ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

**МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Перспективные материалы с иерархической структурой
для новых технологий и надежных конструкций»**

**X МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Химия нефти и газа»**

Томск

Издательский Дом ТГУ

2018

DOI: 10.17223/9785946217408/216

ГЕТЕРОМОДУЛЬНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ ZrC/C

^{1,2}Мировой Ю.А., ²Рыгин А.В., ^{1,3}Бурлаченко А.Г., ^{1,2,3}Буякова С.П., ^{1,2,3}Кульков С.Н.

¹*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия*

²*НИ Томский политехнический университет, Томск, Россия*

³*НИ Томский государственный университет, Томск, Россия*

sbuyakova@ispms.ru

Высокая температура плавления, устойчивость к окислению, высокая химическая стойкость, удовлетворительная теплопроводность делают карбид циркония весьма перспективным материалом для разных применений – ракетостроение, энергетическое машиностроение, металлообработка. Однако, избыточная хрупкость ZrC ($K_{Ic} \approx 3-4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) и, как следствие, неконтролируемое развитие повреждений является существенным препятствием для его использования. Одним из механизмов эффективного увеличения вязкости разрушения является механизм торможения трещин на относительно слабых внутренних границах (интерфейсах) между матрицей и армирующим компонентом в полифазных керамиках. Основной предпосылкой к реализации механизма Cook-Gordon является разнородность материалов матрицы и включений. В последнее время такого рода материалы относят к классу гетеромодульных материалов (НМС Hetero-modulus composite materials), в которых матрица и включения имеют существенное отличие по величине модуля упругости.

Цель данной работы – разработка гетеромодульных керамических композитов ZrC/C, анализ влияния низко модульного компонента на структуру и физические свойства.

В качестве исходных компонентов керамических композитов ZrC/C были использованы промышленный порошок карбида циркония ZrC стехиометрического состава и порошок технического углерода С.

На рентгеновских дифрактограммах композитов ZrC/C после спекания присутствовали дифракционные максимумы, соответствующие ZrC и С. На дифрактограммах керамики ZrC присутствовали только дифракционные максимумы карбида циркония. Добавка углерода оказала неоднозначное влияние на уплотнение ZrC при горячем прессовании. Остаточная пористость в образцах керамики ZrC, полученных горячим прессованием при температуре 1800 °С и давлении 23 МПа в течение 15 минут, составляла $10 \pm 4 \%$. Добавка углерода в небольшом количестве обеспечила улучшение спекаемости ZrC и соответственно уменьшение остаточной пористости. Так, пористость в композитах ZrC/C с содержанием свободного углерода 1 и 3 объёмн. % составляла $5 \pm 4 \%$. Добавка углерода в ZrC более 3 объёмн. %, напротив, способствовала увеличению пористости. В гетеромодульных композитах ZrC/C с содержанием свободного углерода 5 и 10 объёмн. % пористость была чуть меньше, чем в образцах керамики ZrC, $8 \pm 4 \%$. В образцах композитов ZrC/C с содержанием свободного углерода 15 объёмн. % пористость составила $18 \pm 4 \%$.

Полученные результаты по уплотнению в процессе горячего прессования керамики ZrC и гетеромодульных композитов ZrC/C свидетельствуют о двояком влиянии свободного углерода на спекаемость ZrC. Положительное влияние малого количества свободного углерода на уплотнение ZrC связано с удалением адсорбированного на частицах порошка кислорода. Увеличение пористости в гетеромодульных композитах ZrC/C с добавкой углерода более 3 объёмн. % вероятно связано с уменьшением интенсивности диффузионного массопереноса за счёт заполнения углеродных вакансий.

Для керамики ZrC имела место значительная разница в величинах твёрдости и модуля упругости, определённых разными методами, для композитов ZrC/C эта разница была существенно меньшей. Так, для образцов керамики ZrC величина H_{Berk} составляла $21 \pm 2 \text{ ГПа}$, а H_v $13 \pm 2 \text{ ГПа}$. Величина модуля упругости E_{Berk} $420 \pm 30 \text{ ГПа}$, а модуля упругости, рассчитанного из скорости прохождения ультразвука через образцы составляла E $220 \pm 30 \text{ ГПа}$.

