ВЛИЯНИЕ *h*-BN НА ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ ZrB_2-TiB_2-SiC

М.П. ЛУКЬЯНЕЦ [1], *И.А. ФОТИН*[1], *В.В. ШМАКОВ*[1,2], *А.С. БУЯКОВ*[1,2]
[1]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: mpv97@ispms.ru

Керамические композиты на основе боридов Бориды IV группы переходных металлов (ZrB_2, TiB_2, HfB_2) характеризуются высокой твердостью, прочностью, стойкостью к изнашиванию и применяются в различных областях, например, в литейном производстве в качестве защитных гильз [1], для изготовления огнеупорных покрытий [2], для электрооборудования в качестве электродов [3].

Вместе с тем керамики характеризуются низкой трещиностойкостью. Поэтому исследователи активно ищут подходы к увеличению трещиностойкости керамик, а, следовательно, и к повышению надежности изделий, изготовленных из них.

Одним из таких подходов является создание реализации механизма Кука-Гордона через введение низкомодульных включений в высокомодульную матрицу, что приводит к образованию слабых границ матрица-включения, при контакте с которыми трещины разветвляются, за счет чего повышается трещиностойкость, рисунок 1.

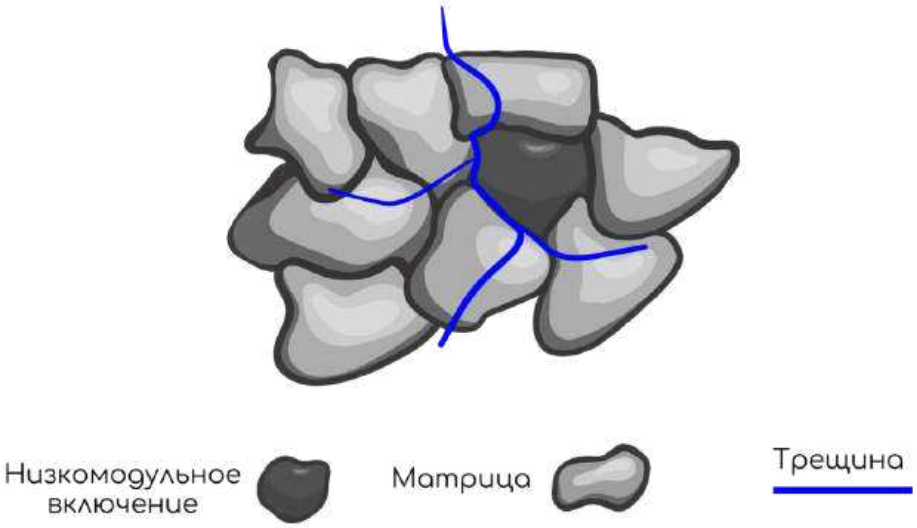

Рисунок 1. Механизм Кука-Гордона

В механизме Кука-Гордона критерий разрушения связан с прочностью [4]. Рассмотрев модель напряжений вокруг вершины трещины, авторы предположили, что матрица должна быть прочнее интерфейса матрица/включение (больше, чем в **5** раз). Однако позже рядом авторов было показано, что при аналогичной разнице модулей упругости матрицы и включений так же наблюдается реализация механизма Кука-Гордона. Например, в работе [5] показано, что введение 5 об. % низкомодульных включений *h*-BN в керамическую матрицу системы TiB_2-SiC хоть и понижает значения твердости, но при этом увеличивает значения трещиностойкости, полученные методом индентирования, с 5,6 до 6,7 МПа× $м^{1/2}$.

В качестве низкомодульных включений могут использоваться графит и гексагональный нитрид бора *h*-BN, который называют белым графитом, поскольку у него слоистого типа структура. Он характеризуется низким модулем упругости, порядка 30 ГПа [6], что значительно ниже модуля упругости композитов системы ZrB_2-SiC, значения которых соответствуют диапазону от 450 до 484 ГПа для спеченных образцов методом горячего прессования [7]. Поэтому цель работы заключалась в исследовании влияния концентрации низкомодульных включений *h*-BN на трещиностойкость керамических композитов системы ZrB_2-TiB_2-SiC.

