advanced Materials Research. – 2014. – V. 872. – P. 60-64.

137. Saenko L. Pattern of the B₄C ceramics surface deformation at local loading / L. Saenko, Z. Bikbaeva, **A. Khasanov** and oth. // 5th International Scientific Seminar on “Nanotechnology, Energy, Plasma, Laser“. – Fraunhofer: Fraunhofer IKTS, 2011. – P. 16.

138. Хасанов, О.Л. Модельно-экспериментальное изучение области локальной деформации и разрушения при индентировании поверхности керамик / О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, З.Г. Бикбаева, В.В. Полисадова, **A.О. Хасанов** // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «II Байкальский материаловедческий форум». – Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 2015 – Ч. 1. – С. 256-257.

139. **Хасанов, А. О.** Характер разрушения поверхности керамики B₄C при локальном нагружении / А. О. Хасанов, Л. В Саенко., Г. Ж. Омаров //

Сборник научных трудов IX Международная конференция студентов и молодых ученых: Перспективы развития фундаментальных наук. Россия, Томск: Изд-во ТПУ, 2012. – С. 200-202.

140. **Хасанов, А. О.** Развитие коллекторного и ультразвукового способов прессования порошковых материалов / А. О. Хасанов, А. А. Качаев // Труды XIII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии». – Томск: Изд-во ТПУ. – 2007. – Т. 2. – С. 236-238.

141. Khasanov, O. Collector dies for increasing the applied pressure at SPS of parts having special shapes / O. Khasanov, E. Dvilis; **A. Khasanov**, A. Kachaev // Abstracts of the Int. Conf. on Sintering 2014. – Dresden. – 2014. – P. 296-297.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

АКТ

приемочных испытаний

опытных образцов элементов керамических броневых из карбида бора, РАСЛ.757531.301
и технологического процесса их производства, РАСЛ.10201.10083
договор от 16 сентября 2010 г. № X-5028
в рамках договора от 07 сентября 2010 г. № 13.G25.31.0021 между Министерством
образования и науки Российской Федерации и ХК ОАО «НЭВЗ-Союз»

«19» декабря 2012 г.

г. Новосибирск

Комиссия в составе:

Председатель комиссии:

- Исполнительный директор ЗАО «НЭВЗ-КЕРАМИКС»

Медведко Олег
Викторович

Заместители Председателя комиссии

- Технический директор ХК ОАО «НЭВЗ-Союз»

Дейс Гуго
Александрович

- Исполнительный директор ХК ОАО «НЭВЗ-Союз»

Семченко Анатолий
Георгиевич

Члены комиссии:

- Старший научный сотрудник НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» ФГБОУ ВПО НИ ТПУ

Двилис Эдгар
Сергеевич

- Технический директор ЗАО «НЭВЗ-КЕРАМИКС»

Калашников Евгений
Александрович

- Руководитель проекта «НЭВЗ-ТПУ»

Марков Владимир
Николаевич

- Главный технолог ЗАО «НЭВЗ-КЕРАМИКС»,

Сериков Геннадий
Яковлевич

- Директор по проектному инвестированию регионального фонда научно-технического развития Санкт-Петербурга (представитель организации – Монитора проекта)

Спявак Владимир
Игоревич

- Зам. технического директора ХК ОАО «НЭВЗ-Союз»

Фихман Михаил
Исаакович

- Директор НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» ФГБОУ ВПО НИ ТПУ

Хасанов Олег
Леонидович

назначенная приказом по ХК ОАО «НЭВЗ-Союз» от 20 августа 2012 г. №224/1, в период с 18 декабря 2012 г. по 19 декабря 2012 г., рассмотрела результаты приёмочных испытаний опытных образцов, РАСЛ.757531.301 и технологического процесса их производства, РАСЛ.10201.10083 (далее – объекты испытаний). Место проведения испытаний: технологического процесса – ЗАО «НЭВЗ-КЕРАМИКС», опытных образцов – НОИЦ «НМНТ» ИФВТ ФГБОУ ВПО НИ ТПУ.

1. Комиссией установлено:

1.1. Программа приемочных испытаний выполнена полностью.

1.2. Объекты испытаний и их техническая документация выдержали приёмочные испытания: опытные образцы по Программе и методикам РАСЛ.757531.302 ПМ6, технологический процесс по Программе и методикам РАСЛ.757531.302 ПМ7.