Секция 4. Научные основы разработки материалов с многоуровневой иерархической структурой, в том числе для экстремальных условий эксплуатации

Как и следовало ожидать, изменение количества свободного углерода в гетеромодульных композитах ZrC/C оказало влияние на их свойства. Увеличение содержания углерода от 1 до 15 объёмн. % сопровождалось уменьшением твёрдости и модуля упругости. Величина H_{Berk} уменьшилась от 15 ± 2 до 8 ± 2 ГПа, H_v от 15 ± 2 до 5 ± 1 ГПа, а модуль упругости композитов с увеличением свободного углерода уменьшился E_{Berk} от 360 ± 30 до 220 ± 30 ГПа, E от 330 ± 30 до 200 ± 10 ГПа.

Величины твёрдости и модуля упругости для композитов ZrC/C, рассчитанные по правилу смеси, значительно превышали полученные экспериментально. Совершенно ясно, что уменьшение твёрдости и модуля упругости композитов связано не только с увеличением доли углерода как компонента с малым модулем и низкой твёрдостью, но и с увеличением пористости (P). Экстраполяция зависимостей $H_v=f(P)$ и $E=f(P)$ на беспористое состояние $P=0$ для гетеромодульных композитов ZrC/C показала, что максимальное значение твёрдости при отсутствии в структуре пор составит $H_{v0}=17,8$ ГПа, а $E_0=380$ ГПа. Величины H_{v0} и E_0 близки к экспериментальным данным для гетеромодульных композитов ZrC/C с наименьшей пористостью с добавкой свободного углерода 1 и 3 объёмн. %.

Расчёт критического коэффициента интенсивности напряжений K_{IC} по длине трещины от индентора Виккерса по формуле Niihara, Morena and Hasselman показал, что добавка свободного углерода в ZrC обеспечила увеличение вязкости разрушения. Так, K_{IC} образцов керамики ZrC в составил $4,3 \pm 0,2$ МПа*м^{1/2}, а вязкость образцов гетеромодульных композитов ZrC/C с содержанием свободного углерода 3 объёмн. % составила $7 \pm 0,5$ МПа*м^{1/2}. Но при этом величина K_{IC} композитов, как и другие их характеристики имела зависимость от содержания свободного углерода. Вязкость разрушения композита с содержанием свободного углерода 15 объёмн. % была самой малой составляла $5 \pm 0,3$ МПа*м^{1/2}, что однако больше, чем величина K_{IC} для карбида циркония без добавки углерода.

Несомненно, на вязкость разрушения, как и на твёрдость и модуль упругости гетеромодульных композитов ZrC/C оказало влияние два фактора – включения свободного углерода и пористость. Присутствие включений углерода в керамической матрице ZrC обеспечивало увеличение вязкости разрушения, пористость, напротив, явилась фактором, уменьшающим величину K_{IC} . Экстраполяция зависимости $K_{IC}=f(P)$ на беспористое состояние $P=0$ показала, что наибольшая величина K_{IC} для гетеромодульных композитов ZrC/C с содержанием свободного углерода от 1 до 15 объёмн. % может составлять $K_{IC0}=12,87$ МПа*м^{1/2}. Столь высокое значение K_{IC} для гетеромодульных композитов может быть обеспечено реализацией механизма Cook-Gordon, при взаимодействии трещины с интерфейсом ZrC-C.

Вязкость разрушения полученных в данной работе гетеромодульных композитов ZrC/C сопоставима с вязкостью разрушения металломатичных композитов, содержащих ZrC и в ряде случаев превышает значения K_{IC} полифазных керамических композитов с карбидом циркония.

Для гетеромодульных композитов ZrC/C получена положительная корреляция между твёрдостью и вязкостью разрушения в относительных координатах $H_v/H_{v0} - K_{IC}/K_{IC0}$. Одновременное увеличение твёрдости и вязкости не является характерным для всех материалов. Для композитов с металлической матрицей увеличение твёрдости, как правило, сопровождается уменьшением вязкости разрушения. В этих композитах твёрдость возрастает при увеличении объёмной доли армирующих металлическую матрицу высокомодульных непластичных включений, что приводит к уменьшению вклада в вязкость материала пластического деформирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ Соглашение № 14.584.21.0026 (RFMEFI58417X0026).