

При моделировании учтены подавляющие устойчивые высокочастотные колебания, что позволяет сузить область неоднородности и выделить только гладкие решения. Результаты расчета газо-

динамических параметров в точке торможения совпадают с литературными данными.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ проект № 09-08-01110.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сивков А.А., Сайгаш А.Я., Пак А.А., Евдокимов А.А. Прямое получение нанодispersных порошков и композиций в гиперсверхзвуковой струе электроразрядной плазмы // Нанотехника. – 2009. – № 2 (18). – С. 38–44.
2. Морозов А.И. Введение в плазмодинамику. – М.: Физматлит, 2008. – 613 с.
3. Колесников П.М. Электродинамическое ускорение плазмы. – М.: Атомиздат, 1971. – 388 с.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика Т. 8: Электродинамика сплошных сред. – М.: Наука, 1992. – 664 с.
5. Зализняк В.Е. Основы вычислительной физики. Ч. 1. Введение в конечно-разностные методы. – М.: Техносфера, 2008. – 224 с.
6. Черняк В.Г., Суевин П.Е. Механика сплошных сред. – М.: Физматлит, 2006. – 352 с.
7. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. – М.: Физматлит, 2008. – 656 с.
8. Трубников Б.А. Теория плазмы. – М.: Энергоатомиздат, 1996. – 464 с.

*Поступила 18.05.2011 г.*

УДК 621.762.4.04.016.2

### 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, В.М. Соколов, А.А. Качаев, Я.В. Валова

Томский политехнический университет  
E-mail: aokhasanov@tpu.ru

*Приведены экспериментальные результаты по спеканию в плазме искрового разряда керамики из промышленного порошка карбида бора на установке Spark Plasma Sintering System SPS-515S. Проведён подбор режимов спекания: температуры, времени и давления прессования. Показано, что при оптимальном технологическом режиме (температуре спекания 1900...1950 °С, давлении прессования 45...90 МПа, времени спекания 10 мин.) микротвёрдость керамики достигает значения  $H_v=35,45...36,50$  ГПа при трещиностойкости  $K_{Ic}=4,22...5,62$  МПа·м<sup>1/2</sup> и относительной плотности  $\rho_{отн}=98,4...98,8$  %. SPS-спекание способствует понижению температуры и времени спекания керамики из порошка карбида бора по сравнению с методом горячего прессования и формирует изотропную зерненную структуру с хорошо сформированными межзерненными границами.*

#### Ключевые слова:

*Керамика, карбид бора, искровое плазменное спекание, микротвёрдость, трещиностойкость.*

#### Key words:

*Ceramic, boron carbide, spark plasma sintering, microhardness, crack growth resistance.*

В последние годы в России и за рубежом проводятся интенсивные работы в области создания противопульной бронезащиты на основе керамических материалов. Благодаря меньшему весу керамическая бронезащита может применяться в средствах индивидуальной защиты и защиты транспортных средств, где есть ограничения по весу и одновременно требуется высокая пулестойкость. Наиболее предпочтительным материалом является карбид бора, сочетающий высокую твердость (третий по твердости материал после алмаза и кубического нитрида бора) с низким удельным весом (2,52 г/см<sup>3</sup>). Температура плавления карбида бора 2350 °С; карбид бора обладает высокой износостойкостью и химической инертностью. Благодаря этим свойствам карбид бора находит применение в технике, хотя относительно высокая стоимость ограничивает его применение [1, 2].

Высокие физико-технические характеристики и эксплуатационные качества керамики могут быть реализованы в материале с тонкой однородной структурой, хорошо сформированными межзерненными границами и плотностью, близкой к теоретической. В ряде работ [2, 3] отмечалось, что формирование плотной изотропной мелкокристаллической структуры в процессе спекания приводит к созданию керамики с высокими значениями твердости и прочности, что определяет ресурс службы керамических изделий.