2. Выводы

2.1. Объекты испытаний соответствуют всем требованиям, заданным Техническими Требованиями (вторая редакция) к договору №13.G25.31.0021 от 07 сентября 2010г. между ХК ОАО «НЭВЗ-Союз» и Минобрнауки России.

2.2. Техническая документация на объекты испытаний в техническом и патентно-правовом аспекте пригодна для постановки на производство и последующей реализации продукции.

3. Замечания и рекомендации

3.1. Присвоить рабочей конструкторской документации РАСЛ.757531.301 и рабочей технологической документации РАСЛ.10201.10083 литеру «О₁».

3.2. Согласовать технические условия «Керамика броневая на основе карбида бора», ТУ 1976-075-07621739 – 2011, «Элементы керамические броневые из карбида бора», ТУ 3493-069-07621739 – 2011, присвоить им литеру «О₁».


3.3. Корректировка конструкторской, технологической документации и технических условий не требуется.

Приложения

1. Протоколы приемочных испытаний опытных образцов по разделу 4 РАСЛ.757531.302 ПМ6: № 1-ТКББ изд. от 29.11.2012 г., № 2-ТКББ изд. от 29.11.2012 г., № 3-ТКББ изд. от 29.11.2012 г., № 4-ТКББ изд. от 29.11.2012 г., № 5-ТКББ изд. от 29.11.2012 г., № 6-ТКББ изд. от 29.11.2012 г., № 7-ТКББ изд. от 29.11.2012 г., 1 экз. на 21 л.

2. Протоколы приемочных испытаний технологического процесса по разделу 4 РАСЛ.757531.302 ПМ7: № 1-ТКББ от 29.11.2012 г., № 2-ТКББ от 29.11.2012 г., № 3-ТКББ от 29.11.2012 г., № 4-ТКББ от 29.11.2012 г., № 5-ТКББ от 29.11.2012 г., № 6-ТКББ от 29.11.2012 г., № 7-ТКББ от 29.11.2012 г., № 8-ТКББ от 29.11.2012 г., № 9-ТКББ от 29.11.2012 г., № 10-ТКББ от 29.11.2012 г., в 1 экз. на 30 л.




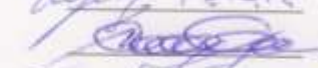
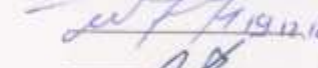


Председатель комиссии:

 / О.В. Медведко /

Зам. председателя

 / Г.А. Дейс /
 / А.Г. Семченко /

Члены комиссии:

 / Э.С. Двилис /
 / Е.А. Калашников /
 / В.Н. Марков /
 / Г.Я. Сериков /
 / В.И. Спивак /
 / М.И. Фихман /
 / О.Л. Хасанов /

ПРОТОКОЛ
испытания по пункту № 4.2.2

Программы и методикам приёмочных испытаний
элементов керамических броневых на основе карбида бора
РАСЛ.757531.302 ПМ6

№ 6-ТКББ изд.

29 ноября 2012 г.

1. Объект испытания: опытные образцы элементов керамических броневых на основе карбида бора в количестве 3 шт., заводские номера №№ 1-3, акт заводского изготовления № 9-ТКББ от 23.11.2012г.

2. Цель испытания: проверка соответствия объекта испытания требованиям пункта № 3.1.7.3. Технических требований.

3. Дата начала испытания: 10 ноября 2012 г.

4. Дата окончания испытания: 29 ноября 2012 г.

5. Место проведения испытания: НОИЦ «НМНТ» ИФВТ ТПУ

6. Средства проведения испытаний:

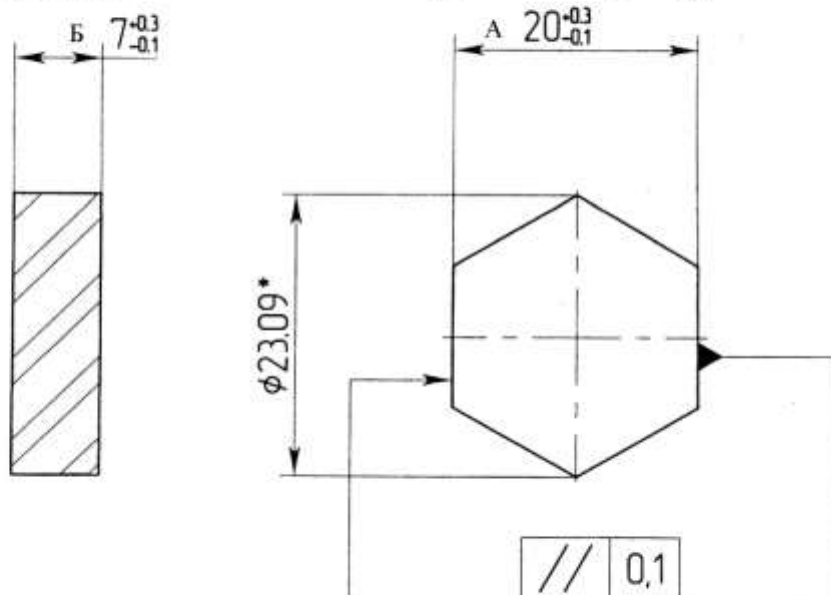
Штангенциркуль ШЦ-1-150-0.05 (ГОСТ 166-89), калиброван 01.02.2012 г.

