

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ВТЕРКОВСЬКИЙ МИХАЙЛО ЯРОСЛАВОВИЧ

УДК 621.762:669.018.45

ДИСЕРТАЦІЯ
СТВОРЕННЯ АРМОВАНИХ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА
ОСНОВІ В₄С ДЛЯ РОБОТИ В ЕКСТРЕМАЛЬНИХ УМОВАХ
ЕКСПЛУАТАЦІЇ

13 – Механічна інженерія

132 – Матеріалознавство

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ М. Я. Втерковський

Науковий керівник:

Лобода Петро Іванович, академік НАН України, д. т. н., проф.

Київ – 2021

АНОТАЦІЯ

Втерковський М. Я. Створення армованих керамічних матеріалів на основі V_4C для роботи в екстремальних умовах експлуатації – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 13 Механічна інженерія за спеціальністю 132 Матеріалознавство. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2021.

За матеріалами дисертації опубліковано: 10 робіт, з яких 3 – це статті у журналах, що входять до переліку фахових видань затверджених МОН України за спеціальністю дисертації або у періодичних виданнях іноземних держав, 7 - публікації у матеріалах конференцій, в тому числі, міжнародних.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню актуальної науково-технічної задачі – створення армованих керамічних матеріалів на основі V_4C для роботи в екстремальних умовах експлуатації з високими фізико-механічними властивостями.

З метою створення армованої кераміки на основі V_4C в роботі розглядається можливість отримання керамічних композитів системи V_4C - Si- C_v (вуглецеві волокна) з використанням методу інфільтрації пористих зразків з V_4C розплавом кремнію. Метод інфільтрації дозволяє зменшити температури отримання високощільної кераміки V_4C з високими механічними властивостями.

З метою дослідження впливу технологічних параметрів на мікроструктуру, фазовий склад та механічні властивості кераміки V_4C досліджувалися інфільтровані зразки з різною вихідною пористістю та вуглецевмісним пластифікатором. Дослідження мікроструктури показали, що зменшення вихідної пористості призводить до зменшення розміру вторинних зерен V_4C за рахунок розчинення та взаємодії вихідних частинок з розплавом кремнію. В той же час відбувається зміна морфології частинок SiC з

продовгуватої до багатогранної, неправильної форми. Зменшення вихідної пористості впливає на фазовий склад кераміки: кількість фаз V_4C та SiC зменшується, а залишкового кремнію збільшується. Додавання епоксидної смоли в якості вуглецевмісного пластифікатора призводить до утворення фази $\alpha-SiC$. Отримані значення твердості керамічних зразків є вищими ніж в інфільтрованої кераміки, отриманої з застосуванням попереднього спікання.

З метою дослідження впливу армування вуглецевими волокнами на структуру, фазовий склад та фізико-механічні характеристики кераміки на основі V_4C досліджувалися інфільтровані зразки з додаванням різного вмісту (0, 5, 10, 15 та 20 мас. %) вуглецевих волокон (ВВ) до вихідного порошку V_4C . Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено, що потрійна фаза $V_{12}(V,C,Si)_3$ спостерігається для кераміки V_4C , отриманої без додавання вуглецевих волокон та з низьким вмістом волокон (5 мас. %). В той же час встановлено, що збільшення вмісту вуглецевих волокон сприяє збільшенню утвореної фази SiC з одночасним зменшенням кількості залишкового кремнію. Металографічними дослідженнями встановлено, що в процесі взаємодії розплаву кремнію з вуглецевими волокнами утворюються композиційні волокна з структурою «ядро (C) -оболонка (SiC)». Встановлено, що максимальне значення міцності на згин (510 ± 27 МПа) отриманої кераміки V_4C досягається при додаванні до вихідних порошків V_4C 10 мас. % вуглецевих волокон. В той же час, найбільше значення модуля Юнга (380 ГПа) досягається при вмісті ВВ 20 мас. %. Фрактографічними дослідженнями встановлено, що збільшення вмісту ВВ призводить до зміни механізмів руйнування кераміки V_4C . Показано, що для композитів, отриманих з додаванням 5 та 10 мас. % ВВ характерний міжгранулярний механізм руйнування, а при подальшому збільшенні вмісту ВВ до 15 та 20 мас.% руйнування відбувається по межі між композитними волокнами $SiC-C$ з Si або SiC . За допомогою дослідження фізичних властивостей (електропровідності та КТР) кераміки V_4C встановлено, що зі збільшенням

концентрації вуглецевих волокон електропровідність збільшується, а КТР зменшується.

З метою дослідження впливу обробки в полі контрольованого температурного градієнту (КТГ) на структуру, фазовий склад та механічні властивості кераміки на основі B_4C досліджувалися попередньо інфільтровані зразки B_4C з різним гранулометричним складом, отримані в результаті зонної плавки. Металографічними дослідженнями було встановлено, що застосування обробки в КТГ інфільтрованої кераміки B_4C призводить до перекристалізації B_4C через розплав кремнію, з подальшим утворенням композитів із міцним каркасом з дрібних зерен B_4C . В той же час виявлено можливе контролювання вмісту карбиду кремнію в інфільтрованому композиті за рахунок зміни гранулометричного складу вихідного порошку B_4C . Методами РФА та СЕМ встановлено, що застосування обробки в КТГ призводить до зменшення кількості залишкового кремнію в кераміці на основі B_4C за рахунок росту зерен SiC , які знаходяться в кераміці B_4C після інфільтрації. Дослідженнями механічних властивостей встановлено, що застосування обробки в КТГ призводить до збільшення твердості кераміки B_4C за рахунок значного вмісту фаз (B_4C , $\alpha-SiC$ та $\beta-SiC$) з високою твердістю. Збільшення швидкості обробки в КТГ з 5 до 10 мм/с призводить до збільшення значення міцності на розрив композитів з 138 ± 8 МПа до 169 ± 10 МПа за рахунок подрібнення структури кераміки і формування пластинчастих часток $\beta-SiC$. Фрактографічними дослідженнями встановлено, що в кераміці B_4C після обробки в КТГ спостерігається поєднання інтеркристалітного та тракскристалітного механізмів руйнування.

Ключові слова: карбід бору, карбід кремнію, інфільтрація, вуглецевмісний пластифікатор, вуглецеві волокна, механічні характеристики, фазовий склад, мікроструктура, поле контрольованого температурного градієнту.

ABSTRACT

Vterkovskiy M. Ya. Creation of the reinforced ceramic materials based on B_4C for work in extreme operating conditions. - The qualification scientific work presented as a manuscript.

PhD thesis in the field of knowledge 13 Mechanical Engineering in specialty 132 Materials Science. – National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Kyiv, 2021.

According to the materials of the PhD thesis published: 10 Papers, 3 of which are articles in journals included in the list of professional publications approved by the Ministry of Education and Science of Ukraine in the specialty of the dissertation or in periodicals of foreign countries, 7 - publications in conference proceedings, including international.

The dissertation is devoted to the solution of the actual scientific and technical problem - creation of the reinforced ceramic materials based on B_4C for work in extreme conditions of operating conditions with high physical and mechanical properties.

In order to create reinforced ceramics based on B_4C , the paper considers the possibility of obtaining ceramic composites of the B_4C -Si- C_f (carbon fibers) system using the method of infiltration porous samples with B_4C silicon melt. The infiltration method allows to reduce the production temperatures of high-density ceramics B_4C with high mechanical properties.

In order to study the influence of technological parameters on the microstructure, phase composition and mechanical properties of B_4C ceramics, infiltrated samples with different initial porosity and carbon-containing plasticizer were studied. Studies of the microstructure had shown that a decrease in the initial porosity leads to a decrease in the size of the secondary B_4C grains due to the dissolution and interaction of the initial particles with the silicon melt. At the same time there is a change in the morphology of SiC particles from elongated to multifaceted, irregular shape. The reduction of the initial porosity affects the phase

composition of the ceramic: the number of B_4C and SiC phases decreases, and the residual silicon increases. The addition of epoxy resin as a carbon-containing plasticizer leads to the formation of the α -SiC phase. The obtained values of hardness of ceramic samples are higher than those of infiltrated ceramics obtained using pre-sintering.

In order to study the effect of carbon fiber reinforcement on the structure, phase composition and physical and mechanical characteristics of B_4C -based ceramics, infiltrated samples with different content (0, 5, 10, 15 and 20 wt.%) of carbon fibers (CF) to the original powder B_4C were investigated. By X-ray diffraction analysis, it was found that the triple phase $B_{12}(B, C, Si)_3$ is observed for B_4C ceramics obtained without the addition of carbon fibers and with a low fiber content (5 wt.%). At the same time, it was found that the increase in the content of carbon fibers contributes to the increase of the formed phase of SiC with a simultaneous decrease in the amount of residual silicon. Metallographic studies have shown that in the process of interaction of silicon melt with carbon fibers, composite fibers with the "core (C) -rim (SiC)" structure are formed. It is established that the maximum value of flexural strength (510 ± 27 MPa) of the obtained B_4C ceramics is achieved by adding to the original B_4C powders 10 wt. % of carbon fibers. At the same time, the highest value of the Young's modulus (380 GPa) is achieved at an explosive content of 20 wt. %. Fractographic studies have shown that an increase in the content of carbon fibers to a change in the mechanisms of destruction of B_4C ceramics. It is shown that for composites obtained by adding 5 and 10 wt. % of carbon fibers is characterized by an intergranular mechanism of destruction, and with a further increase in the content of carbon fibers to 15 and 20 wt.% destruction occurs at the boundary between the composite fibers SiC-C with Si or SiC. By studying the physical properties (electrical conductivity and CTE) of B_4C ceramics, it was found that with increasing concentration of carbon fibers, the electrical conductivity increases and the CTE decreases.

In order to study the effect of processing in the temperature gradient field (CTF) on the structure, phase composition and mechanical properties of B_4C -based

ceramics, pre-infiltrated B₄C samples with different particle size distribution obtained by zone melting were studied. Metallographic studies have shown that the use of treatment in CTF infiltrated ceramics B₄C leads to recrystallization of B₄C through a melt of silicon, followed by the formation of composites with a strong framework of small grains B₄C. At the same time, it is possible to control the content of silicon carbide in the infiltrated composite by changing the particle size distribution of the original powder B₄C. XRD and SEM methods showed that the use of CTF treatment leads to a decrease in the amount of residual silicon in B₄C-based ceramics due to the growth of SiC grains that are in B₄C ceramics after infiltration. Studies of mechanical properties have shown that the use of treatment in CTF leads to an increase in the hardness of B₄C ceramics due to the high content of phases with high hardness. Increasing the processing speed in CTF from 5 to 10 mm/s leads to an increase in the value of tensile strength of composites from 138 ±8 MPa to 169±10 MPa due to the granulation of the ceramic structure and the formation of like-plate particles β-SiC. Fractographic studies have shown that a combination of intercrystalline and transcrystalline fracture mechanisms is observed in B₄C ceramics after treatment in CTF.

Key words: boron carbide, silicon carbide, infiltration, carbon-containing plasticizer, carbon fibers, mechanical characteristics, phase composition, microstructure, controlled temperature gradient field.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. I. V. Solodkyi , I. I. Bogomol, **М. Я. Vterkovs'kyi**, P. I. Loboda Low- Temperature Synthesis of Boron Carbide Ceramics // *Journal of Superhard Materials*, Vol. 40, No. 4, 2018, pp. 236–242. *Особистий внесок здобувача*: отримання зразків для дослідження, аналіз експериментальних даних (Scopus)
2. I. Solodkyi, O. Bezdorozhev, **М. Vterkovskiy**, I. Bogomol, V. Bolbut, M. Krüger, P. Badica, P. Loboda Addition of Carbon fibers into B₄C infiltrated with molten silicon // *Ceramics International*, Volume 45, Issue 1, January 2019, Pages 168-174. *Особистий внесок здобувача*: отримання порошкової суміші, пресування та інфільтрація отриманих зразків, підготовка зразків для досліджень мікроструктури та механічних властивостей, дослідження мікроструктури отриманих зразків, аналіз експериментальних даних (Scopus)
3. **М. Я. Втерковський**, Є. В. Солодкий, П. І. Лобода Вплив технологічних параметрів на фазовий склад, структуроутворення та механічні властивості кераміки на основі карбіду бору отриманої методом інфільтрації // *Проблеми тертя за зношування*, Випуск 89, №1, 2020. С. 38-50. *Особистий внесок здобувача*: отримання порошкової суміші, пресування та інфільтрація отриманих зразків, підготовка зразків для досліджень, дослідження мікроструктури, фазового складу отриманих зразків, проведення дослідження механічних характеристик, обговорення отриманих результатів.
4. Лобода П. І., Солодкий Є. В., Богомол Ю. І., **Втерковський М. Я.** Армowana кераміка – захист нового покоління. Проблеми координації воєнно-технічної та оборонно-промислової політики в Україні. Перспективи розвитку озброєння та військової техніки V Міжнародна науково-практична конференція, Київ, Україна, 11 – 12 жовтня 2017 р. – С. 161-162. *Особистий внесок здобувача*: аналіз отриманих експериментальних даних.
5. **Втерковський М.Я.**, Лобода П.І., Солодкий Є.В. Вплив тиску пресування на формування структури керамічних матеріалів на основі карбіду бору отриманих методом інфільтрації / Матеріали VII-ї Міжнародної наукової конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах», Київ, Україна,

30. 11. 2017 – 02. 12. 2017 р. С. 54. *Особистий внесок здобувача:* отримання зразків для дослідження, мікроструктурні дослідження, аналіз отриманих результатів.

6. Солодкий Є.В., **Втерковський М.Я.**, Богомол Ю. І., Лобода П.І. Низкотемпературний синтез високоплотної кераміки на основі карбіда бора / Матеріали VI-ї Міжнародної Самсонівської конференції «Матеріалознавство тугоплавких сполук», Київ, Україна, 22 – 24 травня 2018 р. С. 85. *Особистий внесок здобувача:* аналіз та підготовка до публікації отриманих даних.

7. **Втерковський М. Я.**, Солодкий Є.В., Богомол Ю. І., Болбут В. В., Лобода П.І. Влияние концентрации углеродных волокон на механические свойства керамики на основе карбида бора полученной методом инфильтрации / Матеріали VI-ї Міжнародної Самсонівської конференції «Матеріалознавство тугоплавких сполук», Київ, Україна, 22 – 24 травня 2018 р. С. 86. *Особистий внесок здобувача:* отримання порошкової суміші, пресування та інфільтрація отриманих зразків, підготовка зразків для досліджень механічних властивостей, аналіз отриманих даних, підготовка до опублікування.

8. I. Solodkyi, **M. Vterkovskiy**, I. Bogomol, P. Loboda. Infiltration of boron carbide with different content of carbon fibers // Catalogue of “10th International conference: Advanced materials and technologies”, 24-26 October 2018, Ninghai, China, P. 98. *Особистий внесок здобувача:* отримання порошкової суміші, пресування та інфільтрація отриманих зразків, аналіз отриманих експериментальних даних.

9. P. Loboda, **M. Vterkovskiy**, I. Bogomol, I. Solodkyi. Synthesis of high-density boron-carbide-based ceramics using intensive recrystallization conditions // Catalogue of “10th International conference: Advanced materials and technologies”, 24-26 October 2018, Ninghai, China, P. 97. *Особистий внесок здобувача:* отримання порошкових сумішей, формування отриманих сумішей.

10. I. Solodkyi, **M. Vterkovskiy**, I. Husarova, I. Bogomol, P. Badica, P. Loboda. Boron carbide based ceramics: synthesis, properties, applications // 7TH

International samsonov conference “materials science of refractory compounds” (MSRC), Kyiv, Ukraine, May 25-28, 2021. – P. 29. *Особистий внесок здобувача: аналіз та підготовка до публікації отриманих даних.*

ЗМІСТ

ВСТУП	14
АНАЛІЗ СТАНУ ПРОБЛЕМИ ОТРИМАННЯ АРМОВАНИХ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ РОБОТИ В УМОВАХ ЕКСТРЕМАЛЬНИХ НАВАНТАЖЕНЬ	22
1.1 Особливості атомно–кристалічної структури, хімічного зв’язку та діаграми стану B_4C	22
1.2 Методи отримання керамічних матеріалів на основі карбіду бору.....	25
1.2.1 Отримання керамічних матеріалів на основі карбіду бору методом гарячого пресування (ГП)	25
1.2.2 Отримання керамічних матеріалів на основі карбіду бору методом спікання без тиску та гарячого ізостатичного пресування (ГІП)	26
1.2.3 Отримання керамічних матеріалів на основі карбіду бору методом іксро-плазмового спікання (ІПС)	27
1.3 Отримання керамічних матеріалів на основі карбіду бору методом реакційного спікання (РС) та вплив різних факторів на мікроструктуру, фазовий склад та властивості отриманої кераміки B_4C	31
1.3.1 Вплив температури та часу просочення на мікроструктуру, фазовий склад та механічні властивості кераміки B_4C	33
1.3.2 Вплив додавання різних частинок (Al_2O_3 , Ti, Fe) на мікроструктуру, фазовий склад та механічні властивості кераміки B_4C	47
1.3.3 Вплив дисперсності частинок B_4C на мікроструктуру, фазовий склад та механічні властивості кераміки B_4C	53
1.3.4 Вплив мікроструктури на механічні властивості кераміки B_4C	57
1.3.5 Вплив джерела вуглецю та кількості кремнію на мікроструктуру, фазовий склад та механічні властивості кераміки B_4C	59

	12
1.4 Підвищення механічних властивостей кераміки	68
2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ	74
2.1 Вихідні матеріали.....	74
2.2 Технологія отримання кераміки V_4C методом інфільтрації.....	77
2.2.1 Пресування заготовок.....	77
2.2.3 Інфільтрація пресовок V_4C розплавом кремнію	80
2.3 Підготовка зразків до мікроскопічних досліджень	81
2.3.1 Шліфування	81
2.3.2 Полірування.....	82
2.4 Дослідження фазового складу інфільтрованої кераміки V_4C	82
2.5 Дослідження мікроструктури інфільтрованої кераміки V_4C	83
2.6 Визначення фізико-механічних характеристик інфільтрованої кераміки V_4C	83
2.6.1 Вимірювання густини інфільтрованої кераміки V_4C	83
2.6.2 Вимірювання мікротвердості інфільтрованої кераміки.....	84
2.6.3 Вимірювання міцності інфільтрованої кераміки V_4C	85
2.6.4 Вимірювання модуля пружності інфільтрованої кераміки V_4C	86
2.6.5 Вимірювання електропровідності інфільтрованої кераміки V_4C	87
2.6.6 Вимірювання коефіцієнту термічного розширення (КТР) інфільтрованої кераміки V_4C	89
3 ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ, ФАЗОВОГО СКЛАДУ ТА МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ІНФІЛЬТРОВАНОЇ КЕРАМІКИ V_4C В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ОТРИМАННЯ.....	90
3.1 Вплив технологічних параметрів на фазовий склад інфільтрованої кераміки V_4C	91

	13
3.2 Вплив технологічних параметрів на мікроструктуру інфільтрованої кераміки B_4C	99
3.3 Вплив технологічних параметрів на механічні властивості інфільтрованої кераміки B_4C	103
Висновки до розділу 3	105
4 ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ АРМУВАННЯ НА ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ, ФАЗОВОГО СКЛАДУ, МЕХАНІЧНІ, ЕЛЕКТРИЧНІ ТА ТЕПЛОВІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ КАРБІДУ БОРУ	106
4.1 Вплив армування на сплавоутворення та фазовий склад інфільтрованої кераміки на основі B_4C	108
4.2 Вплив армування на структуроутворення інфільтрованої кераміки на основі B_4C	112
4.3 Вплив армування на механічні, електричні та теплові властивості інфільтрованої кераміки на основі B_4C . Фрактографічний аналіз інфільтрованої кераміки	116
Висновки до розділу 4	129
5 ВПЛИВ ОБРОБКИ В ПОЛІ ТЕМПЕРАТУРНОГО НА СТРУКТУРУ, ФАЗОВИЙ СКЛАД ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ІНФІЛЬТРОВАНОЇ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ КАРБІДУ БОРУ	131
5.1 Вплив обробки в полі температурного градієнту на мікроструктуру та фазовий склад інфільтрованої кераміки на основі карбіду бору	132
5.2 Вплив обробки в полі температурного градієнту на механічні властивості інфільтрованої кераміки на основі карбіду бору	137
Висновки до розділу 5	140
ВИСНОВКИ.....	141
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ.....	143

ВСТУП

Актуальність роботи. В наш час керамічні матеріали все частіше використовуються у світовій промисловості. Так, основними галузями використання кераміки стали машинобудування, електроніка, електротехніка, оборонна галузь та енергетика. Завдяки унікальному поєднанню фізико-механічних та технологічних властивостей, конструкційні керамічні матеріали все частіше витісняють метали та сплави. Згідно, з дослідженнями, викладеними у роботі [1] керамічні конструкційні вироби на основі ZrO_2 , Al_2O_3 , SiC та B_4C займають близько 25 % від загального світового виробництва конструкційних матеріалів. Дослідниками прогнозується збереження тенденції зростання застосування керамічних матеріалів з часом.