Одним из предпочтительных способов получения высокоплотных керамик из порошка карбида бора является способ горячего прессования [3, 4]. Однако этот способ обладает рядом существенных недостатков: высокие температуры спекания (2250...2280 °С), длительность спекания больше 20 мин [1, 3]. Достоинствами метода являются от-

носителем невысокие рабочие давления, возможность получения изделий с хорошими прочностными характеристиками.

В последнее время интенсивно применяется метод изготовления изделий из керамических порошков спеканием в плазме искрового разряда, Spark Plasma Sintering (SPS-метод) [5].

Метод SPS сочетает в себе простоту прессования порошков в закрытых пресс-формах с достоинствами метода горячего прессования. Принцип SPS-метода заключается в совместном воздействии на порошковый материал импульсным (3,3...1000 мс) мощным электрическим разрядом между двумя электродами (энергия в разряде 1...100 кДж) и механическим давлением. Материал в зоне воздействия разогревается до высоких температур, вплоть до плазменного состояния, происходит спекание частиц в местах контактов, исходная микроструктура при этом сохраняется [6].

Цель работы – определить возможность спекания порошков карбида бора методом SPS и выявить оптимальные режимы получения высокоплотных модельных образцов керамики, обладающих однородной микроструктурой, с высокими значениями механических характеристик (микротвердости и трещиностойкости).

Для изготовления керамики применялся промышленный порошок карбида бора (марка М-5-П, ГОСТ 3647-80) со средним размером частиц 3,5...5 мкм.

Для спекания образцов в искровом разряде использовалась установка Spark Plasma Sintering System SPS-515S (SPS Syntex, Япония).

Фазовый состав определяли с использованием рентгеновского дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu, Япония). Результаты рентгенофазового анализа исходного порошка показали, что основная фаза порошка  $B_4C$ .

Микроструктура керамик исследовалась на сканирующем электронном микроскопе JSM-7500FA (JEOL, Япония), (СЭМ-анализ).

Модуль упругости керамики находили измерением упругопластических свойств на динамическом ультразвукометре (наноинденторе) Shimadzu DУН-211S.

Микротвёрдость и трещиностойкость образцов определяли методом индентирования пирамиды Виккерса на приборе ПМТ-3М.

Процесс спекания керамики SPS-методом происходит следующим образом: навеска порошка загружается в графитовую пресс-форму (диаметр формирующей полости 15,4 мм), а затем пресс-форма помещается в вакуумную камеру установки. Для образования надежного контакта между пресс-формой и пуансонами-электродами производится предварительная подпрессовка образца усилием 3,1 кН.

При помощи программируемого контроллера задаётся программа прессования и спекания образцов. Процесс контролируется в режиме реального времени, интервал записи данных 0,5...5 с.

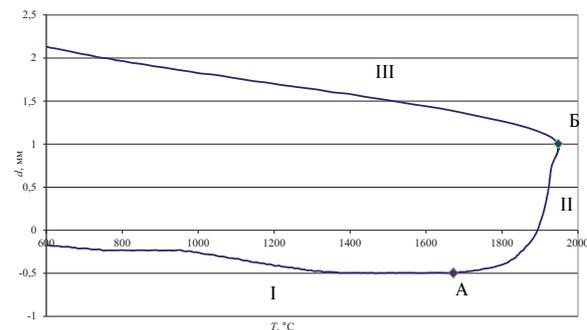
Для определения оптимальных режимов изготовления высокоплотных керамик карбида бора было проведено спекание при четырёх разных температурах  $T_{\text{спек}}$  и при пяти давлениях прессования  $P_{\text{пресс}}$ , время выдержки  $t_{\text{спек}}$  задавалось 5 и 10 мин. Скорость нагрева во всех сериях экспериментов оставалась неизменной и составляла 100 °С/мин. Технологические режимы SPS-спекания приведены в табл. 1.

