

УДК 621.762.4.04.016.2

*О.Л. ХАСАНОВ**, *Э.С. ДВИЛИС**, *А.О. ХАСАНОВ**, *Ю.А. БИРЮКОВ***, *А.А. КАЧАЕВ**, *З.Г. БИКБАЕВА**,
*В.В. ПОЛИСАДОВА**, *Т.В. МИЛОВАНОВА**

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОЙ ФРАКЦИИ ПОРОШКА КАРБИДА БОРА НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ, ИЗГОТОВЛЕННОЙ МЕТОДОМ SPS¹

Приведены экспериментальные результаты по получению керамики из промышленного порошка карбида бора с добавлением 10 мас. % ультрадисперсной фракции порошка того же состава спеканием в плазме искрового разряда, интенсивно развивающимся в последнее время методом изготовления изделий из керамических порошков. Показано, что при достижении оптимальных технологических режимов такое спекание способствует понижению температуры и времени синтеза, а добавление ультрадисперсной фракции приводит к повышению микротвёрдости и трещиностойкости керамики.

Ключевые слова: керамика, карбид бора, искровое плазменное спекание, ультрадисперсная фракция, микротвёрдость.

Введение

Разработка базовых технологий изготовления броневых конструкций на основе карбида бора является одним из основных направлений совершенствования средств индивидуальной и коллективной бронезащиты. Важные для бронезащиты свойства B_4C керамики – это, прежде всего, высокая твёрдость (30 ГПа) и относительно низкая плотность ($2,52 \text{ г/см}^3$). Недостатком керамики из карбида бора является низкая трещиностойкость. Для достижения оптимального баланса характеристик «твёрдость – трещиностойкость» керамики на основе карбида бора и, следовательно, улучшения эксплуатационных свойств изделий необходимо создание плотной керамической структуры с минимальным размером зерна [1].

Традиционно изделия на основе карбида бора получают методом горячего прессования. Недостатком метода является низкая производительность, энергоёмкость, невозможность получения изделий сложной формы, что существенно сказывается на себестоимости продукции. Кроме того, высокая температура и длительность процесса горячего прессования не позволяют сохранить размер зерна на субмикронном уровне, что негативно отражается на комплексе прочностных свойств изделия – оптимальном сочетании твёрдости и трещиностойкости.

Одним из перспективных способов улучшения физико-механических свойств конструкционных и керамических материалов является введение добавок нано- и субмикронных порошков [2]. 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 [3, 4] показано, что применение нано- и субмикронных добавок порошков и перспективных методов их формования и спекания позволяет значительно увеличить трещиностойкость керамик благодаря созданию «тонкой микроструктуры».

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 при существенном сокращении продолжительности и температуры консолидации порошков до беспористого состояния. 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 высокоскоростное спекание частиц, исходный масштаб которых при этом сохраняется в зёрнах [5, 6].

¹ Работа выполнена в рамках проекта по Постановлению Правительства РФ № 218 по госконтракту № 13.G.25.31. 0021, при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания «Наука».

Целью работы является исследование влияния добавок ультрадисперсного порошка (УДП) карбида бора (в количестве 10 мас. %) к стандартному порошку B_4C на физико-механические свойства керамики, полученной методом SPS-спекания.

Методика эксперимента

Для изготовления керамики применялся промышленный порошок карбида бора (марка М-5-П, ГОСТ 3647-80) с добавлением 10 мас. % диспергированного порошка карбида бора того же состава. Диспергирование стандартного порошка до субмикронных размеров проводилось на пневматическом циркуляционном аппарате, по технологии, описанной в работе [7]. Гомогенное смешивание исходного и диспергированного порошков проводилось в магнитной мешалке марки МТ-2.

Образцы керамики из порошка B_4C_{mix} спекались в плазме искрового разряда на установке SPS 515S (SPS SYNTEX INC, Япония) в Нано-Центре Национального исследовательского Томского политехнического университета при различных технологических режимах: температурах спекания – $T_{\text{сп}}$, давлениях подпрессовки – $P_{\text{пр}}$. Длительность спекания составляла 10 мин при всех технологических режимах.

