



УДК 621.762

© 2012

Член-корреспондент НАН України **О. Н. Григорьев, Б. А. Галанов, А. В. Коротеев, В. А. Котенко, Л. М. Мелак**

Структура и сопротивление внедрению гетерофазной керамики $V_4C-SaV_6-TiV_2$

Исследованы закономерности фазо- и структурообразования, а также прочностные характеристики гетерофазной керамики систем V_4C-SaV_6 и $V_4C-SaV_6-TiV_2$. Показано, что при применении технологии реакционного горячего прессования присутствие свободного углерода в шихте обеспечивает восстановление оксидных примесей и активизирует процесс спекания. При этом прочность при изгибе полученных композитов V_4C-SaV_6 в интервале концентраций SaV_6 0–10% (об.) составляет 420–425 МПа и увеличивается до 500 МПа при введении в керамику 20% (об.) TiV_2 . В рамках аналитической модели квазистатического проникновения ударников в хрупкие тела установлено, что гетерофазная керамика V_4C-SaV_6 , состоящая из “прочного” (карбид бора) и “слабого” (борид кальция) компонент имеет более высокий уровень механических свойств, чем соответствующая монофазная керамика.

Оптимизация составов и структурного состояния керамических материалов, используемых в условиях сосредоточенного нагружения (броневые пластины, детали размольного оборудования), зависит от многочисленных требований, среди которых первоочередными являются характеристики сопротивления керамики контактному разрушению, технологичность материала, доступность сырья и невысокая стоимость производства. Поэтому всегда остается актуальным поиск таких составов керамики, при которых имеет место переход к композитам с керамической матрицей с существенно улучшенными прочностными характеристиками.

Ранее нами была показана перспективность использования керамических композитов, сочетающих компоненты с высокими и низкими уровнями деформаций разрушения [1]. В рамках такого подхода перспективной является керамика системы V_4C-SaV_6 .

Вследствие близости физических и тепловых свойств компонент композита V_4C-SaV_6 максимизации его прочностных свойств, в соответствии с [2], можно ожидать при высоком, близком к эквиобъемному, содержании второй фазы. При этом данная керамика может быть получена в режиме реакционного спекания (реакционного горячего прессования) с использованием дешевого природного сырья — кальцита $CaCO_3$. В этих условиях

имеет место активация спекания с переходом к пониженным температурам спекания (ниже 2000°C).

В данной работе выполнены исследования возможностей получения керамики системы V_4C-SaB_6 и произведена оценка некоторых физических и механических свойств. Исследовали также влияние свободного углерода в керамике на формирование ее свойств.

В качестве исходных материалов использовались порошки V_4C и SaB_6 отечественного производства. Карбид бора содержит свободный углерод (до 4–5% (об.)). Присутствие свободного углерода обеспечивает восстановление оксидных примесей в шихте, активирует процесс спекания и влияет на механические свойства керамики. Последнее обсуждается в данной работе.

Шихта готовилась путем размолла в планетарной мельнице. Использовались шары из композиционной керамики (V_4C-TiB_2), намола которых приводил к появлению в шихте и, в дальнейшем, в составе керамики небольших количеств диборида титана (до 1–2%). Горячее прессование выполняли на установке СПД-120 в графитовых пресс-формах при температурах ~ 2150 °C и давлении 30 МПа. Упругие свойства (модули Юнга, сдвига, объемный и коэффициент Пуассона η) полученных образцов рассчитывались по результатам измерений плотности и скорости распространения продольных и поперечных ультразвуковых колебаний. Для измерений продольной (v_l) и поперечной (v_t) скоростей УЗ применялась аппаратура и методики, описанные в работах [3, 4]. Плотность при этом измерялась с погрешностью 10^{-4} отн. ед. при массе образцов 10 г.

Составы и некоторые характеристики образцов представлены в табл. 1.

Керамика системы V_4C-SaB_6 вне зависимости от состава, за исключением образцов ВС2, имеет примерно одинаковый уровень плотности — 2,52–2,54 г/см³, что, с учетом присутствия 1–2% TiB_2 , соответствует ее беспористому состоянию, а также примерно одинаковую прочность при изгибе 420–425 МПа. Это обусловлено практически одинаковой плотностью компонентов при близости значений их упругих характеристик.