**Таблица 1.** Технологические режимы SPS-спекания керамики карбида бора

Температура спекания °С / время выдержки, мин	Давление прессования, МПа				
	30	45	60	75	90
1950 / 10	30	45	60	75	90
1900 / 5	30	45	60	75	90
1850 / 5	30	45	60	75	90
1800 / 5	30	–	–	–	–

Исходные данные для анализа происходящих процессов во время спекания были получены в текстовом формате и обрабатывались при помощи программы Microsoft Excel 2003™.

На рис. 1 представлена зависимость изменения высоты компакта от температуры, характеризующая усадку при спекании образца  $B_4C$ \_1.6.



**Рис. 1.** Зависимость изменения высоты компакта от температуры SPS-процесса:  $T_{\text{спек}}=1950$  °С;  $P_{\text{пресс}}=90$  МПа;  $t_{\text{спек}}=10$  мин

Как следует из рис. 1, процесс спекания можно условно разделить на 3 стадии:

- I Предварительный разогрев до 1600 °С порошкового тела, сопровождающийся конкурирующими процессами – термическим расширением и усадкой, обусловленной испарением сорбированной влаги и выгоранием примесей.
- II Переходная область температур 1670...1950 °С, в которой, начиная с точки А, происходит интенсивное уплотнение компакта.
- III Остывание пресс-формы со спечённым изделием при понижении температуры с 1950 до 600 °С – от точки Б происходит остывание образца и его термическое сжатие.

После остывания пресс-формы до температуры  $20 \pm 3$  °С производилось ее извлечение из камеры.

Плотность  $\rho$  полученных образцов керамики определяли измерением линейных размеров, затем

рассчитывали относительную плотность  $\rho_{\text{отн}}$ , %, табл. 2.

**Таблица 2.** Значения плотности образцов керамики карбида бора, полученных SPS-методом

№ образца	$T_{\text{спек}}$ , °C	$P_{\text{спек}}$ , МПа	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_{\text{отн}}$ , %
V <sub>4</sub> C_1.1	1950	30	2,48	98,4
V <sub>4</sub> C_1.3		45	2,47	98,0
V <sub>4</sub> C_1.4		60	2,49	98,8
V <sub>4</sub> C_1.5		75	2,46	97,6
V <sub>4</sub> C_1.6		90	2,48	98,4
V <sub>4</sub> C_2.1		1900	30	1,97
V <sub>4</sub> C_2.2	45		2,32	92,1
V <sub>4</sub> C_2.3	60		2,18	86,5
V <sub>4</sub> C_2.4	75		2,21	87,7
V <sub>4</sub> C_2.5	90		2,19	86,9
V <sub>4</sub> C_3.1	1850	30	1,81	71,8
V <sub>4</sub> C_3.2		45	1,84	73,0
V <sub>4</sub> C_3.3		60	1,98	78,6
V <sub>4</sub> C_3.4		75	1,95	77,4
V <sub>4</sub> C_3.5		90	2,02	80,2
V <sub>4</sub> C_4.1	1800	30	1,55	61,5

Из приведённой таблицы видно, что максимальная плотность образцов, близкая к теоретической, достигается при температуре спекания 1950 °C, при этом влияние давления прессования на плотность менее существенно.

Определение значений микротвердости и трещиностойкости проводили измерением диагонали отпечатка и длины радиальных трещин, полученных при вдавливании пирамидой Виккерса. Расчет величины микротвёрдости проводили по формуле [7]:

$$H_v = \frac{kP}{(2a)^2},$$

где  $P$  – нагрузка на индентор, кг;  $2a$  – среднее значение длин обеих диагоналей отпечатка, мкм;  $k$  – коэффициент, зависящий от формы индентора, для пирамиды Виккерса равный 1,854.

Коэффициент вязкости разрушения  $K_{Ic}$ , характеризующий трещиностойкость образца, определяли при нагрузке индентирования  $P=2,92$  Н по формуле [8]:

$$K_{Ic} = 0,035 \left(\frac{l}{a}\right)^{-0,5} \left(\frac{H_v}{E\Phi}\right)^{-0,4} \frac{H_v a^{0,5}}{\Phi},$$

при условии

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

где  $E$  – модуль Юнга (для исследуемых образцов  $E=250...300$  ГПа);  $H_v$  – микротвёрдость;  $\Phi$  – константа ( $\Phi \approx 3$ );  $l$  – длина трещины от угла отпечатка пирамиды Виккерса;  $a$  – полудиагональ отпечатка пирамиды Виккерса.