Порошковые смеси содержали следующие компоненты: ZrB_2, TiB_2, SiC, *h*-BN. При этом объемный состав матрицы ZrB_2-TiB_2-SiC оставался неизменным (69, 16 и 15 об. %, соответственно), менялось объемное содержание *h*-BN (0, 3, 5 и 7 об. %). Подготовка порошковых смесей включала механическую активацию в активаторе АГО-2 для достижения гомогенного распределения компонентов при спекании, что подтвердилось проведенным элементным анализом спеченных композитов. Затем порошки поместили в графитовую матрицу и спекали методом горячего прессования при температуре 1850 °C.

В соответствии со стандартом ASTM C1421, трещиностойкость K_{IC} композитов определялась методом трехточечного изгиба для образцов в форме балки с V-образным надрезом, глубина которого контролировалась на оптическом микроскопе. Также исследовались прочность при трехточечном изгибе, твердость по Виккерсу с нагрузкой на индентор 2 кгс в течение 15 секунд.

Согласно результатам РФА, интегральная интенсивность рефлексов отражает концентрацию компонентов и основными составляющими композитов являются твердый раствор замещения $(Zr_{0,83}Ti_{0,17})B_2$, формирующийся в момент консолидации, SiC и *h*-BN. Предполагалось, что ощутимая разница коэффициентов теплового расширения компонентов приведет к образованию внутренних остаточных напряжений, следовательно, и к росту микроискажений кристаллической решетки твердого раствора, которая определяет напряжения 2го рода. Однако значения микроискажений кристаллической решетки твердого раствора $(Zr_{0,83}Ti_{0,17})B_2$ в композите без *h*-BN составили 0,00215 и снижаются по мере увеличения концентрации *h*-BN до значения 0.00170 для композита с 7 об. % *h*-BN.

Результаты испытаний на механические свойства представлены ниже, рисунок 2.

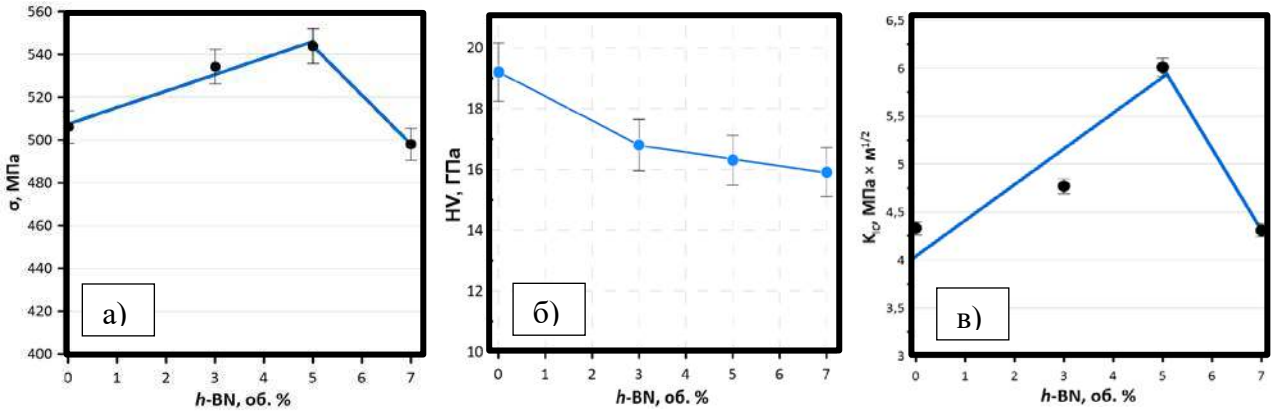

Рисунок 2. Механические свойства композитов системы ZrB_2-TiB_2-SiC-*h*-BN:
а) прочность при трехточечном изгибе; б) твердость; в) трещиностойкость K_{IC}

Введение *h*-BN до 5 об. % способствует повышению прочности при трехточечном изгибе композитов, дальнейшее повышение концентрации вводимых частиц *h*-BN приводит к разупрочнению. Так при введении 7 об. % *h*-BN полученные значения прочности ниже значений композита без добавления *h*-BN. Исследования твердости композитов системы ZrB_2-TiB_2-SiC показали, что по мере увеличения концентрации включений *h*-BN твердость композитов снижается, что может быть связано с относительно низкой твердостью самого *h*-BN, что также было показано в работе [5].