По результатам первичной аттестации полученных образцов керамика ВС4 была принята в качестве базовой и в дальнейшем к шихтам этого состава добавляли дополнительные количества (10 и 20% (об.)) диборида титана. В керамике, дополнительно содержащей диборид титана (20% (об.) в образцах ВСТ2), отмечается ожидаемое увеличение прочности практически до уровня 500 МПа, что соответствует многочисленным литературным данным.

Типичная структура керамики V_4C-SaB_6 приведена на рис. 1. Размер зерен до 20–25 мкм в керамике ВС1, не содержащей гексаборид кальция, и ~ 10 мкм — в гетерофазной керамике V_4C-SaB_6 . Меньший размер зерен обусловлен затруднением рекристаллизации

Таблица 1. Состав исходной шихты, плотность и прочность при изгибе образцов керамики $V_4C-SaB_6-TiB_2$

Маркировка образцов	Состав, % (об.)			Плотность, г/см ³	Прочность, МПа
	V_4C	SaB_6	TiB_2		
BC1	100	—	—	2,54	420
BC2	90	10	—	2,57	380
BC3	80	20	—	2,52	425
BC4	70	30	—	2,54	420
BC5	60	40	—	2,52	425
BC11	70	30	10	2,73	425
BC12	70	30	20	2,92	496

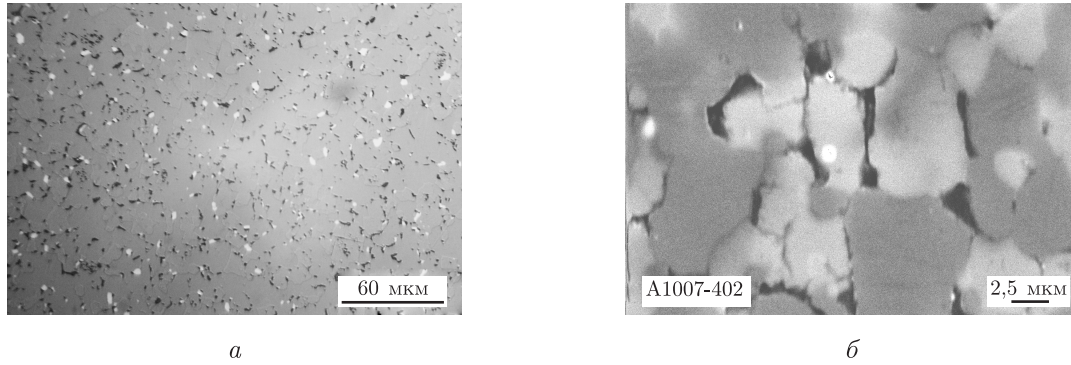


Рис. 1. Типичная структура керамики B_4C-CaB_6 различных составов: *a* — 70% B_4C — 30% CaB_6 ; *б* — 80% B_4C — 20% CaB_6

карбида бора при спекании в присутствии боридов. Черные области на снимках соответствуют участкам свободного углерода (рис. 1, *б*), а в некоторых случаях — участкам поверхностной наведенной пористости (с размерами пор $\sim 0,5-5$ мкм), вызванной выкрашиванием при алмазной обработке. Эти области локализованы, преимущественно, по границам зерен основных фаз.

Рентгенографический анализ полученных материалов показал наличие в образцах карбида бора, бориды кальция, свободного углерода (до 4% (об.)) и бориды титана (2–3% (об.)).

Значения упругих характеристик образцов представлены в табл. 2. Керамика из карбида бора, получаемая по используемой технологии, при отсутствии свободного углерода имеет модуль Юнга, равный 450 ГПа, в то время как керамика $BC1$ обладает модулем Юнга всего 400 ГПа. Снижение модуля Юнга связано с присутствием свободного углерода и его локализацией по границам зерен основных компонентов (рис. 1, *б*). Введение гексаборида кальция сопровождается дальнейшим падением модуля Юнга, что может быть обусловлено увеличением дефектности (повреждаемости) керамики. Дополнительное введение диборида титана, вследствие его более высоких упругих характеристик, приводит к ожидаемому росту модуля Юнга, который, тем не менее, оказывается меньшим, чем расчетный для композитов $B_4C-CaB_6-TiB_2$. Таким образом, полученные материалы характеризуются меньшей жесткостью, чем керамика из монофазного карбида бора.