Поскольку микротвёрдость определяется рядом физических характеристик вещества (энергия межатомных связей, уровень ковалентности, межатомные расстояния), то распределение величин

микротвёрдости по диаметру образца будет характеризовать однородность свойств спечённого образца, качество спекания, равномерность распределения плотности. Последнее обстоятельство определяет ресурс службы керамических изделий. В этой связи представляет интерес исследовать профиль распределения микротвёрдости по диаметру образца.

Значения микротвёрдости, полученные на исследуемых образцах при нагрузке вдавливания 1,96 Н, представлены в табл. 3.

**Таблица 3.** Значения микротвёрдости образцов V<sub>4</sub>C, изготовленных методом SPS, при различных режимах

№ образца	$T_{\text{спек}}$ , °C	$P_{\text{спек}}$ , МПа	$H_v$ , ГПа
V <sub>4</sub> C_1.1	1950	30	17,24
V <sub>4</sub> C_1.3	1950	45	29,42
V <sub>4</sub> C_1.4	1950	60	22,30
V <sub>4</sub> C_1.5	1950	75	33,06
V <sub>4</sub> C_1.6	1950	90	36,50
V <sub>4</sub> C_2.1	1900	30	14,87
V <sub>4</sub> C_2.2	1900	45	34,85
V <sub>4</sub> C_2.3	1900	60	25,58
V <sub>4</sub> C_2.4	1900	75	27,23
V <sub>4</sub> C_2.5	1900	90	35,45
V <sub>4</sub> C_3.1	1850	30	7,38
V <sub>4</sub> C_3.2	1850	45	11,27
V <sub>4</sub> C_3.3	1850	60	12,20
V <sub>4</sub> C_3.4	1850	75	19,88
V <sub>4</sub> C_3.5	1850	90	24,77
V <sub>4</sub> C_4.1	1800	30	1,76

Для сравнения – в керамиках V<sub>4</sub>C, изготовленных методом горячего прессования, значения микротвёрдости по данным работ [9, 10] составляют 22...24 и 26...29 ГПа, соответственно. В исследуемых керамиках, полученных в режимах  $T_{\text{спек}}=1950$  и  $1900$  °C,  $P_{\text{пресс.}}=45...90$  МПа, значения микротвёрдости превышают указанные выше величины.

На рис. 2 представлены профили микротвёрдости в образцах, полученных SPS-методом.

Из рисунка видно, что  $T_{\text{спек}}=1950$  °C обеспечивает наиболее однородное распределение микротвёрдости по диаметру образца.

Величина  $K_{Ic}$  характеризует условия перехода трещины из состояния покоя в состояние роста. Обычно для керамики в практике её аттестации используют значение критического коэффициента интенсивности напряжений при переходе к метастабильному распространению трещины.

Несмотря на всю полезность использования критерия  $K_{Ic}$  на стадии разработки материалов, существует фактор, который необходимо учитывать при оценке и интерпретации полученных результатов. А именно, учитывать, что полное разрушение керамического материала происходит при нагрузках меньших, чем нагрузки, соответствующие величине  $K_{Ic}$ .