Фазовый состав определяли с использованием рентгеновского дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu, Япония). Микроструктура керамики исследовалась на сканирующем электронном микроскопе JSM-7500FA (JEOL, Япония), (СЭМ-анализ). Измерение удельной поверхности порошков проводилось по методу БЭТ (Брунауэра – Эммета – Теллера) на приборе «СОРБИ – М» (МЕТА, Россия). Для определения размеров частиц использовался лазерный анализатор размеров частиц SALD-7101 (Shimadzu, Япония). Модуль упругости керамики находили измерением упругопластических свойств на динамическом ультрамикротвердомере (наноинденторе) DUH-211S (Shimadzu, Япония). Микротвёрдость и трещиностойкость образцов определяли методом индентирования пирамиды Виккерса на приборе ПМТ-3М.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Принципиальным отличием метода диспергирования в пневмоциркуляционном аппарате от других известных пневматических методов измельчения является непрерывный вывод из зоны измельчения готовых фракций и многократная рециркуляция недоизмельченного материала. Основными достоинствами технологии является возможность предельно тонкого диспергирования неорганических материалов, выделения узких однородных фракций частиц и сохранении чистоты получаемой продукции на уровне исходного сырья [7].

Получена гомогенная смесь из промышленного порошка карбида бора с 10 % массовой добавкой этого же порошка, диспергированного пневмоциркуляционным методом.

СЭМ-анализ показал, что частицы исходного порошка карбида бора (рис. 1, а) имеют осколочную форму; в диспергированном порошке (рис. 1, б) также преобладают частицы осколочной формы, хотя прослеживается как приближенная к сферической, так и эллипсоидная форма частиц. Микрофотография порошка B_4C_{mix} с добавлением 10 мас. % субмикронного порошка карбида бора представлена на рис. 1, в. Видно, что субмикронный порошок достаточно равномерно распределен в смеси.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что диспергированный порошок не содержит посторонних примесей.

Результаты измерения удельной поверхности исследуемых порошков приведены в табл. 1.

Видно, что добавление 10 мас.% измельченного порошка к исходному порошку карбида бора увеличивает удельную поверхность порошкового материала.

Значения дисперсности исходного и диспергированного порошков приведены в табл. 2.

Расчётные данные и данные, полученные с помощью лазерного анализатора размера частиц, отличаются. Это связано с тем, что расчет среднего размера частиц по методу БЭТ использует допущение, что все частицы имеют сферическую форму. Однако, как показано на рис. 1, а, частицы имеют более сложную геометрию.

Температура спекания образцов керамики B_4C_{mix} $T_{\text{сп}}$ подбиралась относительно температуры плавления $T_{\text{пл}}$ B_4C в интервале 0,7–0,9 соответственно, температура спекания $T_{\text{сп max}}$ составляла 90 % от $T_{\text{пл}}$ и не превышала 2100 °С. Температуры $T_{\text{сп 1}}$, $T_{\text{сп 2}}$ понижались с шагом 100 °С от $T_{\text{пл max}}$. Усилие прессования в процессе изготовления изменялось в пределах 5,1 –15,6 кН соответственно ($P_{\text{пр 1}} - P_{\text{пр max}}$).

Для определения оптимальных режимов изготовления высокоплотных керамик из порошка B_4C_{mix} для достижения лучших характеристик (абсолютной ρ_a или относительной $\rho_{отн}$, микротвердости H_v , трещиностойкости K_{Ic}) было проведено спекание при трёх температурах $T_{сп}$ и при трех давлениях прессования $P_{пр}$, длительность спекания составляла 10 мин. Скорость нагрева во всех сериях экспериментов оставалась неизменной и составляла $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$.