Аналогично результатам испытаний прочности на трехточечный изгиб, значения трещиностойкости показали похожую зависимость: максимальные значения также достигаются для композитов с концентрацией *h*-BN 5 об.%. При этом дальнейшее увеличение концентрации *h*-BN приводит к снижению значений трещиностойкости.

Введение *h*-BN, обладающего анизотропным КТР, приводит к релаксации остаточных микронапряжений вблизи включений *h*-BN, что обусловлено низким модулем упругости *h*-BN и его слоистой структурой, слои которого хорошо проскальзывают относительно друг друга из-за сил Ван-дер-Ваальса. При контакте трещины с относительно слабым межфазовым интерфейсом эта особенность *h*-BN способствует разветвлению трещины. Претерпевая бифуркацию, трещина увеличивает свой путь, что хорошо видно по относительной длине трещины разрушенных образцов, рисунок 3.

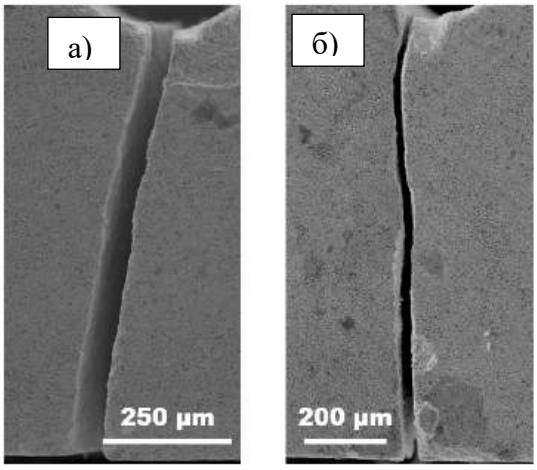

Рисунок 3. РЭМ-изображения разрушенных композитов:
а) с 0 об.% *h*-BN; б) с 5 об.% *h*-BN

Таким образом, обнаружено, что значения прочности при трехточечном изгибе и трещиностойкости K_{IC} растут при введении низкомодульных включений *h*-BN до 5 об.%. Основным механизмом увеличением трещиностойкости является механизм Кука-Гордона.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0009.

Список литературы

1. Monteverde F. et al. Processing and properties of zirconium diboride-based composites // Journal of the European Ceramic Society. – 2002. – Vol. 22. – Iss. 3. – P. 279-288.
2. Rangaraj L., et al. Processing of Refractory Metal Borides, Carbides and Nitrides // Key Engineering Materials. – 2008. – Vol. 395. – P. 69-88.
3. Paksoy A. et al. Synthesis and capacitive performance of ZrB2 and its composites as supercapacitor electrodes // Solid State Sciences. – 2023. – Vol. 142, 107256.
4. Cook J., Gordon J.E., Evans C.C., Marsh D.M. A mechanism for the control of crack propagation in all-brittle systems // Proc. Roy. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. – 1964. – Vol.282. – Iss. 1391. – P. 508–520.
5. Song B. et al. Microstructural characterization of TiB2–SiC–BN ceramics prepared by hot pressing// Ceramics International. – 2021. – Vol. 47. – Iss. 20. – P. 29174-29182.
6. Eichler J. et al. Boron Nitride (BN) and Boron Nitride Composites for Applications under Extreme Conditions // 12th INTERNATIONAL CERAMICS CONGRESS PART D, Trans Tech Publications Ltd, 27 Oct. 2010.
7. Chamberlain A.L. et al. High-Strength Zirconium Diboride-Based Ceramics // Journal of the American Ceramic Society. – 2004. – Vol.87. – Iss. 6. – P. 1170–1172.