З середини ХХ століття, вимоги до властивостей керамічних матеріалів ставали все більш суворими. Так, дослідників все більше цікавило отримання матеріалів з поєднанням таких властивостей, як високотемпературна міцність, стійкість до знакозмінних механічних навантажень, при цьому не слід було забувати про доповнення зазначених характеристик радіаційною, ерозійною та корозійною стійкістю отриманих виробів. Саме з метою синтезу матеріалів, які мають вищезазначені властивості, дослідниками все частіше використовуються безкисневі тугоплавкі сполуки – карбіди, бориди, силіциди та нітриди перехідних металів. Характерними рисами безкисневих тугоплавких сполук є висока температура плавлення, міцність хімічних зв'язків в поєднанні з високою електропровідністю або з діалектичними властивостями, теплопровідністю та хімічною стійкістю [2].

Вироби з карбіду бору (B_4C) все частіше застосовуються у різних галузях промисловості. Карбід бору поєднує в собі комплекс фізичних, хімічних та механічних характеристик. Висока твердість карбіду бору зумовлює його використання в якості ріжучих та абразивних керамічних матеріалів. В той же час карбід бору застосовується як матеріал для стержнів у ядерних реакторах для регулювання ядерних реакцій. Завдяки високій

хімічній стійкості до агресивних середовищ, карбід бору широко застосовується в хімічній промисловості. Слід додати, що матеріали з карбіду бору використовуються в електроніці (завдяки напівпровідниковій природі B_4C) та в військовій галузі (виготовлення елементів бронезахисту).

Проте, сильна ковалентна природа хімічного зв'язку та низький коефіцієнт дифузії карбіду спонукає до використання високих температур під час отримання високощільних керамічних виробів з карбіду бору. В той же час, отримання високощільних виробів з високими механічними характеристиками накладає певні обмеження на використання грубих вихідних порошків карбіду бору. Більш того, кераміка на основі карбіду бору має низьку тріщиностійкість ($1 - 2,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$), що значно обмежує її практичне застосування.

Одним із перспективних методів отримання кераміки на основі карбіду бору є інфільтрація поруватої заготовки з порошку карбіду бору розплавом кремнію. Даний підхід передбачає отримання кераміки на основі карбіду бору за температур, що не перевищують $1700 \text{ }^\circ\text{C}$. Більш того дозволяє отримувати вироби складної форми. Проте, сам процес інфільтрації залежить від багатьох чинників: від розміру вихідного порошку, наявності домішок у порошку, температури інфільтрації, кількості легкоплавкої сполуки при просоченні і т.д. Практика отримання високощільних керамічних матеріалів на основі карбіду бору ставить ряд питань стосовно технології інфільтрації, а також підвищення механічних характеристик кераміки, що значно обмежує її застосування.

Саме тому в роботі пропонується встановити взаємозв'язок між хімічним складом, технологією отримання, структурою та властивостями **кераміки на основі карбіду бору**.

Тому, **метою** даної роботи є встановлення технологічних основ отримання керамічних матеріалів на основі карбіду бору методом інфільтрації з підвищеними механічними характеристиками.

Для досягнення поставленої мети були сформульовані наступні **завдання**:

- встановити вплив структури пористого тіла на процес формування структури, фазового складу та механічних характеристик кераміки на основі карбіду бору отриманої методом інфільтрації;
- встановити вплив типу вуглецевмісного пластифікатора на структуру, фазовий склад та механічні характеристики кераміки на основі карбіду бору, отриманої методом інфільтрації;
- дослідити вплив армування вуглецевими волокнами на формування структури, фазового складу та механічних характеристики кераміки на основі карбіду бору, отриманої методом інфільтрації;
- встановити вплив структури та фазового складу на електричні та теплові характеристики кераміки на основі карбіду бору, отриманої методом інфільтрації;
- встановити вплив обробки інфільтрованих зразків в полі температурного градієнту на структуру, фазовий склад та механічні властивості кераміки на основі карбіду бору.

Об’єкт дослідження – керамічні композити системи B_4C-Si отримані методом інфільтрації.

Предмет дослідження – закономірності формування структури, фазового складу та механічних властивостей армованих керамічних матеріалів системи B_4C-Si , отриманих методом інфільтрації.

Методи дослідження – під час виконання сформованих завдань використовувалися наступні методи дослідження: лазерна гранулометрія, скануюча електронна мікроскопія, високотемпературна дилатометрія, метод визначення електропровідності, рентгенофазовий та рентгеноспектральний аналіз, методи визначення мікротвердості, міцності (на розтяг та трьохточковий згин), неруйнівні методи дослідження пружних характеристик матеріалу. Під час обробки отриманих результатів дослідження використовувалося відповідне програмне забезпечення. Зазначені методики є

взаємодоповнюючими, взаємопов'язаними та дають можливість провести комплексну характеристику отриманих матеріалів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Робота виконана в Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» в рамках наступних наукових тем і проектів:

Науково-дослідна робота 2001-ф «Фізико-хімічні основи низькотемпературного синтезу (700 – 1500 °С) ультратугоплавкої високоміцної армованої кераміки та металокераміки поліфункціонального застосування) (№ держреєстрації 0117U004301 Інженерно – фізичного факультету, 2016 – 2019 рр.).

Отримані результати використано у науково-дослідній роботі №254-17 «Розробка композиційного матеріалу з керамічною матрицею для теплозахисних плиток» Державного підприємства «Конструкторське бюро «Південне» ім. М.К. Янгеля» для виготовлення деталей апогейних двигунів космічних апаратів та для створення конструкційних елементів безпілотних літальних апаратів

Основні положення дисертаційної роботи спрямовані на створення проривних матеріалознавчих технологій для зміцнення обороноздатності країни у відповідності до урядових рішень (Розпорядження КМУ від 24.12.2019 року №1358-р «Про внесення змін додатки 1 і 2 до розпорядження Кабінету Міністрів України від 30 серпня 2017 р. № 600 щодо ПЕРЕЛІКУ критичних технологій у сфері виробництва озброєння та військової техніки, якими є технології створення засобів ураження та захисту від них; технології розроблення і виробництва нових засобів ураження та боєприпасів; технології розроблення та виробництва бронематеріалів).

Наукова новизна отриманих результатів

1. Вперше встановлено, що застосування епоксидного пластифікатора під час формування заготовок із порошку карбиду бору та їх наступної інфільтрації розплавом кремнію, забезпечує формування α -SiC фази

зерен карбіду кремнію витягнутої форми, що призводить до підвищення твердості в цілому.

2. Вперше встановлено вплив природи вуглецевмісної зв'язки та тиску формування на зміну фазового складу пресовок із порошку B_4C , інфільтрованого розплавом Si . Доведено, що збільшення тиску пресування призводить до підвищення швидкості інфільтрації та збільшення часу контакту частинок порошку B_4C з розплавом Si та їх перекристалізації з утворенням фаз SiC та вторинного B_4C .

3. Вперше встановлено, що додавання вуглецевих волокон до вихідного порошку карбіду бору забезпечує, в процесі інфільтрації розплавом кремнію, формування кераміки на основі карбіду бору, армованої композиційними волокнами зі структурою «ядро (C) – оболонка (SiC)». На основі встановленої концентраційної залежності доведено, що максимальне значення міцності на згин 510 ± 27 МПа досягається під час армування кераміки 10 мас. % вуглецевих волокон.

4. Вперше встановлена концентраційна залежність модуля пружності армованої кераміки B_4C - SiC - Si від вмісту вуглецевих волокон. Доведено, що по мірі збільшення концентрації вуглецевих волокон з 5 до 20 мас. % модуль пружності зростає, і досягає максимуму 380 ГПа при вмісті вуглецевих волокон 20 мас. %.

5. Вперше встановлено, що обробка в полі температурного градієнту кераміки з фазовим складом B_4C - SiC -(15-25 мас. %) Si більш як в 10 разів збільшує швидкість перекристалізації карбіду бору через розплав кремнію та забезпечує формування каркасу з карбіду бору з мінімальною кількістю вільного кремнію (менше 5 мас. %).

Практичне значення отриманих результатів. Згідно до отриманих науково-експериментальних результатів розроблено технологію отримання армованих композиційних матеріалів на основі B_4C методом інфільтрації розплаву кремнію. Застосування армування вуглецевими волокнами дозволяє збільшити механічні властивості інфільтрованої кераміки. За розробленою

технологією було отримано керамічні пластини, для використання в якості складових елементів бронезахисту, елементів кромок планера безпілотних літальних апаратів.

Інфільтрована кераміка на основі V_4C армована вуглецевими волокнами характеризується високими механічними характеристиками (твердістю та міцністю на згин), та може конкурувати з провідними керамічними матеріалами отриманими гарячим пресуванням.

Отримана кераміка на основі карбїду бору пройшла випробування в складі композитного бронезахисту на базі Центрального науково-дослідного інституту озброєння та військової техніки Збройних Сил України. Елементи персонального бронезахисту в поєднанні з мінімальною вагою відповідають 6-му класу захисту. Розроблена технологія є простішою та дешевшою в порівнянні з наявними аналогами.

Особистий внесок здобувача. Автор брав участь у всіх етапах дослідження: формулюванні мети та завдання досліджень, плануванні та проведенні експериментів, аналізі та узагальненні отриманих результатів. Автор приймав активну участь в написанні статей та звітів на основі отриманих результатів разом зі співавторами.

Постановка задачі дослідження, обговорення отриманих результатів проведені з науковим керівником: академіком НАН України, доктором технічних наук, професором Лободою П.І. та старшим науковим співробітником кафедри ВТМ та ПМ, к.т.н. Солодким Є.В.

Безпосередньо автором було виготовлено всі досліджувані зразки, проведено механічні випробування (дослідження мікротвердості зразків та модуля пружності зразків), дослідження електропровідності та КТР, мікроструктурний та рентгенофазовий аналіз.

Апробація результатів дисертації. За результатами дослідження опубліковано 10 наукових праць, у тому числі 3 статі у наукових фахових виданнях (з них 2 статті у виданнях іноземних держав, 1 у виданні України,

які включені до міжнародних наукометричних баз), 7 тез доповідей в збірках матеріалів конференції.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел (107 джерел). Викладена на 153 сторінках машинописного тексту, містить 21 таблиць, 65 рисунків.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ГП – гаряче пресування

ГШ – гаряче ізостатичне пресування

ІПС – іскро – плазмове спікання

РС – реакційне спікання

РФА – рентгено – фазовий аналіз

КТР – коефіцієнт термічного розширення

Е – модуль Юнга,

К – модуль всебічного стиску

G – модуль зсуву

К_{ІС} – коефіцієнт тріщиностійкості

ПКС – полікарбосілан

В₄С-1 – крупний порошок карбиду бору

В₄С-2 – дрібний порошок карбиду бору

ЧПЗП - частковий переплав зонною плавкою

Р_{пр} – тиск пресування

РЗКБ - реакційно-з'єднаний карбід бору

С_в – вуглецеві волокна

КТГ – контрольований температурний градієнт

АНАЛІЗ СТАНУ ПРОБЛЕМИ ОТРИМАННЯ АРМОВАНИХ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ РОБОТИ В УМОВАХ ЕКСТРЕМАЛЬНИХ НАВАНТАЖЕНЬ

Перші роботи щодо вивчення карбіду бору зафіксовані в 30 – 40-х роках ХХ ст. [3], в той час, як в країнах колишнього Радянського союзу подібними дослідженнями почали займатися з 1950-х років [4], [5]. Як найбільш поширений метод отримання виробів з карбіду бору використовували метод гарячого пресування [6]. Основним методом отримання матеріалів на основі карбіду бору став метод гарячого пресування [6]. До особливостей даного методу можна віднести застосуванням високих температур спікання в поєднанні з тисками допресування, які в свою чергу обмежуються міцністю графітових пресформ. Головними недоліками даного методу є його низька продуктивність, висока енергоємність, вартість оснастки та обмеженість у формах та розмірах отриманих виробів.

В той же час, вчені займалися дослідженнями у області отримання матеріалів на основі карбіду бору за допомогою традиційного спікання (спікання у вакуумі без прикладання тиску). Даний метод спікання характеризується високими температурами спікання, які є близькими до температур плавлення карбіду бору. Застосування високих температур спікання (традиційне спікання) та комбінування високих температур та тисків (у випадку гарячого пресування) зумовлено особливостями кристалографічної структури B_4C та сильними ковалентними зв'язками.

1.1 Особливості атомно–кристалічної структури, хімічного зв'язку та діаграми стану B_4C

Карбід бору має ромбоєдричну ґратку. Слід зазначити, що елементарна комірка складається із 15 атомів: 6 знаходяться на ребрах ромбоєдра, 6 – в пустотах у нетригональних вершинах, 3 атоми займають місця на

тригональній осі ромбоєдра [6]. Згідно інформації, наведеної в роботі [6] спостерігається пряма залежність між вмістом вільного вуглецю та періодом кристалічної ґратки: для спеченого карбиду бору характерне збільшення періоду ґратки з збільшенням вмісту вуглеця (табл. 1.1). В той же час, важливий внесок на значення періоду кристалічної ґратки вносить метод отримання карбиду бору. Якщо розглядати дві ґратки B_4C отриманого різними способами, але з однаковим вмістом вуглецю, то період ґратки B_4C отриманого методом магнієтермії [7], більший, ніж період ґратки B_4C отриманого вуглецевим методом [8].

Кристалічна ґратка карбиду бору зображена на рисунку 1.1.

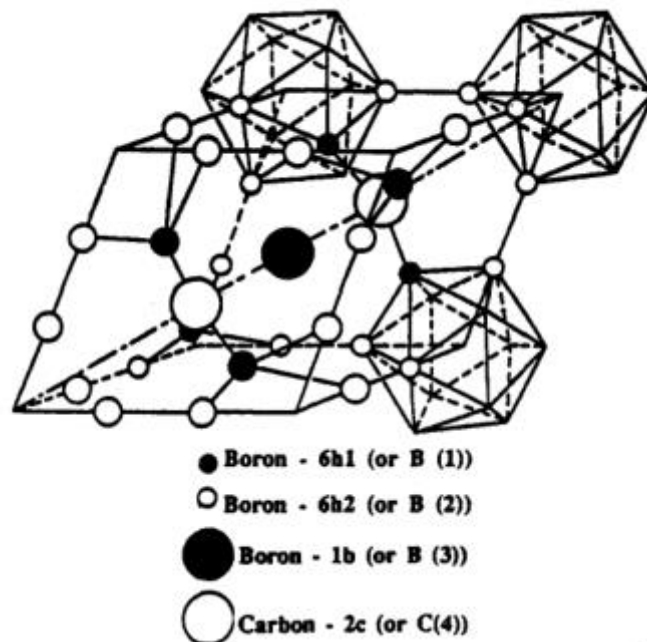


Рисунок 1.1 – Базова ромбоєдрична кристалічна ґратка B_4C

Структурними елементами ромбоєдричної елементарної ґратки можуть бути: ікосаедр B_{12} чи $B_{11}C$, лінійні зв'язки: BCB (Вуглець–Бор–Вуглець), CBB (Вуглець–Бор–Бор) і $B-v-B$ (v – вакансія). В той же час слід зазначити, що вміст структурних елементів залежить від фактичного хімічного складу в зоні гомогенності між $B_{4.3}C$ і $B_{11}C$ [9].