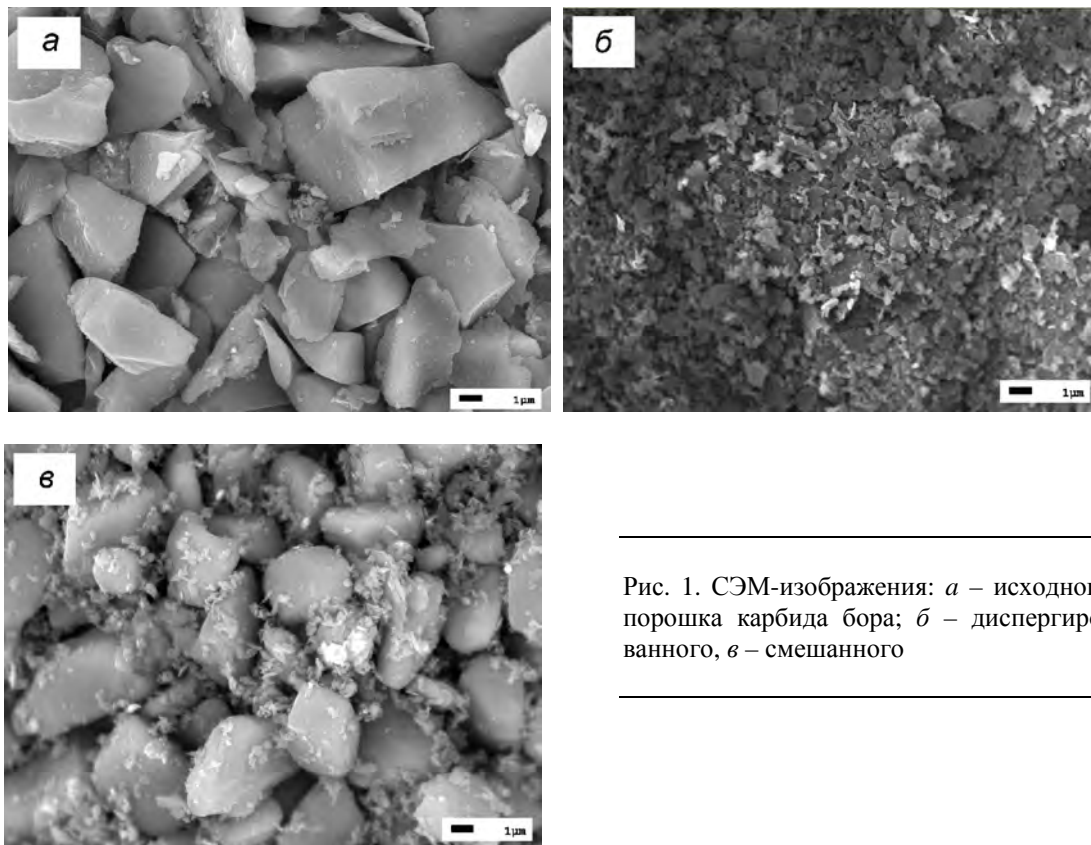


Рис. 1. СЭМ-изображения: *a* – исходного порошка карбида бора; *б* – диспергированного, *в* – смешанного

Таблица 1

Удельная поверхность порошков

Образец	Удельная поверхность, $S_{уд}$, $\text{м}^2/\text{г}$
Исходный порошок B_4C	0,55
Диспергированный порошок B_4C	4,22
Исходный порошок B_4C + 10 мас. % УДП B_4C	3,00

Таблица 2

Дисперсности порошков, определённые методом лазерной дифракции и рассчитанные по значениям удельной поверхности

Образец	Дисперсность, мкм	
	Метод лазерной дифракции	Расчетные данные
Исходный порошок B_4C	4,7	4,329
Диспергированный порошок B_4C	0,88	0,564

Процесс спекания керамики SPS-методом происходит следующим образом: навеска определенной массы порошка помещается в графитовую пресс-форму (диаметр формирующей полости $d = 15,4\text{ мм}$), а затем пресс-форма помещается в пресс, смонтированный в вакуумной камере. При помощи контроллера задается программа прессования и спекания образцов. Все оборудование

имеет связь с компьютером, что дает возможность контролировать процесс спекания в режиме реального времени.

Исходные данные для анализа происходящих процессов во время спекания были получены в текстовом формате и обрабатывались для представления в графическом виде.