Измерения твердости керамики по Виккерсу проводились при нагрузках на инденторе от 2 до 300 Н. Во всех случаях наблюдалось образование радиальных и боковых лепестковых (lateral) трещин. При высоких нагрузках их пересечение приводило к образованию больших сколов материала. В керамике на основе монофазного карбида бора, не содержащей свободного углерода, такие сколы делают невозможным измерение твердости при нагрузках более 50Н. В керамике, содержащей свободный углерод, интенсивность образования сколов

Таблица 2. Упругие характеристики керамики $B_4C-CaB_6-TiB_2$

Маркировка образцов	Упругие характеристики						
	ρ , г/см ³	ν_l , м/с	ν_t , м/с	E , ГПа	G , ГПа	B , ГПа	η
BC-1	2,540	12936,9	8210,1	399,62	171,83	197,54	0,163
BC-4	2,536	12808,1	7822,3	373,26	155,19	209,15	0,203
BCT-1	2,725	12633,5	7819,4	396,42	166,63	212,79	0,189
BCT-2	2,922	12618,4	7964,7	433,32	185,36	218,10	0,169

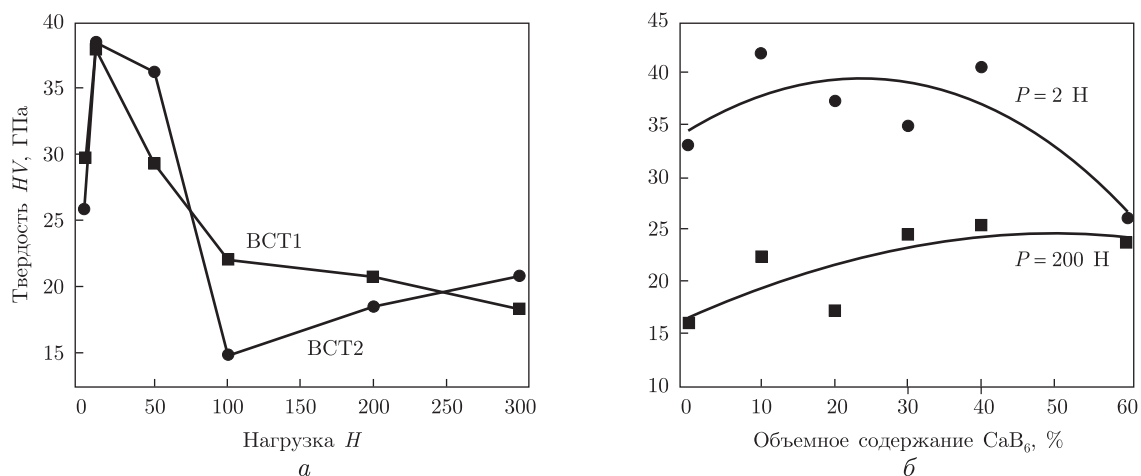


Рис. 2. Твердость керамики в зависимости от нагрузки (*a*) и от количества CaB_6 (*б*)

резко снижена из-за процессов микрорастрескивания, что позволяет выполнять измерения твердости при нагрузках 200–300Н. В соответствии с развиваемым нами подходом, сопротивление керамики внедрению при ударе тем выше, чем больше интервал нагрузок, в котором возможны измерения твердости, и чем выше твердость при максимально возможной нагрузке. Поэтому керамика на основе карбида бора в присутствии свободного углерода более перспективна для использования в качестве броневой по сравнению с монофазной.

Анализ зависимости твердости гетерофазной керамики от нагрузки показывает, что эта зависимость характеризуется максимумом при нагрузках 10–50 Н с уменьшением твердости не только при высоких нагрузках, но и с резким ее уменьшением при снижении нагрузки до 2Н (рис. 2, *a*). Такое поведение является типичным для гетерофазных керамических материалов, в которых при внедрении индентора имеют место процессы микрорастрескивания [5, 6].

Керамика системы $\text{V}_4\text{C}-\text{CaB}_6$ при высоких нагрузках имеет существенно более высокие значения твердости (рис. 2, *б*), чем керамика V_4C и $\text{V}_4\text{C}-\text{CaB}_6-\text{TiB}_2$. Более высокую твердость таких материалов мы связываем с увеличением работы по уплотнению порошкового фрагментированного материала в ядре разрушения под областью контакта.