Таблиця 1.1 – Періоди кристалічної ґратки спеченого карбїду бору $B_{3,7}C$, нм [6]

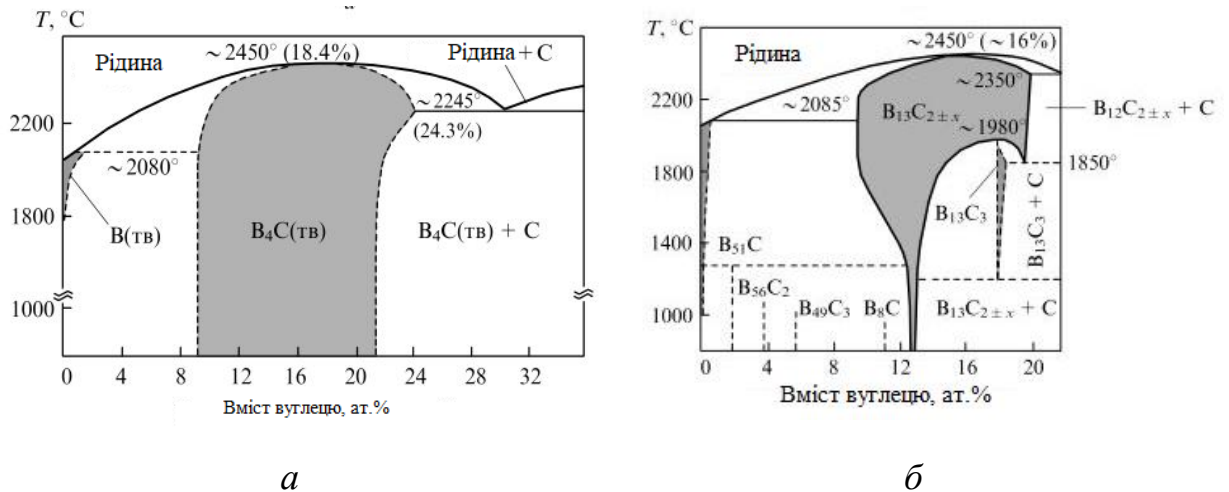
Вміст вільного С, %	Період ґратки, нм		Міжплощинна відстань, нм
	а	с	
0	0,5603	1,2068	-
0,25	0,5610	1,2101	-
0,5	0,5613	1,2115	-
1	0,5314	1,2118	0,3366
1,5	0,5615	1,2125	0,339

Для розриву міцних ковалентних зв'язків ґратки B_4C під час плавлення потрібно прикласти великі енергетичні затрати. Це і є ключовим фактором високої температури плавлення карбїду бору.

Крім того, карбїд бору є фазою змінного складу. Відповідно, його властивості залежать від співвідношення компонентів. Найпоширенішими сполуками бору та вуглеця є карбїди з точно відомою структурою: B_4C і $B_{13}C_2$. При цьому, саме склад $B_{13}C_2$ розглядають як стехіометричний з найбільшою температурою плавлення.

Дослідниками сформовано два основних варіанти діаграм стану системи В-С (рис. 1.2). Перший варіант діаграми (рис. 1.2, а) характеризується уточненням складу карбїду бору з максимальним вмістом вуглецю і конгруентним плавленням. Широка область гомогенності карбїду бору містить значні відхилення від стехіометричного складу в інтервалі від 9 до 24 ат. %. Варіант діаграми, зображений на рисунку 1.2, а прийнято розглядати як основний.

Інший варіант діаграми стану системи В-С (рис. 1.2, б) допускає існування фази $B_{13}C_{2\pm x}$ з вузькою зоною гомогенності до 800 °С, наявність надстехіометричних складів при більш високих температурах та інших бор – карбїдних фаз (від $B_{51}C$ до $B_{15}C_3$) [10].



a – з широкою зоною гомогенності трьохфазової модифікації B_4C ,
б – з вузькою зоною гомогенності $B_{13}C_{2\pm x}$ з розширенням при високих температурах

Рисунок 1.2 – Фазова діаграма стану В - С [10]

1.2 Методи отримання керамічних матеріалів на основі карбіду бору

1.2.1 Отримання керамічних матеріалів на основі карбіду бору методом гарячого пресування (ГП)

Одним з методів спікання матеріалів на основі B_4C є метод гарячого пресування (ГП). Гарячим пресуванням вважається процес пресування порошків з одночасним спіканням [11], [12]. Даний метод застосовується впершу чергу до тугоплавких сполук (карбіди, бориди, силіциди та нітриди), які мають високу твердість, температуру плавлення і низьку пластичність [13].

Авторами роботи [14] отримано зразки системи B_4C -SiC з використанням методу гарячого пресування (ГП). В якості вихідних матеріалів були використані порошки B_4C та α -SiC. Отримана порошкова суміш з різним вмістом B_4C та α -SiC була спечена за температур 1900 – 2000 °С, протягом 1 години з використанням тиску 40 МПа. В отриманих зразках утворилася дрібнозерниста структура, яка складалася з зерен SiC (розміром 0,99 мкм) та зерен B_4C (розмір 1,48 мкм). Твердість отриманих зразків знаходилася у межах 18 – 31 ГПа (в залежності від

температури спікання та вмісту V_4C в вихідних зразках). Міцність на згин зразків отриманих за $2000\text{ }^\circ\text{C}$ зменшується від 645 МПа до 560 МПа із збільшенням вмісту V_4C в вихідних матеріалах від 50 мас. \% до 70 мас. \% . Зменшення значень міцності зумовлене зменшенням середнього розміру зерен у отриманих зразках.

З метою зниження температури спікання, збільшення механічних характеристик, корозійної та термостійкості зразків отриманих методом ГП дослідниками застосовувалися різні добавки до вихідних матеріалів на основі V_4C . Так, у роботі [15] автори додали до порошку V_4C різний об'єм CrB_2 ($0 - 25\text{ мол. \%}$). Отримана порошкова суміш була спечена за температури $1900\text{ }^\circ\text{C}$ в середовищі аргону протягом 1 години з прикладенням тиску 50 МПа . Спечені зразки мали 1 \% залишкової пористості та дрібнозернисту структуру, яка складалася з зерен V_4C ($0,93\text{ мкм}$) та зерен CrB_2 ($1-3\text{ мкм}$). Максимальне значення міцності на згин становило 630 МПа (вміст CrB_2 $15 - 20\text{ мол. \%}$). Водночас тріщиностійкість зразків становила $2.5\text{ МПа}\times\text{м}^{1/2}$.

Перевагами методу ГП під час отримання матеріалів на основі V_4C є високі значення щільності спечених зразків та механічних характеристик, короткий час спікання. До недоліків можна віднести високі температури спікання, необхідність застосовувати додаткові тиски, наявність незначної залишкової пористості, висока енергоємність та вартість процесу спікання, швидкий знос прес-форм та низька продуктивність процесу.

1.2.2 Отримання керамічних матеріалів на основі карбиду бору методом спікання без тиску та гарячого ізостатичного пресування (ГП)

Методи традиційного спікання базуються на ущільненні порошкового тіла за рахунок дії дифузійних процесів, що призводить до відносно більших температур отримання матеріалів на основі карбиду в порівнянні з ГП. Так, у роботі [16] автори використали як вихідні матеріали порошки V_4C (розмір $0,5\text{ мкм}$) без та з різними добавками ($1 - 3\text{ мас. \% C}$, 5 мас. \% TiB_2 та 5 мас. \%

ZrO₂). Отримані порошкові суміші ущільнювалися з використанням тиску 280 МПа. Після пресування зразки спікали протягом 1 години за температури 2375 °С. Щільність спечених зразків становила 82 – 93 %. Наявність великих зерен на мікроструктурі зразків після спікання без додавання добавок свідчить про ріст зерен під час спікання за температури 2375 °С. Так, у структурі були виявлені зерна розміром 50 – 60 мкм. Проте, додавання вуглецю призводить до подрібнення зерен. У випадку додавання TiB₂ подрібнення зерен не спостерігалось. Під час додавання ZrO₂ у структурі були виявлені дрібні включення ZrB₂ рівномірно розподілені по всій матриці. Твердість зразків (по Кнопу) в зразках без додавання добавок становила 24 – 25 ГПа, в випадку додавання 5 мас. % ZrO₂ твердість становить 32 ГПа.

Також можливі випадки застосування комбінованого спікання: поєднання декількох методів спікання. Наприклад, авторами роботи [17] для порошоків В₄С використовувався метод спікання без тиску з наступним застосуванням гарячого ізостатичного пресування. Розмір зерен у спечених зразках становив близько 2 мкм, твердість становила 30 ГПа, модуль пружності 454 ГПа, міцність на згин становила 392 ± 58 МПа, а тріщиностійкість $2,7 \pm 0,16$ МПа \times м^{1/2}.

Так як і в випадку ГП при застосуванні спікання без тиску та ГП можливе досягнення високої щільності та механічних характеристик. Проте, температура спікання та енергоємність процесу все ще залишаються доволі високими.

1.2.3 Отримання керамічних матеріалів на основі карбіду бору методом іскро-плазмового спікання (ІПС)

Одним з найбільш ефективних сучасних методів спікання керамічних матеріалів є іскро плазмове спікання (ІПС). Даний спосіб спікання являє собою поєднання методів гарячого пресування та електророзрядного спікання. Консолідація порошку під час ІПС відбувається під дією імпульсного струму

початкових порошках. Механічні характеристики отриманих зразків наведені у таблиці 1.2.

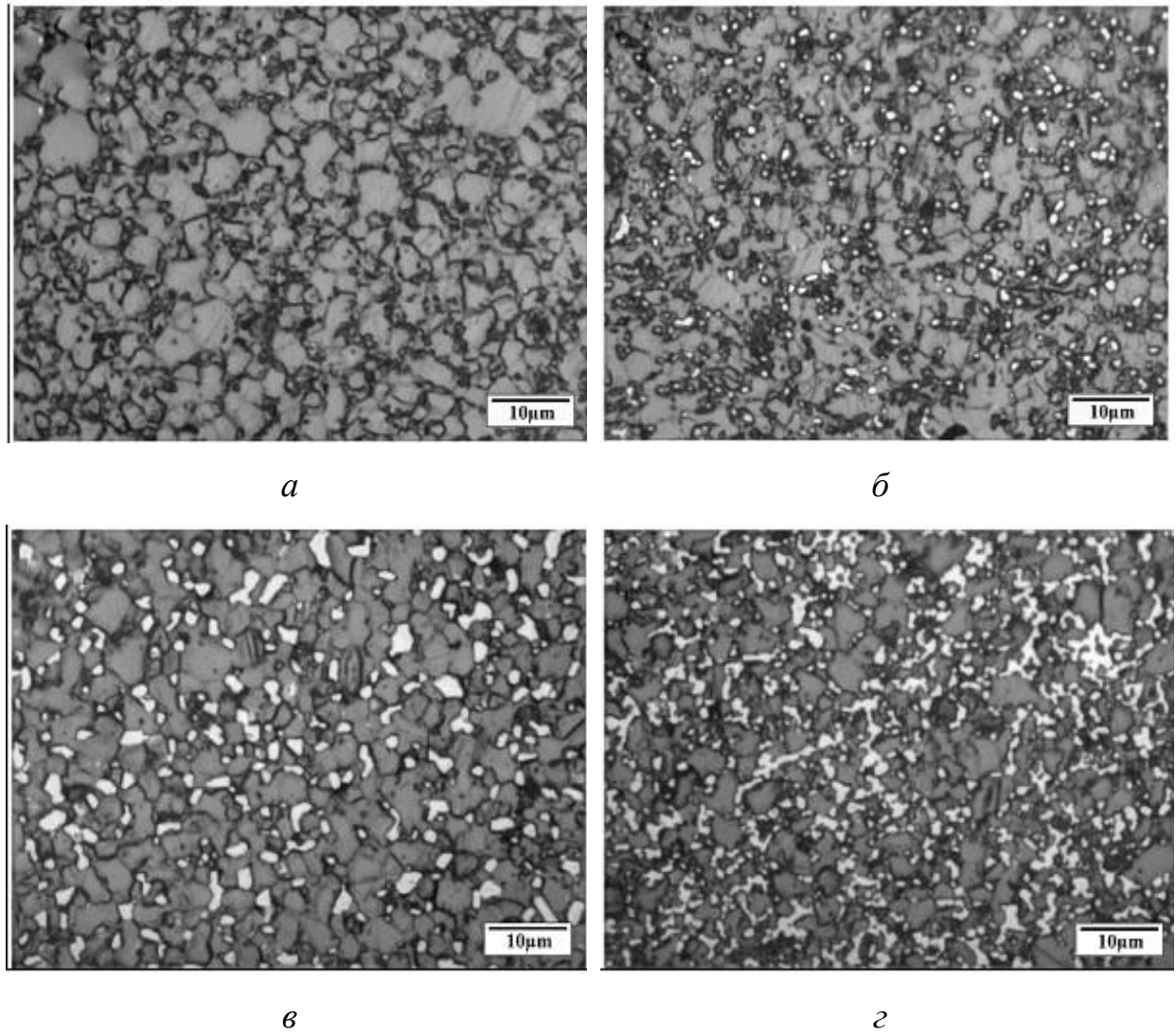
Таблиця 1.2 – Властивості кераміки B_4C [19]

Зразок	Відносна щільність, %	Міцність на згин, МПа	Тріщиностійкість, МПа* $m^{1/2}$	Твердість, ГПа
ГП- B_4C	91.22±0.58	315±25	2.76±0.25	21.8±1.1
ІПС- B_4C	93.87±0.53	328±31	3.15±0.23	26.4±4.3

Збільшення значення механічних характеристик у зразків ІПС- B_4C в порівнянні зі зразками ГП- B_4C пояснюється формуванням регіону 2 у зразках ІПС- B_4C , котрий містив нерівномірну структуру.

Авторами роботи [20] досліджувалося вплив різного стехіометричного складу B_xC ($x = 4,05 \div 6,33$) на ущільненість під час ІПС. Як вихідні матеріали використовувалися суміш порошків карбіду бору (B_4C , середній розмір 2.5 мкм) та 10, 20 та 30 мас. % диоксиду титану (TiO_2 , середній розмір частинок 2 мкм та менше). Спочатку порошкова суміш нагрівалася в середовищі вакууму (10^{-2} Па) за температури 1400 °С протягом 4 годин. Потім зразки спікалися за допомогою ІПС за наступеного режиму: температура 1800 °С – 1900 °С, тиск 50 МПа, швидкістю нагріву 50 °С/хв, витримка 30 хв. Під час ІПС спікання авторами було спечено зразок $B_4C + 20$ об. % TiB_2 з метою порівняння отриманих експериментальних даних. Було виявлено, що для чистих порошків B_4C збільшення температури спікання від 1800 °С до 1900 °С призводить до збільшення відносної щільності з 90 % до 96 %. В той час як для порошкової суміші $B_4C + 20$ об. % TiB_2 при тих же температурах щільність зростала від 92.5 % до 98.2 %. Отримані дані дозволили авторам стверджувати про незначний вплив додавання TiB_2 на поведінку карбіду бору під час спікання. Мікроструктура отриманих зразків (рис. 1.4) складалася з матриці з карбіду бору, що містила гомогенно розподілені частинки дибориду титану.

Авторами було відмічено, що розмір зерен карбиду бору не залежить від вмісту боридної фракції.



a – B_4C без добавок, *б* – B_4C + 6 об. % TiO_2 ,
в – B_4C + 12 об. % TiO_2 , *г* – B_4C + 21 об. % TiO_2

Рисунок 1.4 – Мікроструктура кераміки B_4C отриманої методом іксро-плазмового спікання

В той же час, спостерігається огрубіння боридних частинок з зростанням вмісту цієї фракції. У зразку B_4C + 21 об. % TiB_2 частинки TiB_2 мають неправильну форму і утворюють відносно великі скупчення. Це явище пояснюється явищем масопереносу через межі зерен матриці B_4C . Механічні

характеристики спечених порошкових сумішей залежать від температури спікання (пористості) та від вмісту початкового вмісту карбіду бору. Так, максимальні значення модуля Юнга (450 ± 10 ГПа), міцності на згин (840 ± 40 МПа) та твердості (35 ± 4 ГПа) були виявлені у зразках, отриманих при використанні порошкової суміші $B_{6,3}C + 20$ об. % TiB_2 спечених за 1900 °С.

До переваг методу ІПС під час отримання кераміки B_4C можна віднести високі швидкості спікання (коротка тривалість самого процесу спікання), можливість отримання щільних зразків з високими механічними характеристиками.

Проте, високі температури спікання, обмеження розмірів та форм зразків під час спікання є основними недоліками даного методу.

1.3 Отримання керамічних матеріалів на основі карбіду бору методом реакційного спікання (РС) та вплив різних факторів на мікроструктуру, фазовий склад та властивості отриманої кераміки B_4C

З ціллю зменшення температур спікання, енергоємності спікання та отримання високощільних матеріалів з B_4C застосовують метод реакційного спікання (РС) B_4C . Однією з основних переваг методу є можливість отримання виробів складної форми під час використання методу РС. Перші роботи щодо використання реакційного спікання для отримання компакних виробів, з підвищеними фізико-механічними характеристиками, були в США ще на початку 1960-х років. Авторами робіт [21]–[23] було застосовано метод РС для SiC. Придатність методу РС для SiC спричинила інтерес дослідників для спроб застосування методу РС для B_4C (який є легшим на 20 % від SiC). Так, у роботі [23] зафіксовано першу спробу отримання виробів з B_4C за допомогою методу РС. Процес містив такі технологічні операції: приготування суміші порошків B_4C з тимчасовою зв'язкою яка містить вуглець; формування отриманої порошкової суміші за допомогою пресування чи інших методів

формування у пористу заготовку; нагрів у вакуумі до температури 800 °С для активації процесу піролізу і видаленню тимчасової зв'язки; просочення пористого каркасу V_4C розплавом Si. Кількість Si, який потрібен для процесу РС розраховувалася відповідно до пористості зразків після пресування. Розплав кремнію під час РС інфільтрує у пори карбіду бору, після чого реагує з вуглецем (який був попередньо доданий до порошкової суміші або був наявний після видалення зв'язки). В процесі реакції з вуглецем розплав кремнію формує карбід кремнію, який, в свою чергу утворює виріб з високою щільністю та твердістю. На основі даних, отриманих у [23] групою дослідників у США було впроваджено патент на отримання елементів бронезахисту за допомогою РС V_4C . Авторами роботи [24] вперше було відмічено утворення потрібної фази B–C–Si, у процесі взаємодії між карбідом бору та розплавом кремнію. Наступні дослідження авторів [25] повідомили про утворення “core-rim” структури, яка утворюється в процесі розчинення – осадження. Слід зазначити, що в процесі дослідження отриманої мікроструктури виявилось, що оболонкою (rim) є потрібна сполука B_xSi_yC , яка має інші параметри ґратки ніж V_4C .

Подальші роботи були спрямовані на дослідження факторів, що впливають на процес формування структури, фазового складу та механічних властивостей кераміки V_4C під час інфільтрації: розмір початкових порошоків V_4C [26]–[28], армування частинками (додавання порошку Ti, який в процесі взаємодії з V_4C утворює TiB_2) [29], температурно-часові умови процесу [30], вид додаткового вуглецю та його кількість [31].