После остывания пресс-формы до комнатных температуры производилось ее извлечение из камеры.

На рис. 2 представлены полученные данные в виде графика зависимости изменения высоты компакта от изменения температуры при спекании образца В₄С в режиме $T_{сп 2}$, $P_{пр макс}$.

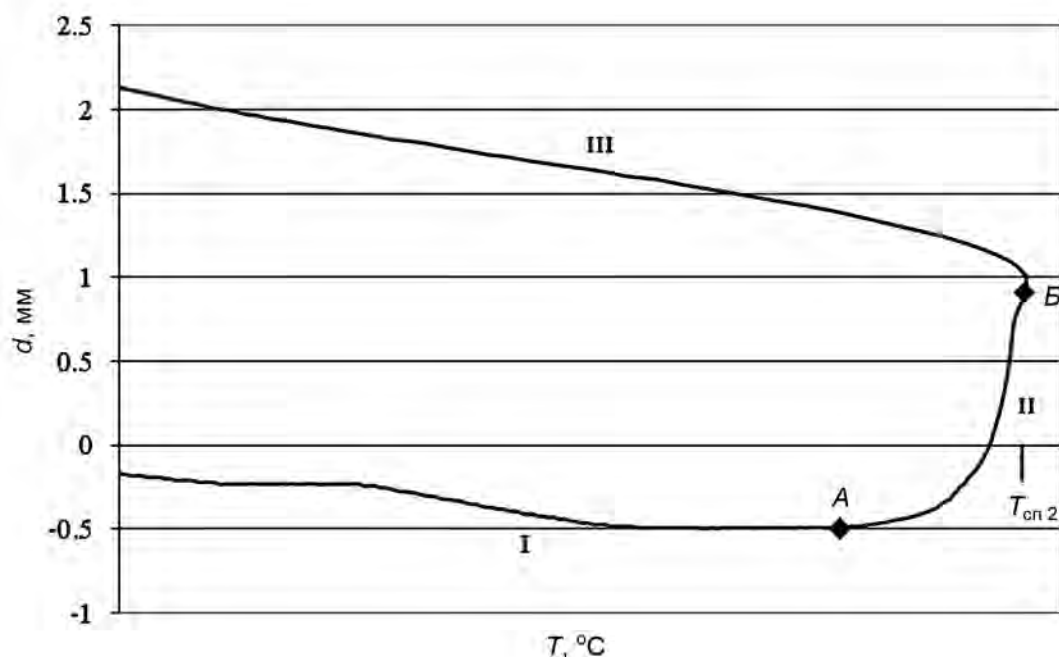


Рис. 2. Зависимость изменения высоты компакта от температуры SPS-процесса: $T_{сп 2}$, $P_{пр макс}$

Как следует из рис. 2, процесс спекания можно условно разделить на три стадии:

- на стадии I происходит разогрев порошкового тела, сопровождающийся двумя конкурирующими процессами – термическим расширением и усадкой, обусловленной испарением сорбированной влаги и выгоранием примесей;
- на стадии II, с точки A, начинается интенсивное уплотнение компакта;
- на III стадии, от точки B, начинается остывание пресс-формы со спечённым изделием, происходит термическое сжатие за счёт остывания образца.

После остывания пресс-формы до комнатной температуры производилось ее извлечение из камеры.

Плотность ρ_a полученных образцов керамики определяли взвешиванием и измерением объёма, затем рассчитывали относительную плотность $\rho_{отн}$ в % (табл. 3).

Величины значений микротвердости и трещиностойкости определяли измерением диагонали отпечатка и длины радиальных трещин на полированных образцах методом индентирования алмазным наконечником Виккерса на микротвердомере ПМТ-3М. Индентирование проводилось при комнатной температуре на воздухе при обычной влажности. Нанесение отпечатка, выдержка и снятие нагрузки проводилось стандартным методом в течение 30–40 с.