В табл. 3 приведены значения твердости по Мейеру и контактная прочность керамики на растяжение (σ_f) и сжатие (Y). Расчет величин контактной прочности выполнен в соответствии с методикой [2].

Таблица 3. Твердость по Мейеру, контактная прочность на растяжение (CST) и сжатие (Y) керамики $\text{V}_4\text{C}-\text{CaB}_6$ и $\text{V}_4\text{C}-\text{CaB}_6-\text{TiB}_2$

Маркировка образцов	Состав, % (об.)			Упругие и прочностные характеристики					
	V_4C	TiB_2	CaB_6	Нагрузка, Н	E , ГПа	η	HM , ГПа	σ_f , ГПа	Y , ГПа
BC-4	60	0	40	200	373,26	0,203	27,48	0,58	6,91
				300	373,26	0,203	26,03	0,60	6,24
BCT-1	63	10	27	200	396,42	0,189	22,50	0,6	4,58
				300	396,42	0,189	20,69	0,55	3,97
BCT-2	56	20	24	200	433,32	0,169	20,53	0,55	3,66
				300	433,32	0,169	23,09	0,51	4,54

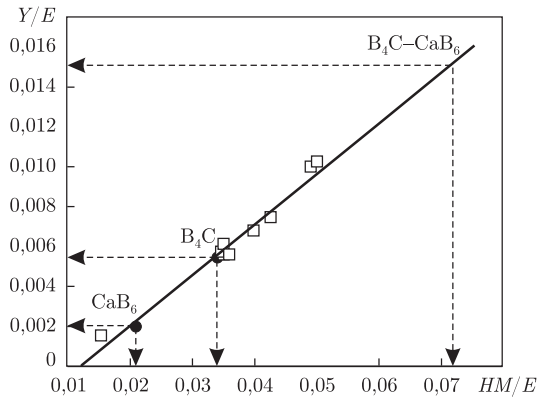


Рис. 3. Соотношение между твердостью и прочностью при одноосном сжатии для исходных компонентов и композита B_4C-CaB_6

Оба образца жесткой керамики (ВСТ1 и ВСТ2) имеют более низкие значения макротвердости, характеризующей сопротивление керамики разрушению при внедрении, по сравнению с керамикой B_4C-CaB_6 . Последняя керамика имеет более высокие значения контактной прочности на растяжение и сжатие. Эти величины являются параметрами материала, определяющими его сопротивление внедрению ударников.

Преимущества нового композиционного материала хорошо видны на рис. 3 в координатах $HM/E-Y/E$ (см. [1]), на котором точками представлены экспериментальные данные для типичных керамических материалов. Композиционная керамика B_4C-CaB_6 , состоящая из “прочного” (карбид бора) и “слабого” (борид кальция) компонентов в результате “включения” новых механизмов диссипации энергии ударника при внедрении обладает уровнем механических свойств, значительно превышающем таковые для исходных тугоплавких соединений. Так, контактная прочность на сжатие композита B_4C-CaB_6 оказывается равной 6,25 ГПа, тогда как ее величина оказывается порядка 0,9 ГПа у “слабой” компоненты CaB_6 и 2,2 ГПа — у “прочной” компоненты B_4C .

Полученный экспериментальный результат находится в полном соответствии с выводами аналитической модели квазистатического внедрения индентеров в хрупкие тела [1], учитывающей затраты энергии внедрения на уплотнение фрагментированного порошкового материала, образующегося в “ядре” разрушения под областью контакта.