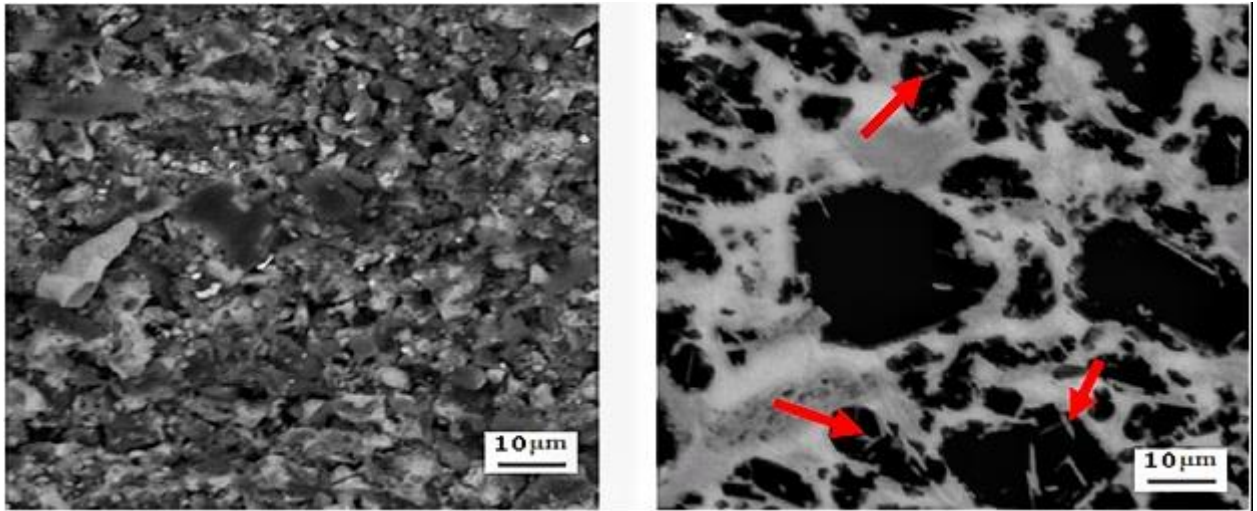
Головним недоліком методу інфільтрації є наявність після просочення в виробах залишкового кремнію, який знижує механічні властивості матеріалу. Так, у роботі [28] авторами було показано, що збільшенням вмісту залишкового кремнію з 8 до 20 об. % спостерігається зменшення механічних характеристик отриманих композитів (твердості та модуля Юнга) за рахунок зменшення вмісту твердих фаз $V_4C+V_{12}(B,C,Si)_3$. На кількість залишкового кремнію впливають початкова пористість матеріалу та наявності (або

відсутність) у вихідній порошковій суміші джерела вільного (додаткового) вуглецю. Авторами робіт [32]–[36] використовувалися різні способи для зменшення та регулювання кількості залишкового кремнію: додавання елементів, що реагують з кремнієм з утворенням стійких силіцидів [32], додавання елементів або фаз (Ti, Fe, TiC) які в процесі взаємодії з карбідом бору вивільняють вуглець, який далі реагує з кремнієм [33]–[35], інфільтрація частково спечених зразків B_4C [36].

1.3.1 Вплив температури та часу просочення на мікроструктуру, фазовий склад та механічні властивості кераміки B_4C

Дослідженням впливу температури та часу просочування на мікроструктуру та фазовий склад кераміки B_4C отриманої просочуванням розплавом кремнію займалися автори роботи [37]. В якості вихідних матеріалів використовувалася суміш порошку карбіду бору (85 мас. %) та графіту (15 мас. %). Отримана порошкова суміш була спечена за 1380 – 1450 С. Дослідниками було виявлено, що процес інфільтрації відсутній за температури 1380 °С (впродовж 30 хв), яка нижче температури плавлення кремнію (1410 °С), тобто, між карбідом бору та кремнієм не відбувається будь яка взаємодія. Під час подальшого збільшення температури інфільтрації до 1410 °С та після витримки протягом 10 хв на дифрактограмі були виявлені рефлекси фази карбіду кремнію β -SiC. Процес утворення SiC з кремнію та вуглецю відноситься до реакцій екзотермічного типу та перетікає швидко. Далі, за температури 1450 °С окрім фази β -SiC на дифрактограмах спостерігаються рефлекси фаз Si, C, $B_{10}C$, B_4C , $B_{12}(C, Si, B)_3$. Авторами здійснено припущення, що утворення фази $B_{12}(C, Si, B)_3$ відбувається за рахунок реакції між карбідом бору та розплавом кремнію за наступною схемою: $Si + 3B_4C \rightarrow B_{12}(C, Si, B)_3 + SiC$. Дослідження мікроструктури отриманих зразків (рис. 1.5) виявили присутність карбіду бору (чорна фаза), карбіду кремнію (сіра фаза) та залишкового кремнію (біла фаза).

Слід зазначити, що зразки, які отримані інфільтрацією за 1410 °С та при витримці 10 хв є пористими. Це пояснюється фактором неповної інфільтрації (за високої в'язкості розплаву). Проте, зразки, інфільтровані за 1450 °С та витримці 30 хв є високощільними. Після інфільтрації не спостерігалось росту зерен карбіду бору в порівнянні з розмірами вихідних частинок (45 мкм).



a

б

a – злам зразка після просочування при 1410 °С,

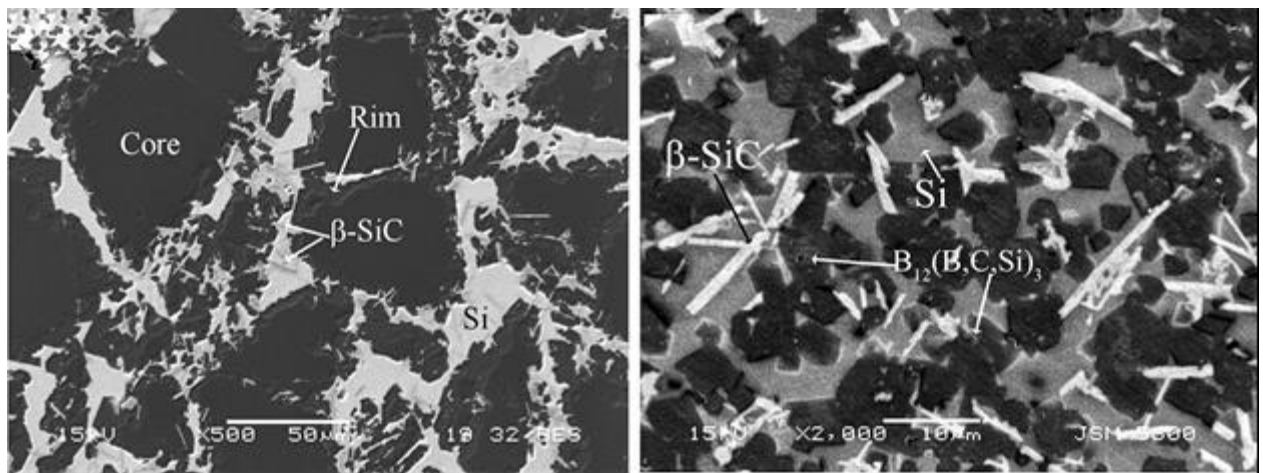
б – мікроструктура кераміки після просочування при 1450 °С, 30 хв

Рисунок 1.5 – Мікроструктура зламу зразка після просочування за 1410 °С, 10 хв та мікроструктура зразка після просочування при 1450 °С, 30 хв [37]

У роботі [38] групою вчених було досліджено еволюцію мікроструктури під час просочення карбіду бору розплавом кремнію. Як вихідні матеріали використовувалися два типи порошку карбіду бору: крупний порошок В₄С (розмір 100 мкм, з та без добавкою 5 мас. % вуглецю) та дрібний порошок В₄С (розмір порошку 5 мкм). Сформовані пресовки були інфільтровані розплавом кремнію при температурі 1480 °С впродовж 15 хв в вакуумі 1.3 мПа.

Згідно результатів РФА основною відмінністю між зразками, які були отримані з різного типу порошоків В₄С після інфільтрації є відсутність фази

V_4C у зразках, отриманих з використанням дрібного V_4C . Автори стверджують, що це пояснюється тим, що фаза V_4C повністю прореагувала з кремнієм та утворила фазу $B_{12}(C, Si, V)_3$ з більшим параметром ґратки ніж чистий V_4C . Окрім вказаних фаз, дані композити також містять β -SiC та залишковий Si. Результати дослідження мікроструктури показали (рис.1.6), що в мікроструктурі композитів отриманих з використанням крупного V_4C (рис. 1.6, *a*) спостерігається утворення структури «оболонка-серцевина». Серцевиною є V_4C , який оточений шаром $B_{12}(C, Si, V)_3$ (товщина шару становила від 3 мкм до 7 мкм).

*a**б*

a – вихідний розмір порошку 100 мкм, *б* – вихідний розмір порошку 5 мкм

Рисунок 1.6 – Мікроструктура композитів V_4C/Si одержаних просочуванням формовки V_4C , виготовленої з порошоків різного розміру [38]

У випадку використання дрібного V_4C в якості вихідних матеріалів (рис. 1.6, *б*) подібної структури не відбувалося, а розмір фази $B_{12}(C, Si, V)_3$ відповідає вихідному розміру частинок V_4C – ~ 5 мкм. Утворення структури «оболонка-серцевина» відбувається за рахунок механізму розчинення-осадження та Оствальдівського визрівання.

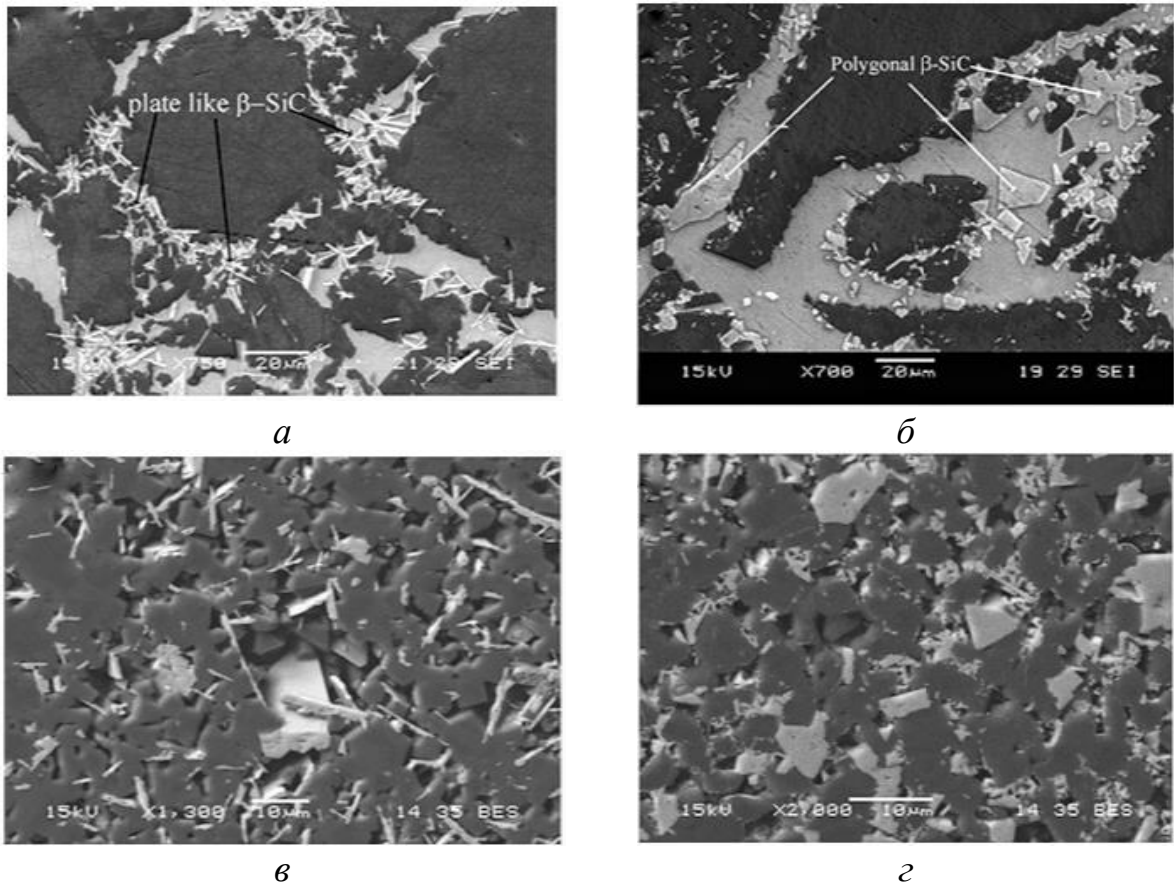
Проте, жоден із запропонованих вище механізмів не може пояснити утворення структури «оболонка–серцевина» у випадку використання дрібного карбїду бору. В цьому випадку доцїльним є застосування підходу «стехіометричного насичення» за допомогою термодинамічного аналізу системи В–С–Si. Під час розчинення B_4C в розплавї кремнію спостерігається лише часткова рівновага між B_4C , розплавом кремнію та SiC. Загальна рівновага в системі досягається під час осадження потрійної фази $B_{12}(C, Si, B)_3$ на поверхні частинок B_4C , що призводить до утворення структури оболонка–серцевина.

Розчинення карбїду бору у розплавї кремнію відбувається конгруентно, тобто без зміни в хїмічному складі, що забезпечує перенасичення, яке є необхідною умовою для утворення $B_{12}(C, Si, B)_3$. Процес розчинення–осадження проходить до тих пір поки має місце безпосередній контакт розплаву з вихідними частинками карбїду бору. Розрахована рушійна сила для «стехіометричного насичення» виявилася значно більшою ніж для процесу Оствальдівського визрівання.

Аналіз мікроструктури зразків (рис. 1.7) з та без додавання вуглецю дозволив авторам стверджувати, що наявність вільного вуглецю призводить до утворення зерен β -SiC неправильної полігональної форми. В той же час, в композитах без добавки 5 мас. % вуглецю більшість частинок SiC мають пластинчасту форму.

ТЕМ аналіз знімків (рис. 1.8) полігональних зерен β -SiC зразків з добавкою вуглецю вказують, що дані зерна складаються з взаємно з'єднаних пластинчастих частинок.

Характерною особливістю отриманих композитів є те, двійникуватість частинок β -SiC в композитах різного типу (з та без додавання вуглецю, рис. 1.8). Анізотропія властивостей пластинок β -SiC зумовлена тим фактом, що їхній ріст відбувається переважно вздовж площини $\{111\}_\beta$.



а – поверхня зразка V_4C до травлення, *б* – поверхня зразка $V_4C + C$ до травлення, *в* – поверхня зразка V_4C після травлення, *г* – поверхня зразка $V_4C + C$ після травлення

Рисунок 1.7 – Мікроструктура кераміки V_4C з та без додавання додаткового вуглецю [38]

Продовженням дослідження впливу температури та часу спікання на мікроструктуру та фазовий склад кераміки V_4C займалися автори роботи [39]. В якості вихідних матеріалів застосовувався порошок V_4C з розміром частинок $2,41 \pm 0,91$ мкм. Пористість зразків після пресування становила близько 37 %. Спресовані зразки просочувалися розплавом кремнію від 1450 °C до 2050 °C у вакуумі 50 Па. Проте, слід зазначити, що зразки, які були просочені за 1550 °C та 1750 °C були додатково нагріті при цих же температурах із наступною витримкою впродовж 0,5 – 40 год., з метою дослідження зростання зерен.

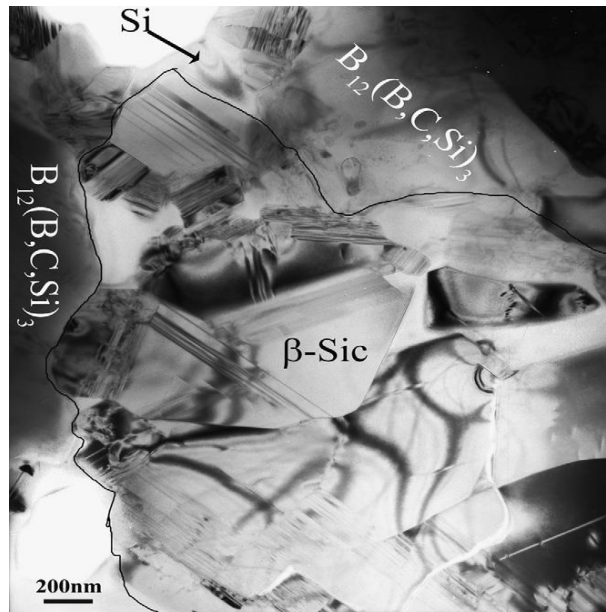
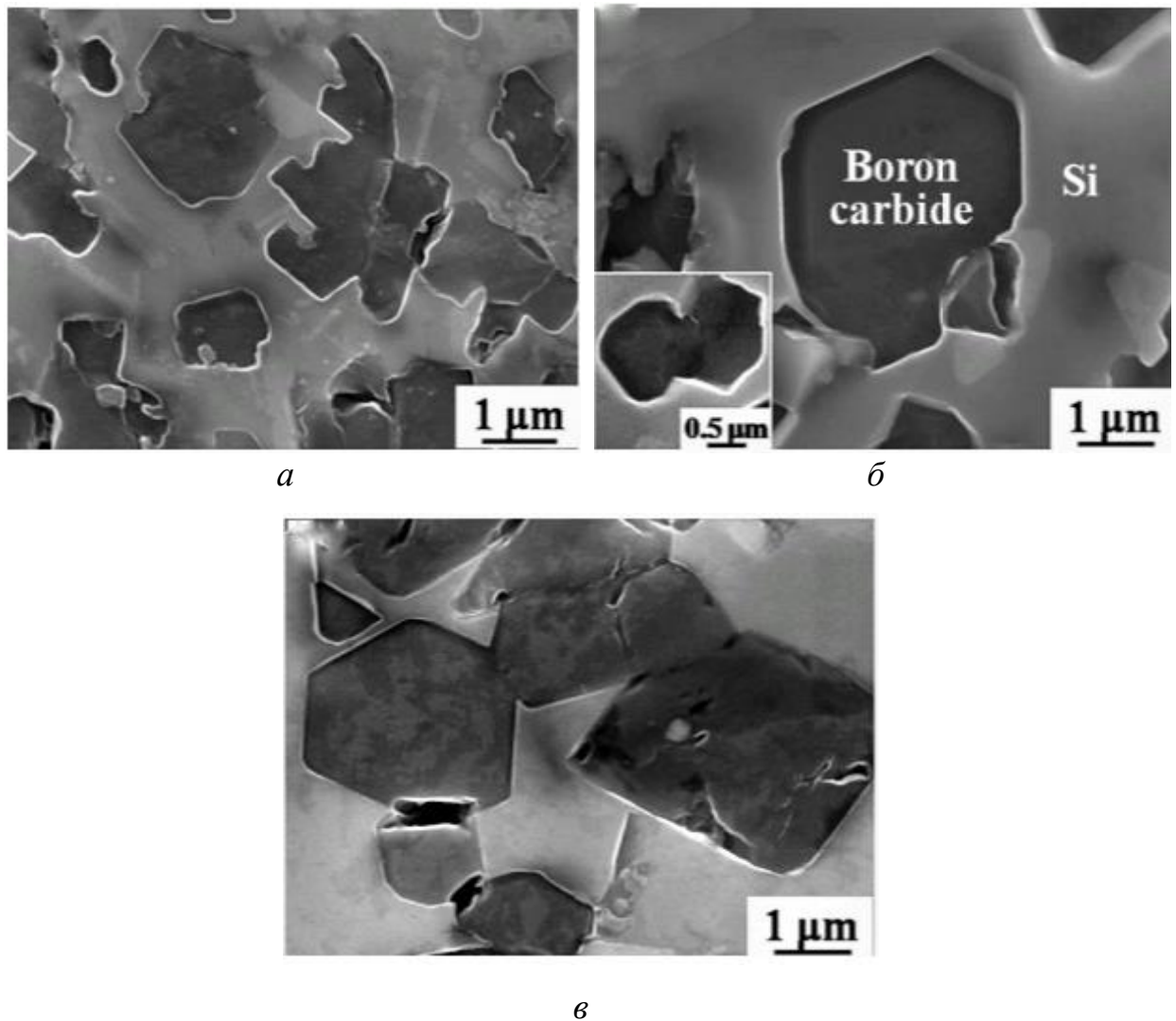


Рисунок 1.8 – ТЕМ зображення композиту B_4C/Si [38]

Відповідно до аналізу мікроструктури (рис.1.9) автори стверджують, що під час просочення спостерігається зміна форми зерен карбиду бору з неправильної до ограненної в процесі збільшення температури просочування. Наприклад, форма більшості зерен карбиду бору, який просочувався за $1450\text{ }^\circ\text{C}$ (рис.1.9, *a*) є неправильною з заокругленими краями.