Расчёт величины микротвёрдости проводили по формуле, приведённой в ГОСТ 9450-76:

$$H_V = \frac{k \cdot P}{(2a)^2},$$

где P – нагрузка на индентор, кг; $2a$ – среднее арифметическое длины обеих диагоналей после снятия нагрузки, мкм; k – коэффициент, зависящий от формы индентора (1,854).

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

$$K_{Ic} = 0,035 \left(\frac{l}{a} \right)^{-0,5} \left(\frac{H_V}{E\Phi} \right)^{-0,4} \frac{H_V a^{0,5}}{\Phi} \text{ при условии } 0,25 \leq \frac{l}{a} \leq 2,5,$$

где E – модуль Юнга; H_V – микротвёрдость; Φ – константа ($\Phi \approx 3$); l – длина трещины от угла отпечатка; a – полудиagonalь отпечатка.

В табл. 3 приведены технологические режимы и механические свойства образцов керамик B_4C_{mix} , изготовленных SPS-методом.

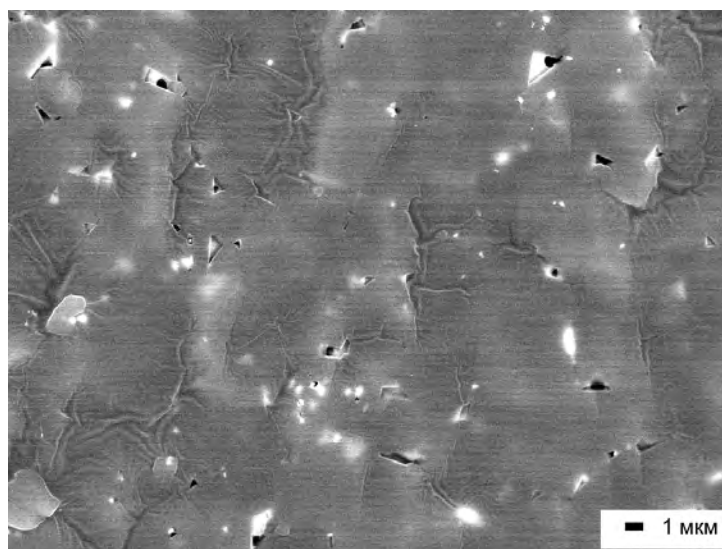
Таблица 3

Технологические режимы и механические свойства образцов керамики B_4C_{mix}

$T_{сп}$	$P_{пр}$, МПа	H_V , ГПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	ρ_a , г/см ³	$\rho_{отн}$, %
$T_{сп 1}$	$P_{пр \cdot 1}$	22,5	9,2	2,17	86,0
	$P_{пр \cdot 2}$	23,7	7,6	2,24	88,7
	$P_{пр \max}$	24,8	7,3	2,38	94,8
$T_{сп 2}$	$P_{пр \cdot 1}$	32,5	4,4	2,45	97,1
	$P_{пр \cdot 2}$	35,6	6,5	2,49	98,5
	$P_{пр \max}$	42,2	9,5	2,48	98,3
$T_{сп \max}$	$P_{пр \cdot 1}$	38,1	5,6	2,45	97,2
	$P_{пр \cdot 2}$	41,4	9,9	2,46	97,6
	$P_{пр \max}$	47,9	15,0	2,47	98,0

Для сравнения: значения микротвёрдости H_V керамики B_4C , изготовленных SPS-методом при $T_{сп 2}$ и $P_{пр 1 \max}$, $P_{пр 2}$, $P_{пр \max}$, равны соответственно 17,2; 22,3 и 32,9. Сравнение значений H_V керамик B_4C_{mix} и B_4C показывает, что введение ультрадисперсной фракции порошка карбида бора приводит к значительному увеличению микротвёрдости (от 13 до 47 %) [9].

СЭМ-анализ изображений поверхности сколов показал, что керамика B_4C_{mix} , изготовленная методом SPS в оптимальных режимах, позволяет получать плотные образцы с совершенной зёрненной структурой и прочными межзёренными границами, что подтверждается транскристаллитным характером разрушения (рис. 3).