Таким образом, результаты исследований горячепрессованной керамики из карбида бора, а также керамики систем B_4C-CaB_6 и $B_4C-CaB_6-TiB_2$ показали:

присутствие свободного углерода в количестве до 4% (об.) приводит к уменьшению жесткости материала и падению модуля Юнга до 400 ГПа и 370 ГПа в керамике B_4C и B_4C-CaB_6 соответственно. Введение дополнительных количеств диборида титана увеличивает модуль Юнга до 430 ГПа, но его величина оказывается существенно ниже расчетной;

прочность при изгибе образцов керамики B_4C-CaB_6 оказалась практически постоянной (420–425 МПа) при одновременно высоких значениях макротвердости ($HV_{P=200\text{H}} \sim \sim 25$ ГПа). В случае перехода к композиционной керамике с 20% TiB_2 прочность увеличивалась до уровня 500 МПа при более низких значениях макротвердости ($HV_{P=200\text{H}} \sim \sim 20$ ГПа);

расчет характеристик контактной прочности показал их наивысшие значения для двухфазной системы B_4C-CaB_6 (6,25 ГПа) и перспективность этой керамики в качестве материалов с высоким сопротивлением внедрению при ударе.

1. Галанов Б. А., Григорьев О. Н. Аналитическая модель индентирования хрупких материалов. Электронная микроскопия и прочность материалов. – Киев: Изд-во ИПМ НАНУ. – 2006. – Вып. 13. – С. 4–42.
2. Galanov B. A., Grigoriev O. N., Milman Yu. V., Trefilov V. I. Structural materials: theoretical fundamentals // Ceramic and Carbon-matrix Composites / Ed. by V. I. Trefilov. – New York: Chapman and Hall. – 1995. – P. 1–29.
3. Bochko A. V., Zaporozhets O. I. Elastic Constants and Elasticity Moduli of Cubic and Wurtzitic Boron Nitride // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 1996. – No 7–8. – P. 417–423.
4. Zaporozhets O. I., Lichko A. V., Nemoshkalenko V. V. et al. A technology for non-destructive testing of metalworks // Met. Phys. Adv. Tech. – 1999. – 17. – P. 961–971.
5. Григорьев О. Н. Исследование пластических и прочностных свойств сверхтвердых материалов методами микровдавливания // Порошк. металлургия. – 1982. – № 1. – С. 74–83.
6. Григорьев О. Н., Трефилов В. И., Шатохин А. М. Влияние температуры на разрушение хрупких материалов при сосредоточенном нагружении // Там же. – 1983. – № 12. – С. 75–82.

Институт проблем материаловедения
им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 23.03.2012

Член-корреспондент НАН України **О. М. Григорьев, Б. О. Галанов, О. В. Коротеєв, В. А. Котенко, Л. М. Мелак**

Структура та опір проникненню гетерофазної кераміки $B_4C-CaB_6-TiB_2$

Досліджено закономірності фазо- та структуроутворення, а також міцнісні характеристики гетерофазної кераміки систем B_4C-CaB_6 і $B_4C-CaB_6-TiB_2$. Показано, що при застосуванні технології реакційного гарячого пресування присутність вільного вуглецю в шихті забезпечує відновлення оксидних домішок та активує процес спікання. При цьому міцність при згині отриманих композитів B_4C-CaB_6 в інтервалі концентрацій CaB_6 0–30% (об.) становить 420–425 МПа та збільшується до 500 МПа при введенні у кераміку 20% (об.) TiB_2 . В рамках аналітичної моделі квазістатичного проникнення ударників у крихкі тіла встановлено, що гетерофазна кераміка B_4C-CaB_6 , яка складається з “міцної” (карбід бора) і “слабкої” (борид кальцію) компонент, має значно вищий рівень механічних властивостей, ніж відповідна монофазна кераміка.

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **O. N. Grigoriev, B. A. Galanov, A. V. Koroteev, V. A. Kotenko, L. M. Melakh**

Structure and resistance of the heterophase ceramic $B_4C-CaB_6-TiB_2$ to penetration

Regularities of the phase and structure formation and strength characteristics of ceramic heterophase systems B_4C and $B_4C-CaB_6-CaB_6-TiB_2$ are investigated. It is shown that, under the application of technologies of the reaction hot pressing, the presence of free carbon in the charge ensures the recovery of oxide impurities and activates the sintering. In this case, the flexural strength of the composites B_4C-CaB_6 in the concentration interval 0–10 vol.% CaB_6 is 420–425 MPa and increases up to 500 MPa with the introduction of about 20 vol.% TiB_2 in the ceramic. Within the analytical model of quasistatic penetration of indenters in brittle solids, it is established that heterophase ceramics B_4C-CaB_6 composed of “strong” (boron carbide) and “weak” (calcium boride) components has higher mechanical properties than the corresponding monophasic ceramics.