7. Результаты испытания:

Испытания проводились на опытных образцах элементов керамических броневых на основе карбида бора по чертежу РАСЛ.757531.301, изготовленных в количестве 3 шт. в технологических режимах согласно комплекта ТД по РАСЛ.757531.301 ПИ.

Проводили измерения следующих размеров образцов по чертежу РАСЛ.757531.301.

Измеряемый размер	Обозначение	Значение
ширина шестигранника	А	$20^{+0,3}_{-0,1}$
высота шестигранника	Б	$7^{+0,3}_{-0,1}$



* – размер для справок;

Результаты испытания образцов:

№ обр.	Размер	Ед. изм.	Требования к параметру		Измеренное значение
			Номинальное значение	Предельное отклонение	
1	А	мм	20	$^{+0,3}_{-0,1}$	20,0
	Б	мм	7	$^{+0,3}_{-0,1}$	7,1
2	А	мм	20	$^{+0,3}_{-0,1}$	20,0
	Б	мм	7	$^{+0,3}_{-0,1}$	6,95
3	А	мм	20	$^{+0,3}_{-0,1}$	20,0
	Б	мм	7	$^{+0,3}_{-0,1}$	7

8. Выводы:

8.1 Объект испытания «опытные образцы элементов керамических броневых на основе карбида бора» выдержал испытание по пункту № 4.2.2 Программы и методики РАСЛ.757531.302 ПМ6.

8.2 Объект испытания «опытные образцы элементов керамических броневых на основе карбида бора» соответствует требованиям пункта № 3.1.7.3 технических требований.

Испытание проводили:

Инженер каф. «НМНТ»
ИФВТ ТПУ



А.О. Хасанов

с.н.с. НОИЦ «НМНТ» ИФВТ
ТПУ



Э.С. Двилис

ПРОТОКОЛ
испытания по пункту № 4.2.4

Программы и методикам приёмочных испытаний
элементов керамических броневых на основе карбида бора
РАСЛ.757531.302 ПМ6

№ 1-ТКББ изд.

29 ноября 2012 г.

1. Объект испытания: опытные образцы элементов керамических броневых на основе карбида бора в количестве 3 шт., заводские номера №№ 1-3, акт заводского изготовления № 1-ТКББ от 23.11.2012г.

2. Цель испытания: проверка соответствия объекта испытания требованиям пункта № 3.1.7.3. Технических требований.

3. Дата начала испытания: 10 ноября 2012 г.

4. Дата окончания испытания: 29 ноября 2012 г.

5. Место проведения испытания: НОИЦ «НМНТ» ИФВТ ТПУ

6. Средства проведения испытаний:

Штангенциркуль ШЦ-1-150-0.05 (ГОСТ 166-89), калиброван 01.02.2012 г., Весы электронные ВЛТЭ-150, точность измерения 0,01, зав.№ А-196, калиброваны 02.07.2012 г

7. Результаты испытания:

Испытания проводились на опытных образцах элементов керамических броневых на основе карбида бора по чертежу РАСЛ.757531.301, изготовленных в количестве 3 шт. в технологических режимах согласно комплекта ТД по РАСЛ.757531.301 ПИ.

Плотность изделия измерялась геометрическим методом по формуле:

$$\rho = \frac{m}{2 \cdot \sqrt{3} \cdot r^2 \cdot h}$$

где: m – масса образца (г);

r – радиус вписанной в шестиугольник окружности (см);

h – высота образца (см).