Рис. 3. СЭМ-изображение микроструктуры скола керамики B_4C_{mix} , полученной при $T_{сп \max}$ и $P_{пр \max}$

Выводы

В процессе исследования физико-механических свойств и микроструктуры образцов керамики, изготовленных SPS-методом, из промышленного порошка карбида бора с добавлением 10 мас. % субмикронного порошка того же состава установлено:

- Высокие значения микротвёрдости керамики B_4C_{mix} ($H_V = 47,9$ и $42,19$ ГПа) и высокая плотность (98 % от теоретической) получены при режимах SPS-спекания $T_{сп \max}$, $P_{пр \max}$ и $T_{сп 2}$, $P_{пр \max}$ соответственно.

В этих образцах значение трещиностойкости составляло $K_{Ic} = 8,0 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, что превышает значения $K_{Ic} = 3,5\text{--}4,0 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ в керамиках без добавок УДП, полученных методом горячего прессования [10, 11].

• Температура и время SPS-спекания для получения высокоплотной керамики V_4C_{mix} в оптимальном режиме снижаются относительно этих величин при традиционном горячем прессовании (температура примерно на $200 \text{ }^\circ\text{C}$, время спекания на $5\text{--}10$ мин);

▪ SPS-спекание керамики позволяет получить при оптимальном режиме образцы с изотропной зёрненной структурой и хорошо сформированными межзёрненными границами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кременчугский М.В., Савкин Г.Г., Малинов В.И. и др. // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 3. – № 3–4. – С. 141–146.
2. Лякишев Н.П., Калинин Б.А., Солонин М.И. // Бюллетень Межрегионального общества металлургов. – 2000. – № 1. – С. 22–47.
3. Беляков А.В. // Современные керамические материалы и их применение: труды науч.-практич. конф. / под ред. д.т.н. О.П. Солоненко. – Новосибирск: Изд-во «Сибпринт», 2010. – 132 с.
4. Шульженко А.А., Олейник Г.С., Стратийчук Д.А. // Порошковая металлургия. – 2005. – № 1/2. – С. 90–101.
5. Dobedoe R.S., West G.D., and Lewis M.H. // Bull. Eur. Ceram. Soc. – 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.
7. Белов Н.Н., Бирюков Ю.А., Росляк А.Т. // ДАН. – 2004. – Т. 397. – № 3. – С. 337–341.
8. Niihara K., Mogena R., and Hasselman D.P.H. // J. Mater. Sci. Lett. – 1982. – № 1. – P. 13–16.
9. Хасанов А.О., Бикбаева З.Г., Полисадова В.В. и др. // Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение (КерамСиб-2011): труды III Междунар. науч.-практич. конф. и специализированной выставки. 14–16 сентября 2011 г. / под ред. д.т.н. О.П. Солоненко. – Новосибирск: Изд-во «Нонпарель», 2011. – С. 122.
10. Vargas-Gonzalez L., Speyer R.F., and Campbell J. // Int. J. Appl. Ceram. Technol. – 2010. – V. 7. – No. 5. – P. 643–651.
11. Нешпор В.С., Зайцев Г.П., Славина Л.Я. // Огнеупоры и техническая керамика. – 1995. – № 5. – С. 2–5.

*Институт физики высоких технологий Национального исследовательского
Томского политехнического университета, г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 11.05.12.

**НИИ прикладной математики и механики Национального исследовательского
Томского государственного университета, г. Томск, Россия
E-mail: bikbaeva@tpu.ru

Хасанов Олег Леонидович, д.т.н., профессор., зав. каф. наноматериалов и нанотехнологий, директор НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии»;

Двилис Эдгар Сергеевич, к.ф.-м.н., доцент, ст. науч. сотр.;

Хасанов Алексей Олегович, аспирант;

Бирюков Юрий Александрович, зав. лабораторией;

Качаев Артём Алексеевич, инженер;

Бикбаева Зульфа Гадильзановна, к.ф.-м.н., ст. науч. сотр.;

Полисадова Валентина Валентиновна, к.т.н., ст. науч. сотр.;

Милованова Тамара Васильевна, науч. сотр.