В процесі збільшення температури просочення до $1650\text{ }^\circ\text{C}$ авторами спостерігалася зміна форми частини великих зерен до ограненної форми з гострими кутами та прямими краями. В той же час форма дрібних зерен трансформується до сферичної (рис. 1.9, *b*).

Зі збільшенням температури до $1750\text{ }^\circ\text{C}$ більш домінуючим є процес утворення зерен з ограненою формою (рис. 1.9, *в*). Як і автори попередньої розглянутої роботи [38], автори роботи [39] пояснюють трансформацію зерен карбиду бору під час просочування за допомогою Оствальдівського визрівання: розчинення дрібних зерен та осадження розчиненого матеріалу на зернах, які більше критичного розміру.



a – 1450 °C; *б* – 1650 °C; *в* – 1750 °C

Рисунок 1.9 – Мікроструктура зразків інфільтрованої кераміки B_4C за різних температур (0,5 год) [37]

Рівноважна форма зерен зумовлена малою швидкістю їхнього росту. Розчинення дрібних зерен, які мають більшу розчинність та утворення гострих кутів зерен спричинені збільшенням розчинності В та С в розплаві кремнію, яка в свою чергу, збільшується із збільшенням температури. Новоутворена фаза $B_{12}(C, Si, B)_3$ формується в результаті дифузії розчиненого матеріалу на увігнуті поверхні крупних зерен.

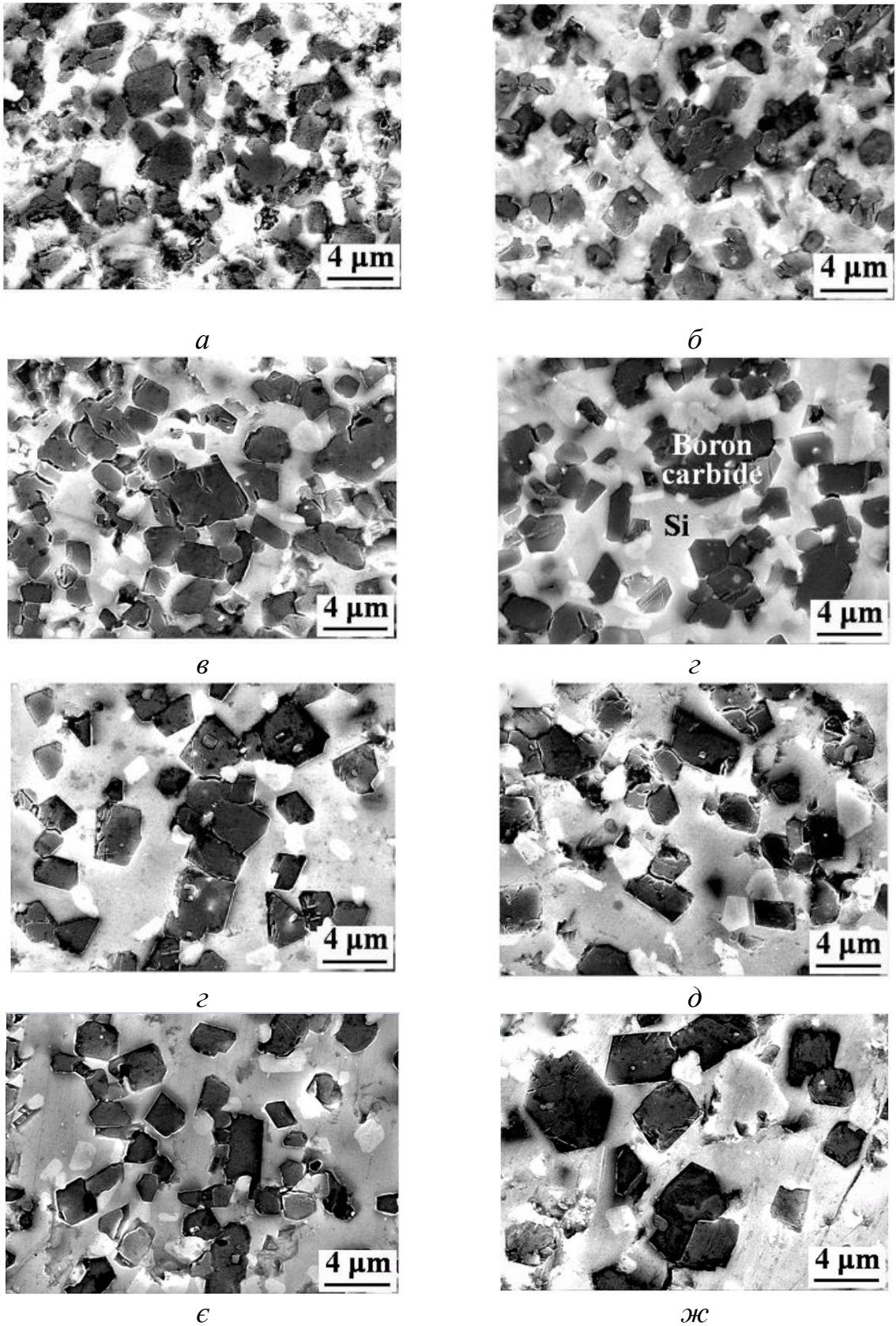
Подальше дослідження мікроструктури зразків, які були просочені за 1550 °C протягом 5 – 40 год. (рис. 1.10) дозволило авторам зробити висновок, що аномальний ріст зерен під час багатотривалої витримки не спостерігався, в

той же час зі збільшенням часу витримки зерна мають більш ограничену форму. На отриманих мікроструктурах спостерігалися одномодальний розподіл за розмірами та збереження росту середнього розміру.

Авторами було також встановлено, що спостерігається лінійна залежність між середнім розміром зерен в кубі та часом просочування (рис. 1.11, *a*). Проте, ця залежність відноситься лише до того випадку, коли форма зерен є неправильною. Цей факт свідчить про дифузійно-контрольований ріст зерен. В роботі було розраховано енергію активації зерен неправильної форми. Дана величина становить 156 кДж/моль, що співпадає з даними попередніх досліджень (84 – 167 кДж/моль), які були здійснені під час дифузійно-контрольованому росту зерен карбідних систем.

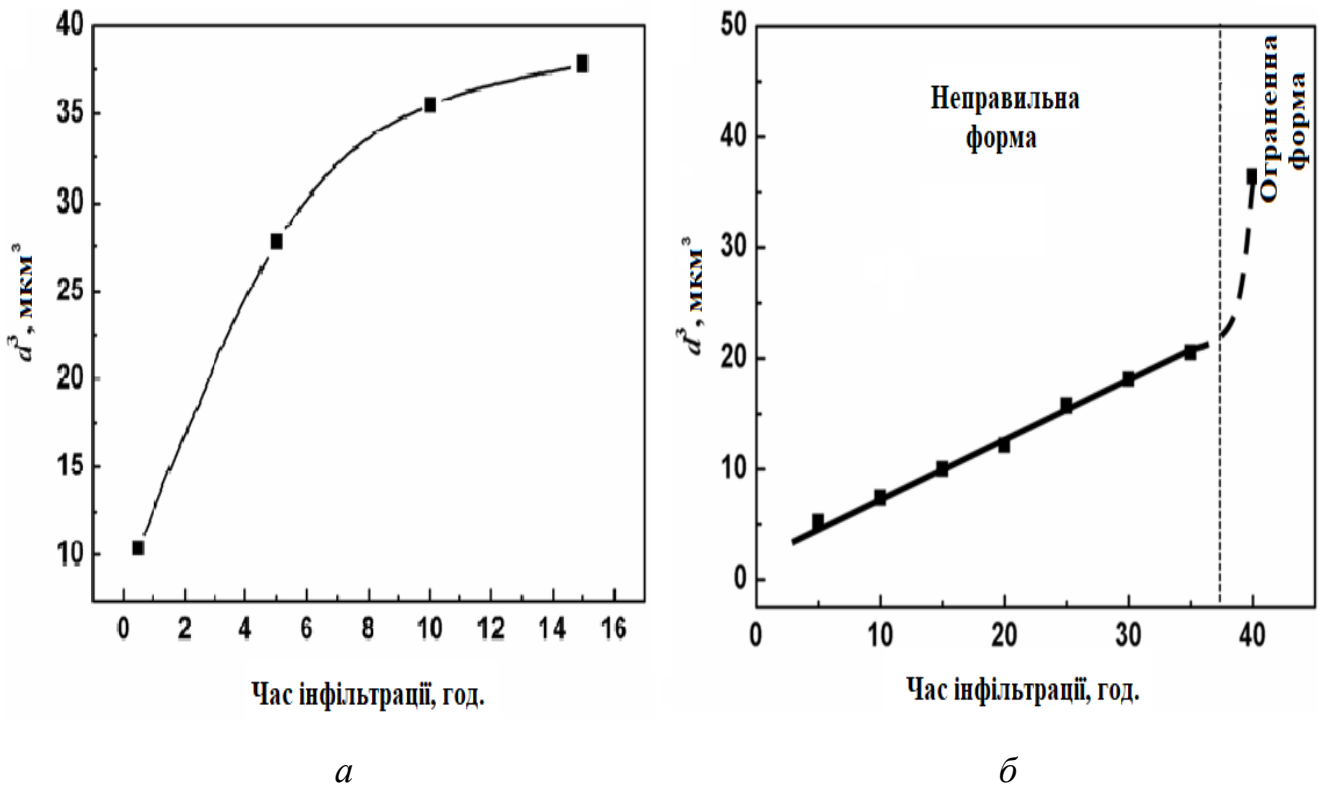
В той же час, лінійна залежність не спостерігається під час утворення ограничених зерен. Цей факт свідчить, що ріст зерен регулюється за допомогою інших механізмів.

Збільшення температури інфільтрації до 1750 °С з одночасним збільшенням часу витримки до 5 – 15 год. призводить до швидкого аномального росту ограничених зерен. Водночас у досліджених зразках спостерігається бімодальний розподіл зерен за розмірами (рис. 1.11, *b*). Характеристика росту зерен не підпорядковується кубічному розподілу, як спостерігалось в попередніх зразках.



a – 5; *б* – 10; *в* – 15; *г* – 20; *д* – 25; *ж* – 30; *з* – 35; *к* – 40

Рисунок 1.10 – Мікроструктура кераміки В₄С інфільтрованої при 1550 С впродовж різного часу витримки (год.) [39]



a – температура просочення 1550 °С протягом 0,5 – 15 год.

б – температура просочення 1750 °С протягом 5 – 40 год.

Рисунок 1.11 – Залежність середнього розміру зерна від часу інфільтрації [39]

Розрахована енергія активації росту приймає значення 269 кДж/моль, яке є більшим ніж у випадку з дифузійно-контрольованим ростом зерен.

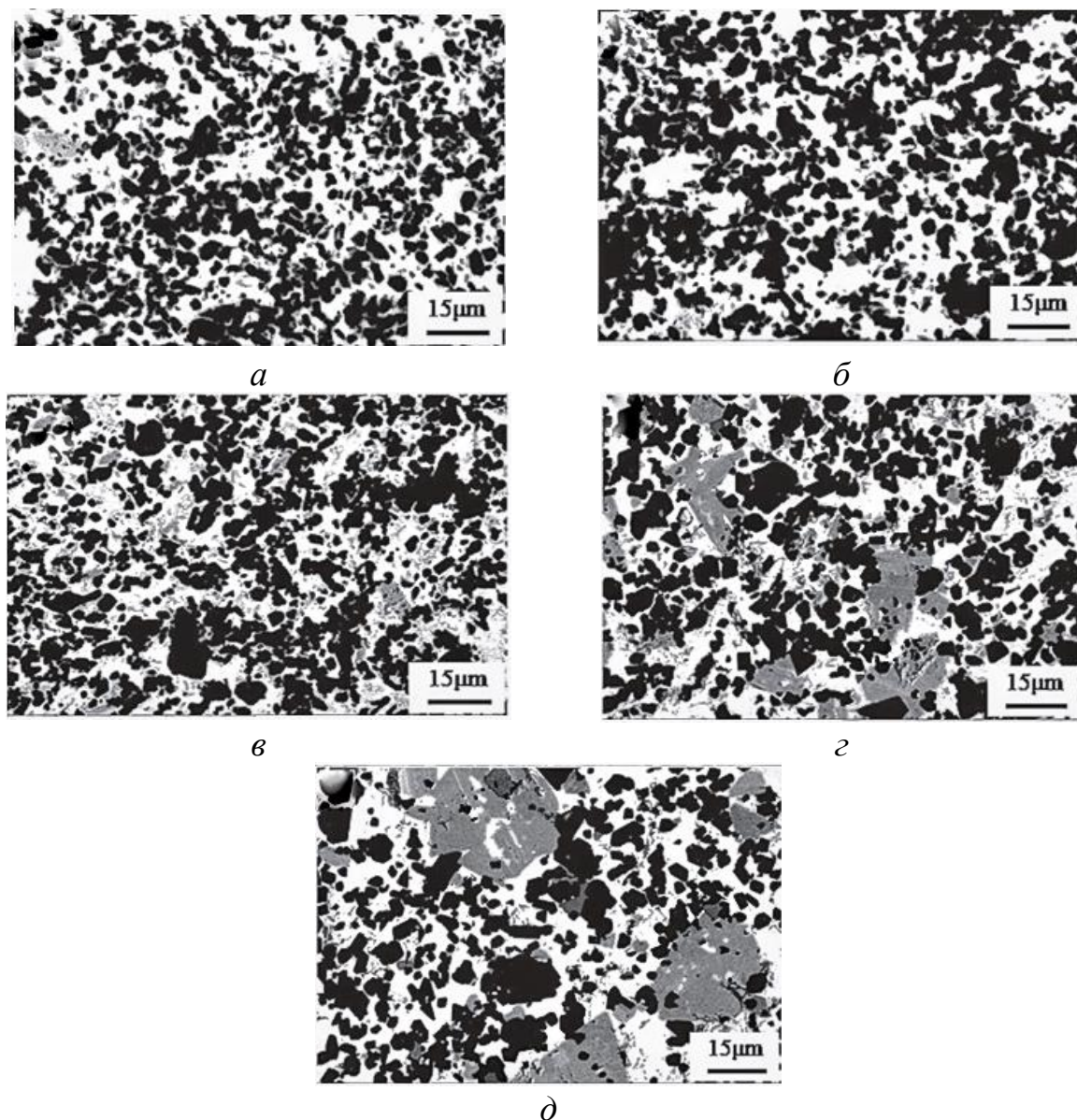
Продовженням дослідження впливу температури та часу інфільтрації на особливості утворення структури кераміки $\text{V}_4\text{C}/\text{Si}$ та на механічні властивості отриманих композитів займалися автори роботи [30]. В якості вихідних порошків був використаний порошок V_4C ($d_{50} = 4.08 \mu\text{m}$) у суміші з 10 мас. % С. Отримані спресовані порошкові зразки були просочені розплавом кремнію за температури 1450 – 1650 °С у вакуумі 50 Па (табл. 1.3).

Таблиця 1.3 – Кількісний фазовий склад, розмір фаз та механічні характеристики композитів просочених при різних температурах

Температура просочування, °С	Фазовий склад, об. %			Середній розмір B_xC та SiC, мкм		HV, ГПа	Межа міцн. на згин, МПа	K_{IC} , МПа·м ^{1/2}
	B_xC	SiC	Si	B_xC	SiC			
1450	62,6±1,2	17,9±1,0	19,5±0,2	2,9±0,1	5,8±0,3	15	312	3,32
1500	57,4±1,7	18,8±1,4	23,8±1,5	3,2±0,1	5,8±0,1	16,8	314	3,64
1550	57,1±1,5	20,5±1,6	22,4±1,8	3,3±0,1	6,0±0,2	17	318	3,67
1600	46,9±0,8	26,4±1,3	26,7±0,5	3,8±0,1	6,5±0,1	19	344	3,80
1650	45,5±0,8	28,7±3,0	25,8±2,6	4,6±0,2	6,7±0,4	13,8	292	3,99

Після інфільтрації композити склалися з чотирьох фаз: частинок $B_{13}C_2$, потрійної фази $B_{12}(C, Si, B)_3$, яка є результатом реакції $B_{13}C_2$ та розплаву Si, фаз SiC та залишкового Si. Додатковий вуглець повністю прореагував з розплавом кремнію в процесі інфільтрації. Відсутність вільного вуглеця в складі композиту після інфільтрації підтверджується даними РФА.

Згідно даних таблиці 1.3 із збільшенням температури інфільтрації від 1450 °С до 1650 °С об'ємний вміст фаз B_xC ($B_{13}C_2$ та $B_{12}(C, Si, B)_3$) зменшився з 62,6 % до 45,5 %, а фаз SiC та залишкового Si збільшився з 17,9 % та 19,5 % до 28,7 % і 25,8 %. Дослідження мікроструктури композитів, отриманих при різних температурах (рис. 1.12) дозволяє авторам стверджувати, що мікроструктура складається з фаз B_xC (чорні ділянки), SiC (сірі ділянки) та залишкового кремнію (білі ділянки).