Значения величин трещиностойкости  $K_{Ic}$  исследуемых керамик находятся в пределах 4,22...5,62 МПа·м<sup>1/2</sup>,

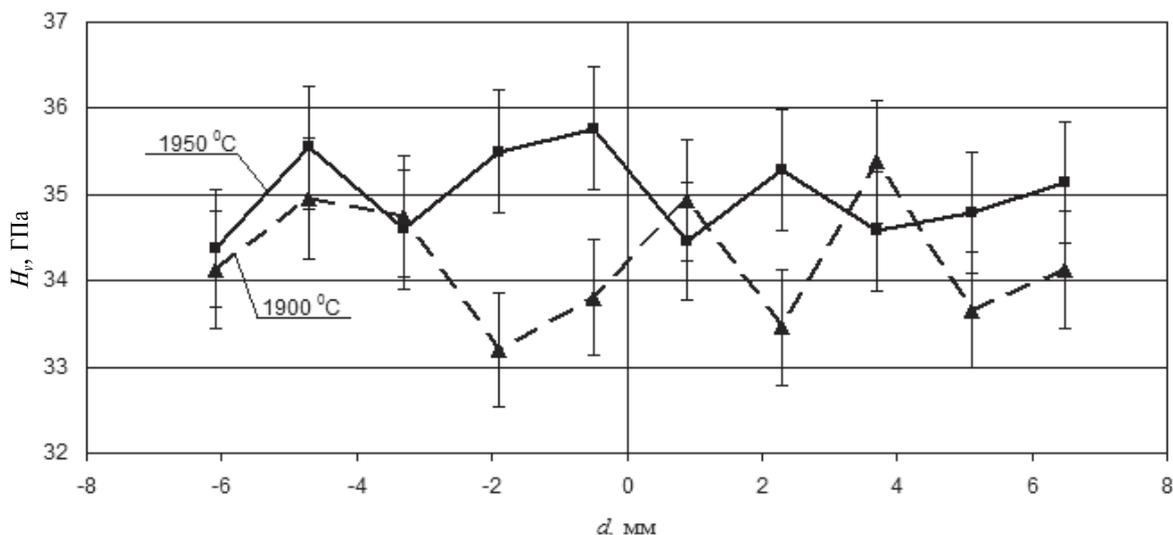


Рис. 2. Профиль микротвердости по диаметру образцов  $B_4C$ , спечённых при  $T_{\text{спек}}=1900, 1950\text{ }^{\circ}C$  и  $P_{\text{пресс}}=90\text{ МПа}$ ,  $d$  – расстояния по диаметру образца от центра

(для режима  $T_{\text{спек}}=1950\text{ }^{\circ}C$ ,  $P_{\text{пресс}}=90\text{ МПа}$ ,  $t_{\text{спек}}=10\text{ мин}$ ,  $K_{Ic}=4,31...5,62\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ ), что превышает значения  $K_{Ic}=3,8\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ , приведённое в работе [5],  $K_{Ic}=2,52\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$  для керамики из порошка карбида бора, производимой фирмой «Verco» [9],

и  $K_{Ic}=3,3\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$  для керамики, изготовленной методом горячего прессования [10]. В табл. 4 приведены значения величин трещиностойкости по диаметру образца  $B_4C$ , измеренные от края образца.