Результаты испытания образцов:

№ обр.	Наименование параметра	Ед. изм.	Требования к параметру		Измеренное значение
			Номинальное значение	Предельное отклонение	
1	масса	г	–	–	6,10
	радиус вписанной окружности	см	–	–	1,00
	высота	см	0,7	^{+0,3} _{-0,1}	0,710
	плотность	%	98	+2	98,4
2	масса	г	–	–	6,00
	радиус вписанной окружности	см ²	–	–	1,00
	высота	см	0,7	^{+0,3} _{-0,1}	0,695
	плотность	%	98	+2	98,9
3	масса	г	–	–	6,05
	радиус вписанной окружности	см	–	–	1,00
	высота	см	0,7	^{+0,3} _{-0,1}	0,700
	плотность	%	98	+2	99,0

8. Выводы:

8.1 Объект испытания «опытные образцы элементов керамических броневых на основе карбида бора» выдержал испытание по пункту № 4.2.4 Программы и методики РАСЛ.757531.302 ПМ6.

8.2 Объект испытания «опытные образцы элементов керамических броневых на основе карбида бора» соответствует требованиям пункта № 3.1.7.3 технических требований.

Испытание проводили:

Инженер каф. «НМНТ»
ИФВТ ТПУ

А.О. Хасанов

с.п.с. НОИЦ «НМНТ» ИФВТ
ТПУ

Э.С. Двилис

ПРОТОКОЛ
испытания по пункту № 4.2.6

Программы и методикам приёмочных испытаний
элементов керамических броневых на основе карбида бора
РАСЛ.757531.302 ПМ6

№ 3-ТКББ_изд.

29 ноября 2012 г.

1. Объект испытания: опытные образцы элементов керамических броневых на основе карбида бора в количестве 10 шт., заводские номера №№ 1_изг_В4С – 10_изг_В4С, акт заводского изготовления № 9-ТКББ от 23.11.2012г.

2. Цель испытания: проверка соответствия объекта испытания требованиям пункта № 3.1.7.3. Технических требований.

3. Дата начала испытания: 10 ноября 2012 г.

4. Дата окончания испытания: 29 ноября 2012 г.

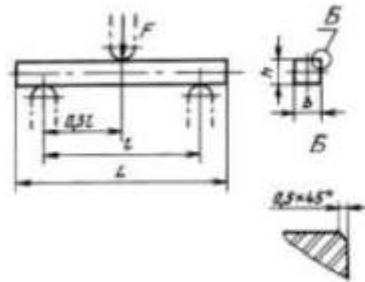
5. Место проведения испытания: НОИЦ «НМНТ» ИФВТ ТПУ

6. Средства проведения испытаний:

Испытательный пресс ИП-500М-авто по ГОСТ 28840-73, зав.№ 84, калиброван 25.09.11 г.

7. Результаты испытания:

Для определения предела прочности при изгибе (по ГОСТ 24409-80) изготавливается 10 образцов в форме параллелепипеда:



где $L = 35$ мм, $h = 4,5$ мм, $b = 4,5$ мм. Стрелка указывает направление прессования и приложения нагрузки.

№ обр.	Наименование параметра	Ед. изм.	Требования к параметру		Измеренное значение
			Номинальное значение	Предельное отклонение	
1_изг_В4С	Предел прочности при изгибе	МПа	250	±10%	430,8
2_изг_В4С	Предел прочности при изгибе	МПа	250	±10%	433,1
3_изг_В4С	Предел прочности при изгибе	МПа	250	±10%	441,3
4_изг_В4С	Предел прочности при изгибе	МПа	250	±10%	436,2
5_изг_В4С	Предел прочности при изгибе	МПа	250	±10%	438,5
6_изг_В4С	Предел прочности при изгибе	МПа	250	±10%	437,2
7_изг_В4С	Предел прочности при изгибе	МПа	250	±10%	442,8

8_изг_В4С	Предел прочности при изгибе	МПа	250	±10%	438,8
9_изг_В4С	Предел прочности при изгибе	МПа	250	±10%	439,8
10_изг_В4С	Предел прочности при изгибе	МПа	250	±10%	431,3
Среднее значение	Предел прочности при изгибе	МПа	250	±10%	437,0

8. Выводы:

8.1 Объект испытания «опытные образцы элементов керамических броневых на основе карбида бора» выдержал испытание по пункту № 4.2.6 Программы и методики РАСЛ.757531.302 ПМ6.

8.2 Объект испытания «опытные образцы элементов керамических броневых на основе карбида бора» соответствует требованиям пункта № 3.1.7.3 технических требований.

Испытание проводили:

Инженер каф. «НМНТ»
ИФВТ ТПУ



А.О. Хасанов

с.н.с. НОИЦ «НМНТ» ИФВТ
ТПУ



Э.С. Двилис