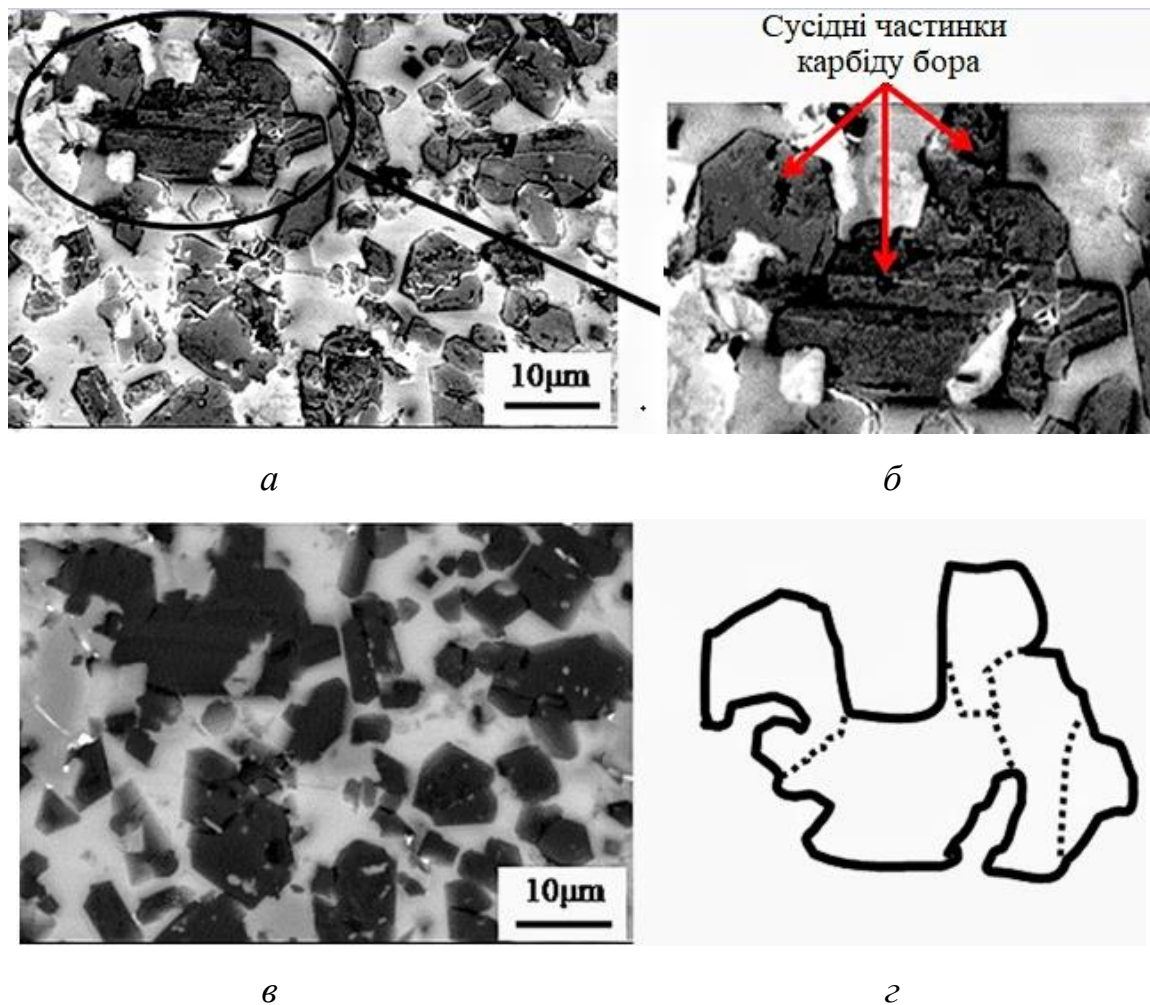
$a - 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{б} - 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{в} - 1550\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{г} - 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{д} - 1650\text{ }^{\circ}\text{C}$

Рисунок 1.12 – Мікроструктура композитів одержаних просочуванням при різній температурі [30]

В процесі збільшення температури інфільтрації розмір зерен карбиду бору збільшується від 4 мкм до 20 мкм. Явище росту зерен карбиду бору супроводжується двома взаємоконкуруючими процесами: розчиненням та взаємодією вихідних частинок B_4C з розплавом кремнію, який розчиняє частинки B_4C та зменшує їх розмір; осадженням $\text{B}_{12}(\text{C}, \text{Si}, \text{B})_3$, яке призводить до утворення грубих частинок карбиду бору та збільшення їх розміру. З

рисунку 1.12 також видно збільшення розмірів (до 30 мкм) та кількості фази SiC зі збільшенням температури інфільтрації.

Автори відмічають той факт, що утворення фази $B_{12}(C, Si, B)_3$ призводить до агрегації та коалесценції сусідніх частинок карбиду бору з наступним збільшенням розміру зерен та утворення агломератів (рис. 1.13). Під час цього спостерігається часткове зникнення границь між зернами.



a, в – СЕМ зображення, виконане в різних режимах, мікроструктури просочених композитів, *б, г* – коалісценція зерен та їхнє схематичне зображення

Рисунок 1.13 – Мікроструктура композитів інфільтрованих за температури 1650 °С, яка ілюструє коалісценсію сусідніх зерен у конгломерати [30]

Також у роботі вказується, про зміну морфології частинок SiC з переривчастої та хмароподібної на неперервну та інтегральну. Слід зазначати, що кількість таких ділянок збільшується з температурою інфільтрації. Фаза карбіду кремнію утворюється під час розчинення B_4C та вуглецю в розплав кремнію. Прискорення росту зерен SiC та дифузійних процесів відбувається за рахунок підвищення температури процесу інфільтрації.

Аналіз механічних характеристик композитів (табл. 1.3) свідчить про те, що зі збільшенням температури з 1450 °C до 1600 °C спостерігається збільшення значення мікротвердості та міцності на згин. Проте, за температури 1650 °C спостерігається зменшення цих характеристик за рахунок наявності залишкової пористості. Також зменшення значення міцності на згин може відбуватися за рахунок різниці КТР між B_4C ($5,73 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) та Si ($3,07 \cdot 10^{-6} K^{-1}$), яка може викликати появу дефектів.

В роботі [40] авторами досліджувався процес інфільтрації попередньо спечених зразків розплавом кремнію. Спресовані зразки B_4C були попередньо спечені за температур 2000 – 2100 °C, 30 хв. Пористість зразків після спікання становила 20 % та 30 %. Далі зразки були інфільтровані розплавом кремнію при 1480 °C, 20 хв в вакуумі $1,3 \times 10^{-3}$ Па. Після інфільтрації композити містили чотири фази: B_4C , $B_{12}(C, Si, B)_3$, β -SiC та залишковий Si. Для спечених зразків з пористістю 20 % вміст β -SiC становив 13 об. %, вміст залишкового кремнію 7 об. %, а для зразків з пористістю 30 % - вміст β -SiC був 17 об. %, залишковий кремній 13 об. %. Слід зазначати, що утворена після просочення фаза β -SiC має пластинчастоподібну форму. Із зменшенням вмісту залишкового кремнію (табл. 1.4.) відбувається збільшення значення модуля пружності та твердості зразків, та зменшення межі міцності на згин і тріщиностійкості.

Таблиця 1.4 – Механічні властивості композитів B_4C/Si [40]

ρ , г/см ³	Пористість до просочув., %	Вміст SiC, об.%	Вміст Si, об.%	μ	E, ГПа	HV, ГПа	σ_b , МПа	K_{IC} , МПа·м ^{1/2}
2,58	20	13	7	0,188	410±9	22,5±1,4	390±70	5,5±2,2
2,60	30	17	13	0,189	370±4	20,3±2,5	415±50	7,9±2,2

1.3.2 Вплив додавання різних частинок (Al_2O_3 , Ti, Fe) на мікроструктуру, фазовий склад та механічні властивості кераміки B_4C

З метою зменшення вмісту залишкового кремнію дослідники використовували різні добавки до вихідної порошкової суміші з метою утворення стійких силіцидів після спікання. Авторами роботи [29] було досліджено вплив додавання 10 мас. % порошку Ti на структуру та фазовий склад кераміки B_4C . Досліджувалося два типи порошоків: без та з додаванням порошку Ti. Порошкова суміш B_4C та Ti змішувалася протягом 24 годин в пластикових контейнерах з алюмінієвими розмольними тілами. Після ущільнення методом одновісного пресування вихідна пористість пресовок становила близько 65 %. Спочатку порошкова суміш була спечена в вакуумній печі за 1200 °C з швидкістю нагріву 10 °C/хв. Потім попередньо спечені зразки просочувалися розплавом кремнію за 1550 °C у вакуумі з інтервалом нагріву 10 °C/хв.

Дослідження мікроструктури зразків отриманих з додаванням Ti (рис. 1.14) показали присутність фаз TiB_2 , SiC, Si та B_xC в кінцевій структурі керамічних зразків. Згідно даних РФА вміст фази B_4C становить 56 об. %, SiC – 21 об. %, TiB_2 – 6 об. % та 17 об. % Si відповідно.

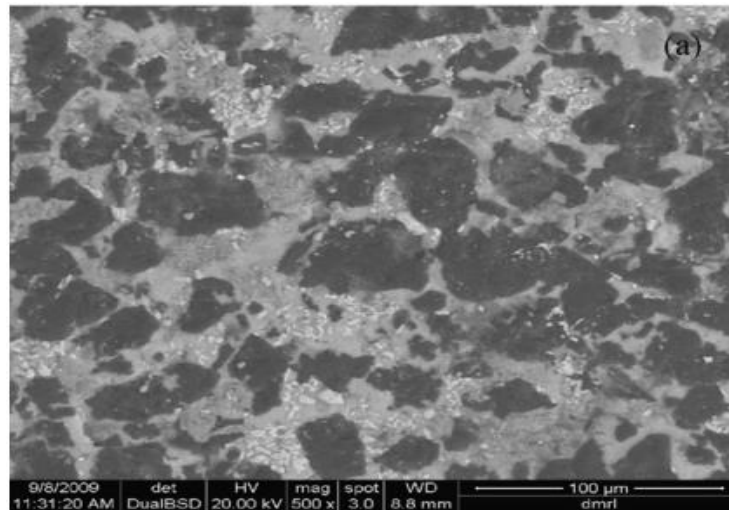


Рисунок 1.14 – СЕМ зображення кераміки $B_4C-SiC-Si-TiB_2$ [29]

Реакція, утворення фаз TiC та TiB є термодинамічно сприятливою згідно даних результатів дослідження вільної енергії реакції між карбідом бору та титаном. Фази TiC та TiB є лише проміжними продуктами реакції. Тому, при подальшій взаємодії TiC та TiB з карбідом бору відбувається формування фази TiB_2 .

В той же час, вивчення мікроструктури кераміки без додавання Ti (рис. 1.15) показало наявність 3-х фаз в зразку: SiC , Si та B_xC . Згідно даних РФА відсотковий вміст даних фаз наступний: 63 об. % B_4C , 17 об. % SiC та 20 об. % залишкового Si .

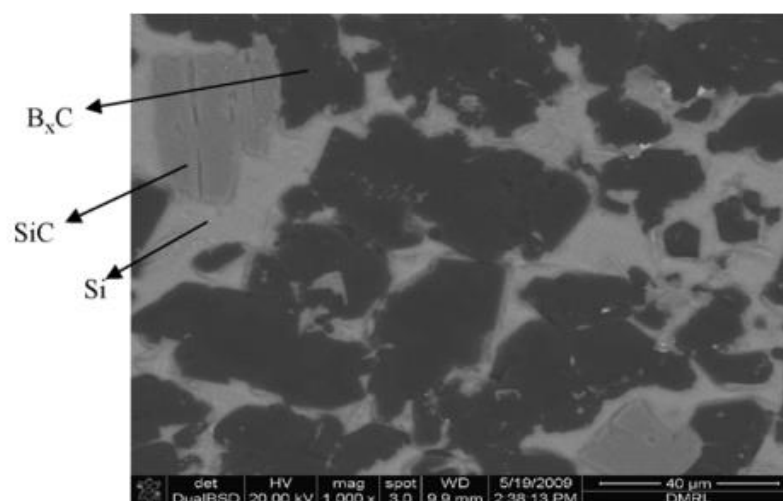


Рисунок 1.15 – СЕМ зображення кераміки B_4C без додавання Ti [29]

Додаткові 4 об. % SiC, які виявлені у випадку додавання титану до вихідної порошкової суміші, утворюються в результаті механізму розчинення-осадження. Утворення частинок TiB₂ відбувається на поверхні частинок V₄C. Під час просочення розплавом Si через пористий зразок частинки TiB₂ розподіляються рівномірно у розплаві Si.

Хороша змочуваність частинок TiB₂ розплавом кремнію і відповідне зниження міжфазної енергії є факторами, які забезпечують рівномірний розподіл частинок TiB₂. Теоретична реакція між розплавом кремнію та TiB₂ є практично термодинамічно не можливою, оскільки зміна вільної енергії в процесі реакції є позитивною.

Механічні характеристики отриманої кераміки були наступними: середнє значення мікротвердості збільшувалося від 21 ГПа до 25 ГПа додаванням Ti до початкової суміші. Збільшення значення мікротвердості зумовлене фазою TiB₂, яка присутня в зразках після інфільтрації.

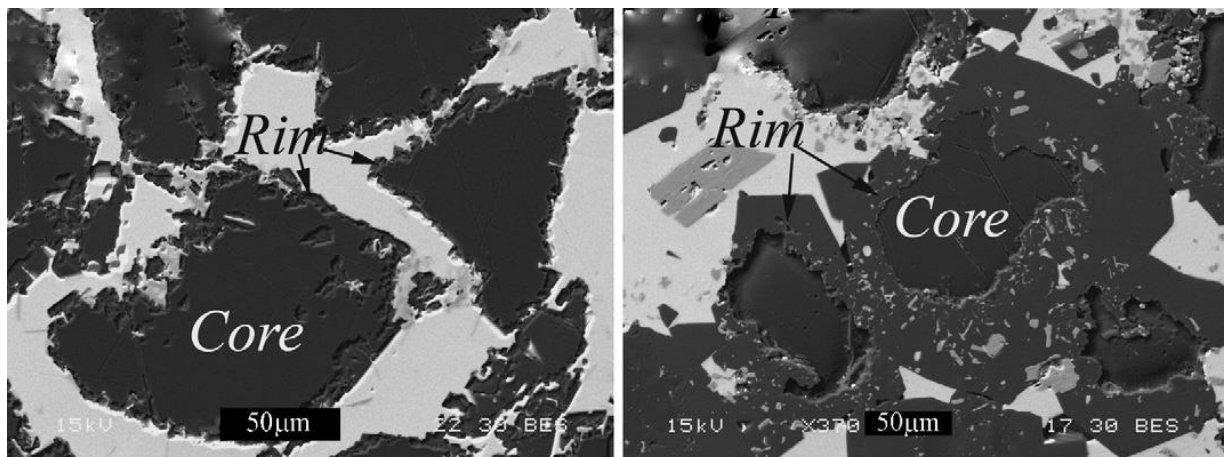
Вплив додавання оксиду алюмінію на формування структури та фазового складу кераміки на основі V₄C, отриманої інфільтрацією розплавом кремнію, було досліджено авторами роботи [40]. Пресовки з карбіду бору (вихідний розмір частинок становив 106 мкм) були інфільтровані розплавом кремнію за температури 1480 °C з витримкою в інтервалі з 10 до 240 хв в вакуумі $1,3 \times 10^{-3}$ Па в присутності та без гранул з оксиду алюмінію в печі (в обох випадках без прямого контакту зі зразками).

Слід зауважити, що для зразків, отриманих інфільтрацією за відсутності гранул Al₂O₃ фазовий склад був наступним: V₄C, V₁₂(C, Si, B)₃, β-SiC та залишковий Si. Твердий розчин вихідного V₄C, в якому розчинився надлишок B, C та Si утворив потрібну фазу V₁₂(C, Si, B)₃ з параметрами градки: $a = 0,5647(5)$ та $c = 1,23069(15)$. При подальшому збільшенні витримки з 10 хв до 240 хв за 1480 °C змінення форми та розташування піків даної фази спостерігалось, проте, відбувалося уширення піків фази V₄C.

Під час просочування V₄C в присутності гранул Al₂O₃ в печі на рентгенівських дифрактограмах після 30 хв витримки з'явилися рефлекси, які

ідентифікували як твердий розчин на основі алюмінію. Після 1 години витримки також з'являються додаткові рефлекси, які відповідають орторомбичній фазі $\text{Al}_{1,36}\text{B}_{24}\text{C}_4$. Водночас відбувається зсув рефлексів фази $\text{B}_{12}(\text{C}, \text{Si}, \text{B})_3$ до менших кутів.

Внаслідок дослідження мікроструктури отриманих керамічних зразків (рис. 1.16) авторами роботи [41] було виявлено, що в обох випадках (без та з додаванням гранул Al_2O_3) мікроструктура зразків являє собою структуру типу «ядро-оболонка». При цьому, ядром є V_4C , оточене оболонкою з фази $\text{B}_{12}(\text{C}, \text{Si}, \text{B})_3$. Утворення структури оболонка-серцевина супроводжувався конгруентним розчиненням вихідного карбіду бору в розплаві кремнію з наступним осадженням потрібної фази карбіду, що містить кремній, на поверхні частинок кераміки з перенасиченого Si-B розплаву.



a

б

a – V_4C з додаванням гранул Al_2O_3 , *б* – V_4C без додаванням гранул Al_2O_3

Рисунок 1.16 – Мікроструктура кераміки V_4C одержаної просочуванням розплавом кремнію без та в присутності гранул Al_2O_3 в печі (*б*) [41]

На рисунку 1.17 спостерігається фаза світло-сірого кольору, яка містить підвищений вміст алюмінію відповідно до EDS аналізу та має менше значення твердості в порівнянні з залишковим кремнієм.

Подальше дослідження мікроструктури зразків, які витримувалися 60 хв за температури 1480 °С виявило присутність на структурі зразків розрізених та добре огранених частинок карбиду, які містять В, С, Si та Al, і ймовірно, відповідають фазі $Al_{1,36}B_{24}C_4$. Відповідно до результатів РФА із збільшенням часу витримки спостерігається збільшення відносного вмісту даної фази до 30 об. %.

Встановлено, що збільшення часу витримки з 30 хв. до 4 год. зумовлює збільшення концентрації алюмінію з 1 ат. % до 3,5 ат. %.