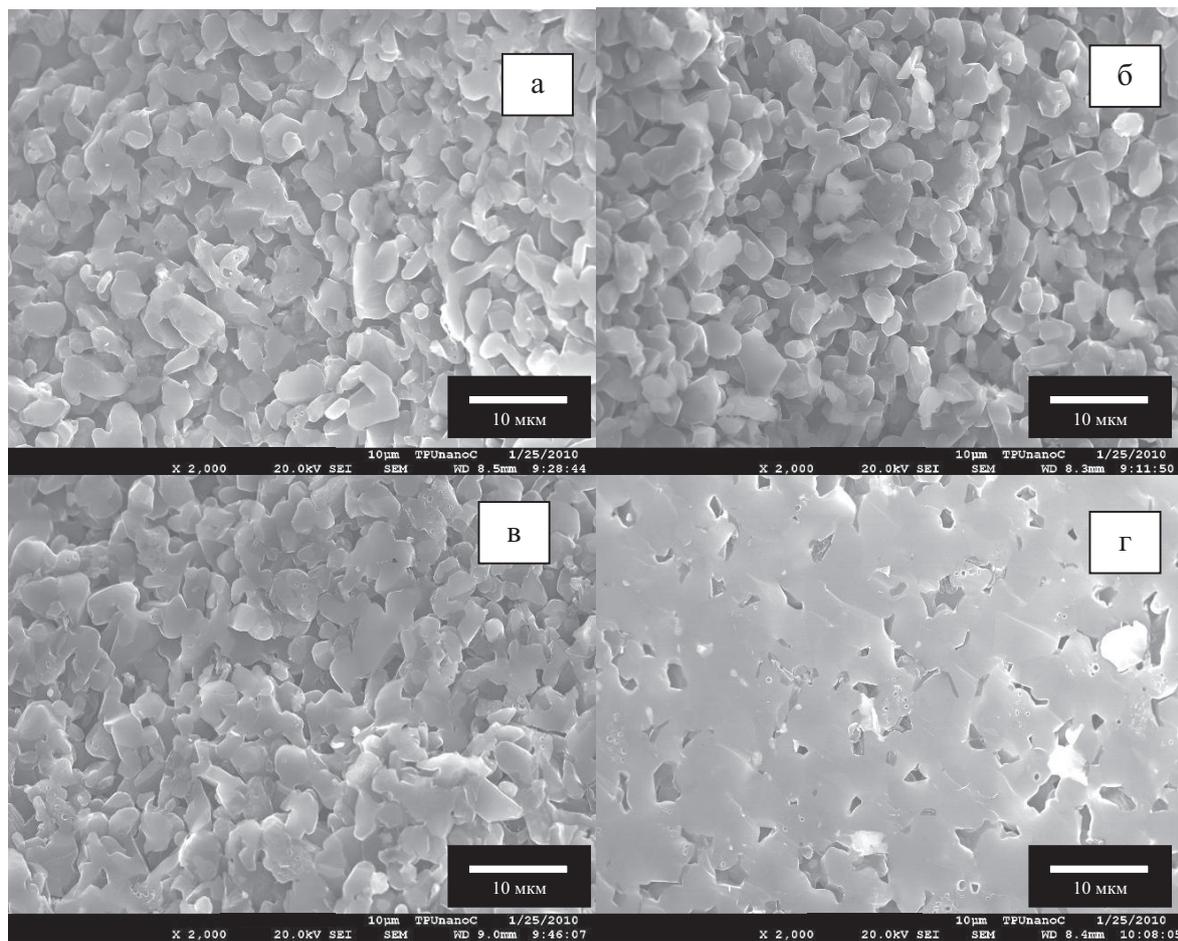


Рис. 3. СЭМ-изображения микроструктуры скола образцов керамики  $B_4C$ , спеченных при давлении прессования 90 МПа и температурах: а) 1800; б) 1850; в) 1900; г) 1950 °C

**Таблица 4.** Значения величин трещиностойкости по диаметру образца  $B_4C$ , измеренные от края образца (режим SPS:  $T_{спек}=1950$  °C,  $P_{пресс}=90$  МПа,  $t_{спек}=10$  мин)

$d$ , мм	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$K_{Ic}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	4,64	5,52	5,02	5,04	4,84	5,32	5,28	5,20	5,62	4,31	5,08

Микроструктура керамик, полученных при различных режимах SPS-спекания, исследовалась на сколах образцов и представлена на рис. 3. Косвенная оценка относительной прочности межзёренных связей керамики, изготовленной различными способами, проводилась её разрушением с последующим исследованием характера поверхности скола.

Анализ СЭМ-изображений дает представление об эволюции процессов спекания и консолидации зёрен карбида бора (рис. 3). При  $T_{спек}=1800$  °C лишь начинается процесс спекания зёрен с образованием слабых межчастичных (межзёренных) границ (рис. 3, а). При  $T_{спек}=1850$  °C увеличивается содержание консолидированных зёрен, уменьшается пористость (рис. 3, б). При  $T_{спек}=1900$  °C идет интенсивное спекание материала с уплотнением, без увеличения размеров зёрен. На сколе наблюдается транскристаллитное разрушение, что указывает о высокой прочности межзёренных границ (рис. 3, в).