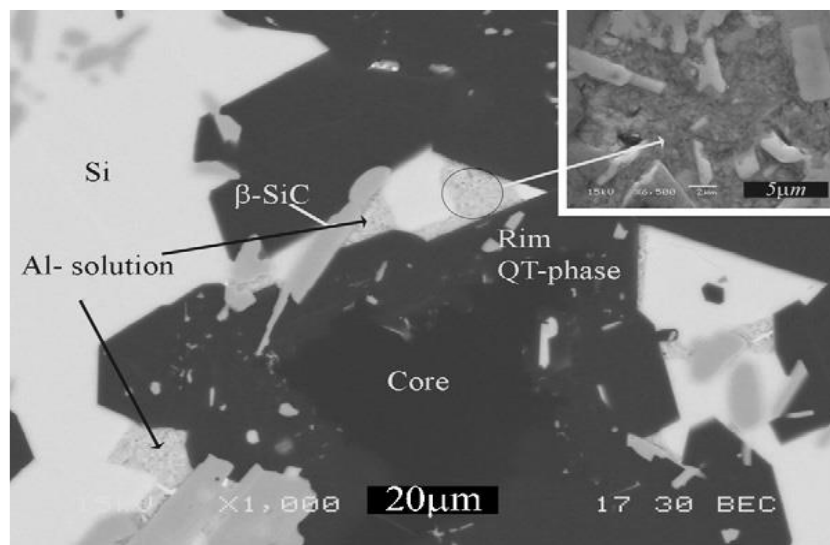
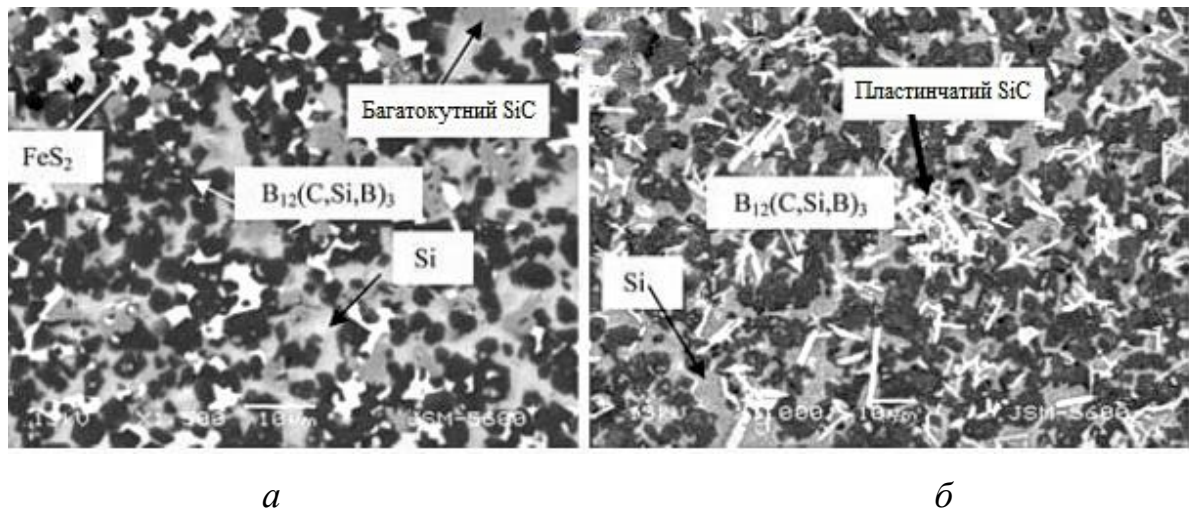


Рисунок 1.17 – Мікроструктура кераміки V_4C одержаної інтфільтрацією розплавом кремнію в присутності гранул Al_2O_3 в печі [41]

Так, наприклад, у роботі [42] автори дослідили вплив добавки різного вмісту заліза (3,5 об. % і 5,5 об. % Fe) на властивості кераміки V_4C -Si. Попередньо сформовані зразки з порошкової суміші V_4C та різного вмісту Fe були спечені за температур 2000 – 2100 °С впродовж 30 хв в атмосфері аргону. В результаті такого спікання утворилася суміш фаз V_4C та FeV. Після цього спечені пресовки з пористістю 20 – 30 % були інфільтровані розплавом кремнію за 1480 °С в вакуумі ($1,3 \times 10^{-3}$ Па). Отримані керамічні зразки складаються з чотирьох фаз: $V_{12}(C, Si, B)_3$ (чорні частинки), залишкового Si

(світлі області), полігонального SiC (сірі частинки) та FeSi_2 (найяскравіші частинки) (рис. 1.18).

Існування фази FeSi_2 автори пояснюють реакцією Si з FeB. Саме за рахунок цієї реакції відбувається зменшення вмісту залишкового кремнію. (табл. 1.5). В той же час спостерігалася взаємодія між карбідом бору та кремнієм. Крім того, відбувається виділення бору в результаті реакції кремнію з FeB та карбідом бору бору, який далі розчиняється в розплаві кремнію. Відповідно до механізму розчинення-осадження відбувається утворення потрібної фази $\text{B}_{12}(\text{C}, \text{Si}, \text{B})_3$ з розплавом кремнію, який містить певну кількість вільного вуглецю.



a – $\text{B}_4\text{C} + 5,5$ об. % Fe/Si, *б* – $\text{B}_4\text{C}/\text{Si}$

Рисунок 1.18 – СЕМ зображення структури композитів отриманих в результаті інфільтрації [42]

Дослідження показали, що збільшення вмісту заліза у вихідній порошковій суміші із одночасним зменшенням залишкового кремнію (в спеченій кераміці) зумовлює збільшення механічних характеристик (табл 1.5).

Таблиця 1.5 – Фазовий склад та механічні властивості композитів після інфільтрації [42]

Вихідний склад	Фазовий склад після інфільтрації, об.%				Пористість до інфільтрації, %	Твердість HV	E, ГПа	Межа міцності на згин, МПа
	SiC	FeSi ₂	Si	B _x C				
B ₄ C	22±3	-	28±2	50±5	42	2040	320±10	300±20
B ₄ C+5,5 об.% Fe	25±5	9±2	14±1	52±5	20	2650	410±10	390±20

1.3.3 Вплив дисперсності частинок B₄C на мікроструктуру, фазовий склад та механічні властивості кераміки B₄C

Авторами роботи [26] в якості вихідних компонентів використовувалися порошки карбіду бору з середніми розмірами 18,65 мкм, 33,7 мкм та 63,35 мкм (табл. 1.6).

Слід зазначати, що до вихідної суміші порошків карбіду бору також додавалася сажа та фенольна смола. Кінцевий склад порошкової суміші був наступним: 87,2 мас. % карбіду бору; 2,44 мас. % сажі та 10,37 мас. % фенольної смоли (вміст вуглецю в смолі становив 36,04 мас. %). Після піролізу фенольної смоли було встановлено, що вміст вуглецю становив 7 об. %.

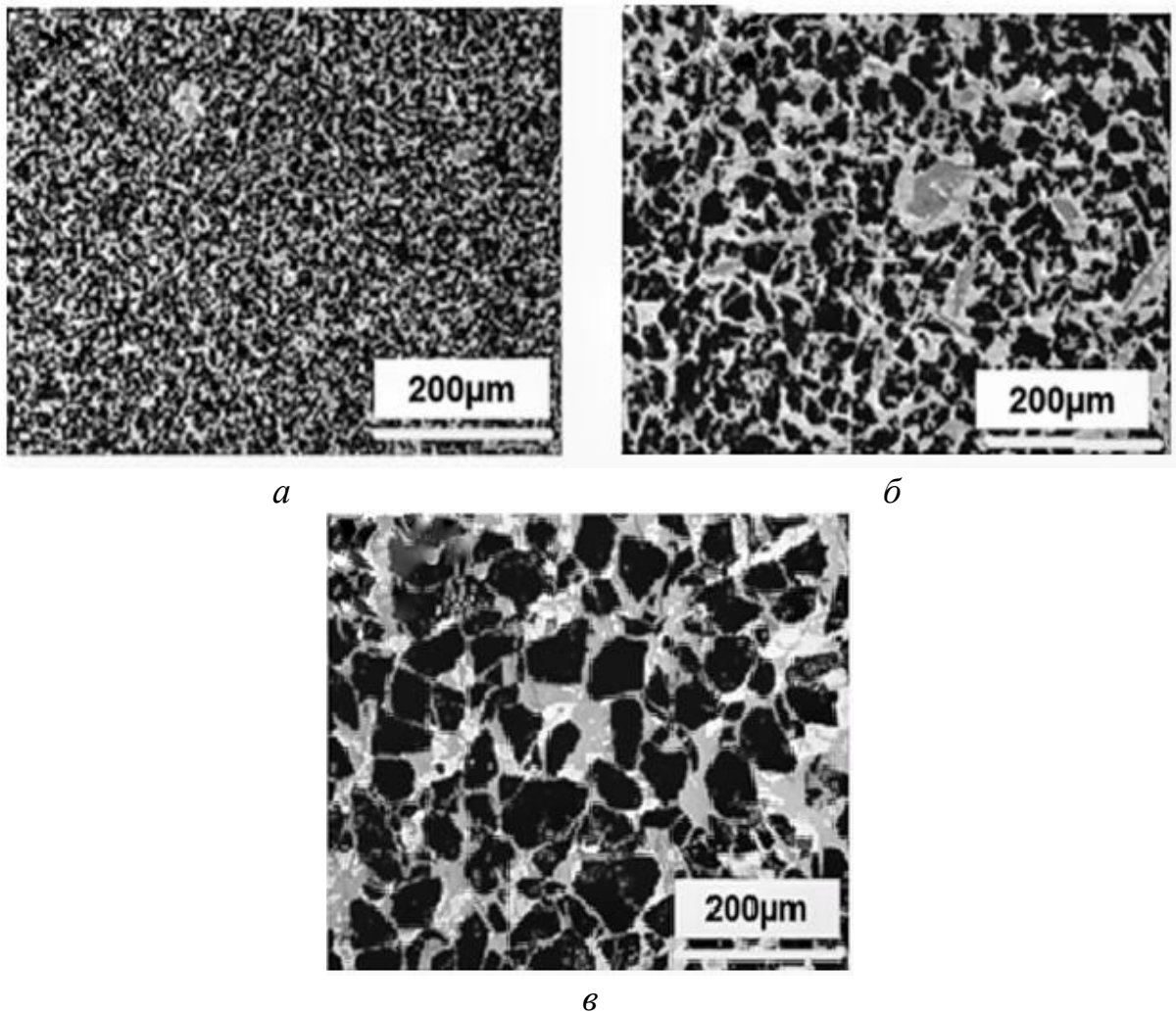
Таблиця 1.6 – Розподіл частинок за розмірами [26]

Порошок	Розподіл частинок за розмірами		
	D ₁₀ (мкм)	D ₅₀ (мкм)	D ₉₀ (мкм)
RB-1	7,47	18,65	45,48
RB-2	21,63	33,70	53,07
RB-3	37,48	63,35	187,47

Отримана порошкова суміш була сформована методом одновісного пресування. Тиск пресування становив 140 МПа. З метою повного вигорання

органічної зв'язки (фенольної смоли) сформовані пресовки повільно нагрівалися (з швидкістю 60 °С/год.) до 550 °С з часом витримки 60 хв. Процес інфільтрації зразків розплавом кремнію відбувався в середовищі вакууму ($8,5 \times 10^{-3}$ Па) за температури 1550 °С протягом 30 хв.

Згідно аналізу мікроструктури зразків після інфільтрації (рис. 1.19) встановлено, що структура інфільтрованих зразків містить рівномірний розподіл зерен трьох видів: темні зерна відповідають карбїду бору, світліші зерна – карбїду кремнію (світлі зерна), а зерна білого кольору – залишковому кремнію.



a – RB-1; *б* – RB-2, *в* – RB-3

Рисунок 1.19 – СЕМ зображення отриманих композитів [26]

Аналіз механічних характеристик керамічних зразків показав, що із збільшенням початкового розміру порошку карбіду бору з 18,65 мкм до 63,35 мкм середнє значення твердості за Кнупом зразків збільшується з $126,17 \pm 6,474$ МПа до $167,49 \pm 10$ МПа, в той час як значення в'язкості руйнування зменшується з $5,76 \pm 0,26$ МПа \times м^{1/2} до $3,4 \pm 0,37$ МПа \times м^{1/2}. Подібна поведінка значення твердості зумовлена зменшенням об'ємної частки слабких міжфазних ділянок з збільшенням розміру вихідних порошоків.

Автори роботи [26] стверджують, що головними чинниками, які впливають на зменшення значень в'язкості руйнування отриманих композитів з збільшенням вихідних порошоків В₄С є перевага трансгранулярного механізму над механізмом міжфазного розшарування та зменшення співвідношення зерен карбіду бора і прошарку кремнію.

Прямопропорційне зростання розміру утворених дефектів з збільшенням вихідного розміру порошку В₄С зумовлює зменшення значень міцності на згин від $403,41 \pm 5,70$ МПа до $256,15 \pm 25,05$ МПа.

Авторами роботи [28] було досліджено вплив дисперсності порошоків В₄С на мікроструктуру та механічні властивості кераміки В₄С/Si. Як вихідні матеріали були використані порошки В₄С з розмірами 1 мкм, 13 мкм, 50 мкм, 70 мкм та 130 мкм, а також їх суміші. Після формування порошки карбіду бору були інфільтровані розплавом кремнію за 1480 °С впродовж 15 хв в середовищі вакууму $1,3 \times 10^{-2}$ Па.

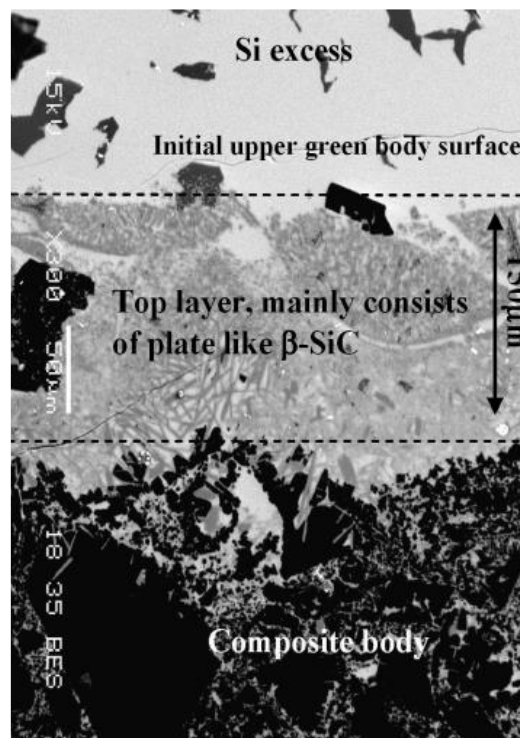
Під час аналізу отриманої після інфільтрації структури було виявлено, що керамічні зразки містять чотири фази: вихідні частинки В₄С, потрійну фазу В₁₂(С, Si, В)₃, що утворилася в результаті процесу розчинення-осадження, карбід кремнію β-SiC та залишковий кремній. Результати кількісного РФА керамічних зразків наведено в таблиці 1.7.

Згідно даних, наведених в таблиці 1.7, для зразків, які були отримані з використанням монодисперсного порошку карбіду бору в якості вихідних матеріалів, характерний підвищений вміст Si, SiC та низький вміст карбідів бору на відміну від композитів отриманих з сумішей порошоків.

Таблиця 1.7 – Фазовий склад інфільтрованої кераміки [28]

Зразок	Si, об. %	SiC, об. %	B ₄ C+ B ₁₂ (C, Si, B) ₃ , об. %	Теоретична густина, г/см ³	Експериментальна густина, г/см ³
RB1	8	6	86	2,543	2,542±0,012
RB2	10	6	84	2,538	2,534±0,015
RB3	9	6	85	2,541	2,542±0,011
MB	20	16	64	2,584	2,594±0,010

Під час аналізу мікроструктури (рис. 1.20) було встановлено, що процес взаємодії між карбідом бору та розплавом кремнію супроводжується розчиненням B₄C в розплаві Si, в результаті чого утворюється карбід кремнію та розплав, який збагачений на бор. Після цього відбувається утворення додаткової кількості потрібної фази B₁₂(C, Si, B)₃ за рахунок дифузії бору з верхнього шару до нижнього.

Рисунок 1.20 – Мікроструктура перерізу композиту B₄C/Si [28]

Модуль пружності, мікротвердість та межа міцності на згин зразка RB1 становили 400 ± 10 ГПа, 2300 ± 250 HV та 318 ± 20 МПа. Автори пояснюють широкий довірчий інтервал значень мікротвердості наявністю в зразках ділянок, які мають різну твердість. Найвищі значення мікротвердості відповідали зернам карбіду бору – 2800 HV, найнижчі значення – ділянкам залишкового кремнію – 900 HV.

1.3.4 Вплив мікроструктури на механічні властивості кераміки V_4C

Авторами роботи [43] було досліджено вплив мікроструктури на механічні властивості кераміки V_4C інфільтрованої розплавом кремнію. Дослідниками було сформовано чотири різні пористі каркаси з V_4C (табл. 1.8).