При  $T_{спек}=1950$  °C межкристаллитные разрушения практически полностью отсутствуют; прочность межзёренных границ не уступает прочности зерна, наблюдается несколько спёкшихся зёрен, расположенных по плоскости скольжения или спайности, видны тройные стыки зёрен, размер зёрен находится в пределах 10 мкм, размер пор составляет величину ~1 мкм (рис. 3, г).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кислый П.С., Кузенкова М.А., Бондарчук Н.И. Карбид бора. – Киев: Наукова думка, 1988. – 215 с.
2. Кременчугский М.В., Савкин Г.Г., Малинов В.И., Рачковский А.И., Сморгачев Г.Ю. Сверхлегкие керамические бронезащитные материалы, получаемые с применением наноструктурных механоактивированных порошков карбида бора // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 3. – № 3–4. – С. 141–146.
3. Гаршин А.П., Гропянов В.М., Зайцев Г.П., Семенов С.С. Керамика для машиностроения. – М.: Научтехлитиздат, 2003. – 384 с.
4. Андриевский Р.А., Ланин А.Г., Рымашевский Г.А. Прочность тугоплавких соединений. – М.: Металлургия, 1974. – 232 с.
5. Dobedoe R.S., West G.D., Lewis M.H. Spark plasma sintering of ceramics // Bulletin of European Ceramic Society. – 2003. – V. 1. – P. 19–24.
6. Туманов Ю.Н. Плазменные и высокочастотные процессы получения и обработки материалов в ядерном топливном цикле: настоящее и будущее. – М.: Физматлит, 2003. – 780 с.

Характер расположения сколов зёрен в спечённой керамике не обнаруживает преимущественной ориентации. Это указывает на достаточную изотропию формирования зёренной структуры при высокотемпературной одноосной деформации материала под действием SPS-процесса.

#### Выводы

В процессе исследования физико-механических свойств и микроструктуры образцов керамики, изготовленных из промышленного порошка карбида бора SPS-методом, установлено:

- оптимальными режимами изготовления керамики из промышленного порошка  $B_4C$  SPS-методом являются –  $T_{спек}=1900...1950$  °C,  $P_{пресс}=60...90$  МПа,  $t_{спек}=5...10$  мин., при которых достигается наилучшее сочетание свойств керамики по критериям плотности и прочности (твёрдости, трещиностойкости –  $H_v=35,4...36,5$  ГПа,  $K_{Ic}=4,31...5,62$  МПа·м<sup>1/2</sup> соответственно);
- температура и время SPS-спекания для получения высокоплотной керамики  $B_4C$  в таких режимах снижаются относительно соответствующих величин при традиционном горячем прессовании (температура примерно на 200 °C, время спекания на 5...10 мин);
- SPS-спекание керамики позволяет получить образцы с изотропной зёренной структурой и хорошо сформированными межзёренными границами.

*Работа выполнена в рамках научно-образовательного проекта по Постановлению Правительства РФ № 218 при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, госконтракт № 13.G25.31.0021 (18-247/10) и при поддержке гранта Минобрнауки РФ (проект 10.304.09 АБЦП).*

7. Григорович В.К. Твёрдость и микротвёрдость металлов. – М.: Наука, 1976. – 230 с.
8. Niihara K., Morena R., Hasselman D.P.H. Evaluation of  $K_{Ic}$  of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios // Journal of Materials Science Letters. – 1982. – № 1. – P. 13–16.
9. Vargas-Gonzalez L., Speyer R.F., Campbell J. Flexural Strength, Fracture Toughness, and Hardness of Silicon Carbide and Boron Carbide Armor Ceramics // International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2010. – V. 7. – № 5. – P. 643–651.
10. Нешпор В.С., Зайцев Г.П., Славина Л.Я. и др. Физико-механические характеристики высокотвёрдых поликристаллических материалов // Огнеупоры и техническая керамика. – 1995. – № 5. – С. 2–5.

Поступила 14.06.2011 г.