Таблиця 1.8 – Технологічні умови отримання та фазовий склад керамічних зразків V_4C [43]

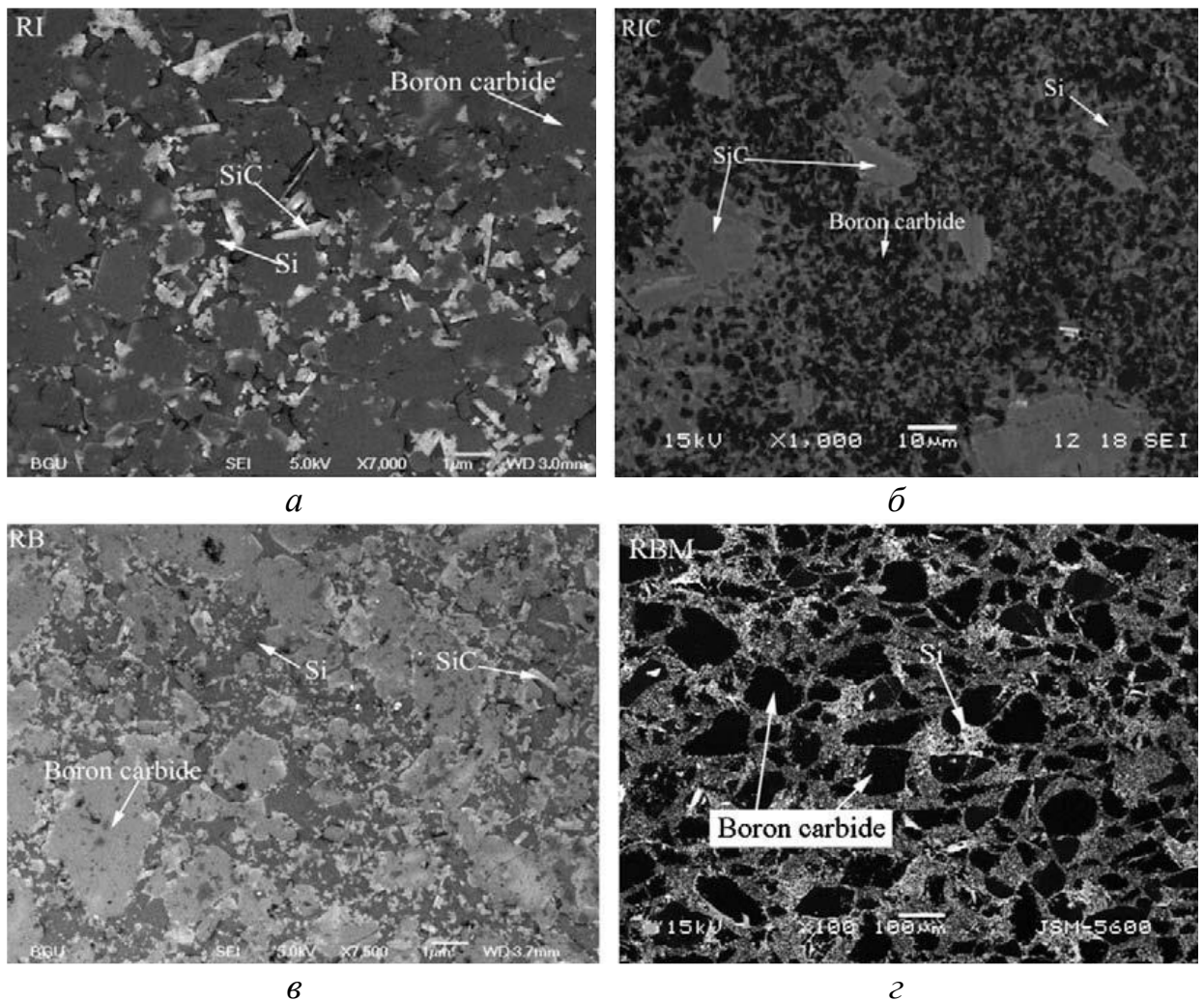
Зразок	Вихідний розмір частинок V_4C , мкм	Умови попереднього спікання формовок	Пористість формовок, %	Добавка вуглецю, мас. %	Фазовий склад після просочування		
					V_4C , об. %	Залиш. Si, об. %	SiC , об. %
RI	1	1900 °C, 30 хв	30	-	70	21	9
RIC	1		30	5	67	20	12
RB	1	-	30	-	69	20	11
RBM	70	-	25	-	84	10	6

Отримані каркаси були інфільтровані розплавом кремнію за температури 1500 °C впродовж 20 хв в середовищі вакууму $1,3 \times 10^{-3}$ Па. Фазовий склад інфільтрованих зразків містив різне співвідношення чотирьох фаз V_4C , $V_{12}(C, Si, B)_3$, Si та β -SiC.

Мікроструктура зразків після інфільтрації зображена на рисунку 1.21. Слід зазначити, що структура попередньо спечених керамічних зразків RI та

RIC являє собою неперервну матрицю карбиду бору, тоді як структура зразків RB та RBM, які були отримані без попереднього спікання, складається з матриці Si+SiC та включень карбиду бору.

Значний внесок на морфологію зерен β -SiC вносить джерело вуглецю: під час використання додаткового джерела вуглецю (зразки RIC) утворюються зерна β -SiC з полігональною формою, а у випадку, коли джерелом вуглецю виступав лише карбід бору (зразки RI, RB та RBM) утворюються зерна β -SiC пластинчастої форми. Утворення структури типу оболонка (B_4C)-серцевина ($B_{12}(C, Si, B)_3$) спостерігалось для всіх зразків.



a – RI; *б* – RIC; *в* – RB; *г* – RBM

Рисунок 1.21 – Мікроструктура кераміки B₄C після інфільтрації [43]

Під час дослідження механічних характеристик а саме, міцності на згин (табл. 1.9), було встановлено, що для зразків, які отримані з дрібних порошоків В₄С (RI, RIC та RB) даний показник має високі значення (373±50). В роботі показано, що на величину межі міцності на згин впливають вміст залишкового кремнію та розміру зерен карбиду бору. Автори зазначають, що при використанні грубих порошоків у якості вихідних компонентів (зразок RBM) значення межі міцності є меншими внаслідок більшого розміру зерен В₄С. При цьому руйнування зразків RBM під дією ударного навантаження має відносно непружний характер, а для зразків RI, RIC та RB характерне крихке руйнування. Одним з ключових висновків було те, що попереднє спікання керамічних зразків В₄С не впливає на динамічні характеристики матеріалів.

Таблиця 1.9 – Механічні властивості керамічних зразків В₄С після інфільтрації розплавом кремнію [43]

Зразок	RI	RIC	RB	RBM
Густина, г/см ³	2,579±0,005	2,607±0,012	2,570±0,006	2,539±0,006
<i>E</i> , ГПа	363±14	359±9	355±8	388±7
<i>K</i> , ГПа	196±7	190±6	196±7	201±8
<i>G</i> , ГПа	153±6	151±4	148±4	164±3
Модуль Пуассона	0,191±0,006	0,185±0,009	0,199±0,014	0,177±0,009
<i>K</i> _{IC} , МПа·м ^{1/2}	3,62±0,16	2,85±0,4	4,11±0,36	3,25±0,11
Міцність на згин, МПа	373±50	345±40	339±25	273±23
Мікротвердість, ГПа	19,2±1,3	20,6±1,4	17,3±1,6	23±2,5
Модуль Вейбула	4,42	4,09	5,62	13,31

1.3.5 Вплив джерела вуглецю та кількості кремнію на мікроструктуру, фазовий склад та механічні властивості кераміки В₄С

Авторами роботи [44] були досліджені механічні властивості кераміки В₄С після інфільтрації розплавом кремнію. В якості вихідних матеріалів було використано порошок В₄С з середнім розміром частинок 2,5 мкм. Даний

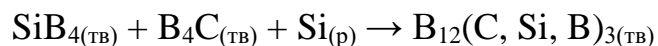
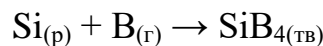
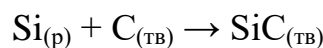
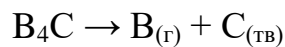
порошок змішувався з фенольною смолою, яка виступала джерелом вуглецю. Після процесів піролізу та процесу формування пористість зразків становила 30%. Сформовані зразки були інфільтровані розплавом кремнію за 1600 °C протягом 30 хв в вакуумі. Відкрита пористість інфільтрованих зразків становила ~ 0,43%, а фазовий склад був наступним: Si–SiC–B₄C– B₁₂(C, Si, B)₃.

Порівняння механічних характеристик керамічних зразків на основі карбіду бору, які отриманий різними методами: реакційнозв'язаний B₄C (PЗ-B₄C), отриманий під час звичайного спікання (ЗС-B₄C) та гарячим пресування (ГП-B₄C) наведено в таблиці 1.10.

Таблиця 1.10 – Механічні властивості композитів на основі B₄C [44]

Матеріал	Межа міцності на згин, МПа	K _{IC} , МПа·м ^{1/2}	Твердість, ГПа
PЗ-B ₄ C	349	3,8	27,2
ЗС-B ₄ C	250-300	2,5	15-27
ГП-B ₄ C	323-420	4,38	>30

Згідно інформації, наведеної в роботі [44], автори прийшли до висновку, що утворення фаз SiC та B₁₂(C, Si, B)₃ може відбуватися за рахунок протікання наступних реакцій:



Автори повідомляють, що найвищі механічні характеристики спостерігалися у керамічних зразків, які отримані методом гарячого пресування. Характер руйнування таких зразків був міжзеренним та внутрішньозеренним з частковим витягуванням зерен. В той же час,

спостерігалось відхилення та розгалуження мікротріщин. Процес утворення мікротріщин зумовлений наявністю залишкових напруг в композиті внаслідок різниці КТР V_4C ($4,5 \cdot 10^{-6}$) та Si ($2,5 \cdot 10^{-6}$).

У роботі [45] авторами було досліджено властивості композитів SiC_w/V_4C , просочених кремнієм. Як вихідні матеріали були використані порошки V_4C ($d_{50} = 125$ мкм та $d_{50} = 12,8$ мкм), вуса SiC та вуглець. Після формування отриманої порошкової суміші, зразки були інфільтровані розплавом кремнію при 1500 °C протягом 30 хв в вакуумі. Фазовий склад отриманих керамічних зразків був наступним: залишковий Si , SiC , V_4C , $B_{12}(C, Si, B)_3$. Злам поверхні керамічного зразка наведений на рисунок 1.22. Авторами було встановлено, що зменшення твердості отриманих композитів спостерігається при збільшенні вмісту SiC_w до 24 мас. %, за рахунок різниці у значеннях твердості карбіду кремнію та V_4C .

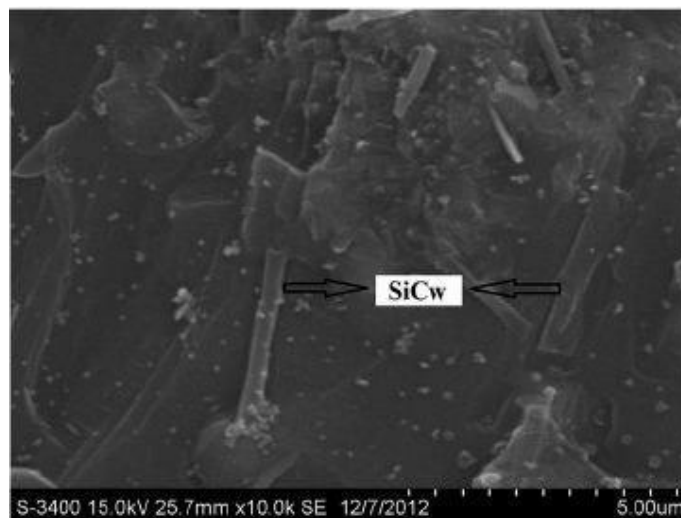


Рисунок 1.22 – СЕМ зображення зламу поверхні керамічного зразка $Si-SiC_w/V_4C$ з вмістом 24 мас. % SiC_w [45]

Автори також повідомляють про зменшення межі міцності на згин (рис. 1.23). Факторами, які впливають на зменшення значення міцності автори вважають неоднорідний розподіл вусів SiC в інфільтрованих зразках, часткове

розчинення вусів в розплаві кремнію та мікророзтріскування внаслідок утворення значних залишкових напружень в матеріалі.

Паралельно до зменшення міцності на згин у отриманих зразках спостерігається збільшення тріщиностійкості (рис. 1.23) за рахунок витягування вусів та відхилення тріщин.

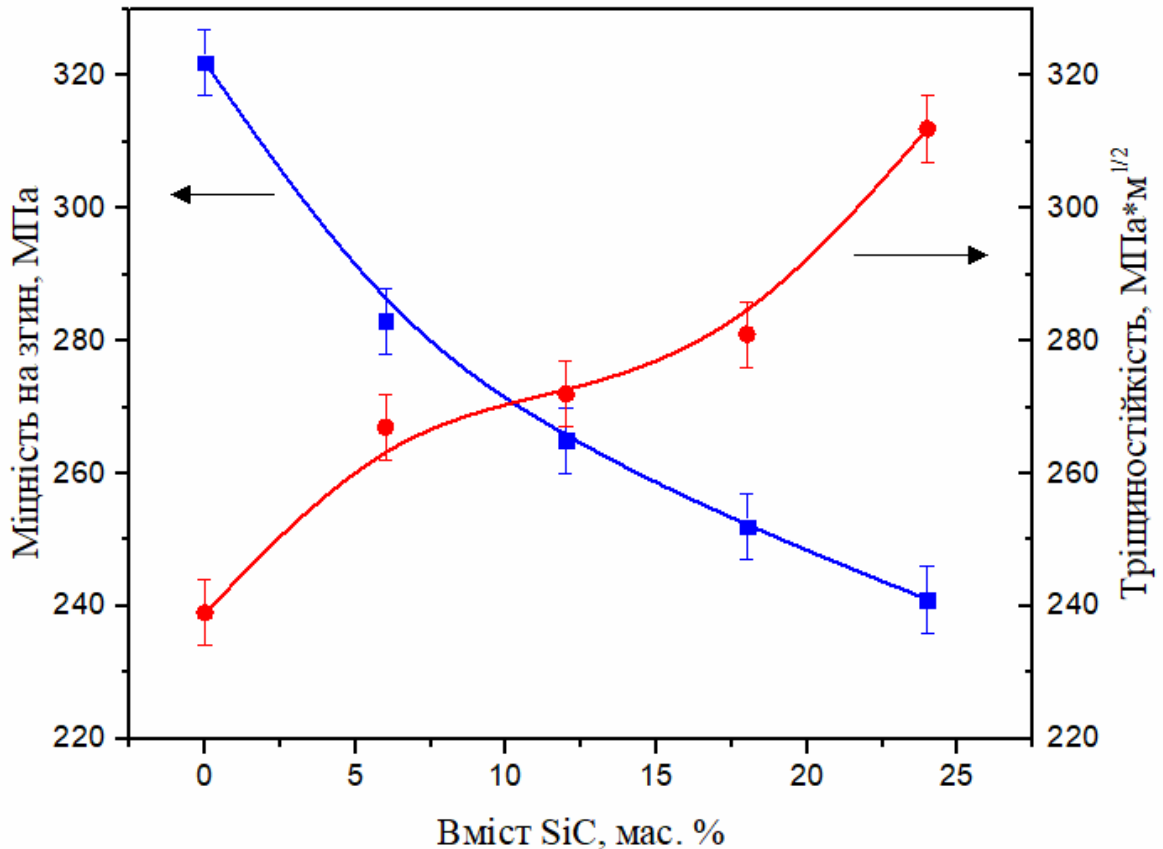


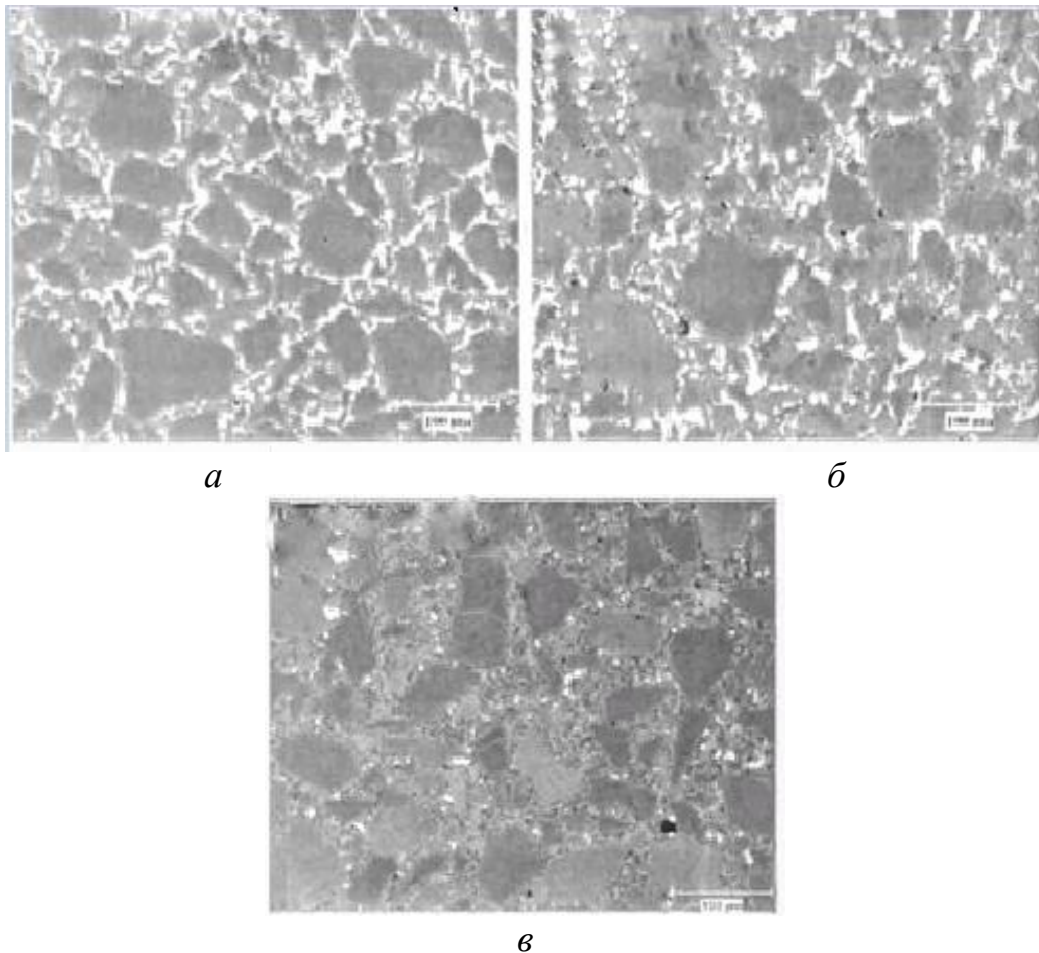
Рисунок 1.23 – Вплив вмісту вусів SiC на тріщиностійкість та міцність на згин керамічних зразків після інфільтрації [45]

Дослідженням впливу різного вмісту кремнію у керамічних зразках на механічні властивості інфільтрованої кераміки B_4C-Si займалися автори роботи [46]. Показано, що після інфільтрації зразки склалися з фаз, які є характерними для композитів з карбиду бору, отриманих в результаті інфільтрації кремнієм: B_4C , SiC та залишкового Si. Кількісний склад керамічних зразків наведено в таблиці 1.11.

Таблиця 1.11 – Кількісний склад композитів [46]

Метод	Низький вміст Si	Середній вміст Si	Високий вміст Si
Кількісний СЕМ аналіз (об. %)	Si: 5% Решта фаз: 95%	Si: 10% Решта фаз: 90%	Si: 14% Решта фаз: 86%
Кількісний РФА (об. %)	Si: 5,1% SiC: 13% B ₄ C: 81,9%	Si: 9,1% SiC: 11,5% B ₄ C: 79,4%	Si: 14,5% SiC: 6,9% B ₄ C: 78,6%

В ході дослідження мікроструктури зразків після інфільтрації (рис. 1.24) було встановлено, що світлі ділянки відповідають вільному кремнію, темні – карбід бору та світло-сірі – карбід кремнію.



а – низький вміст Si, *б* – середній вміст Si, *в* – високий вміст Si

Рисунок 1.24 – Мікроструктура інфільтрованої кераміки з різним вмістом кремнію [46]

Під час дослідження механічних властивостей інфільтрованих керамічних зразків (табл. 1.12) авторами було встановлено, що зі збільшенням вмісту кремнію спостерігається зменшення твердості та модуля пружності композитів. Механічна поведінка обумовлена низькими властивостями кремнію.

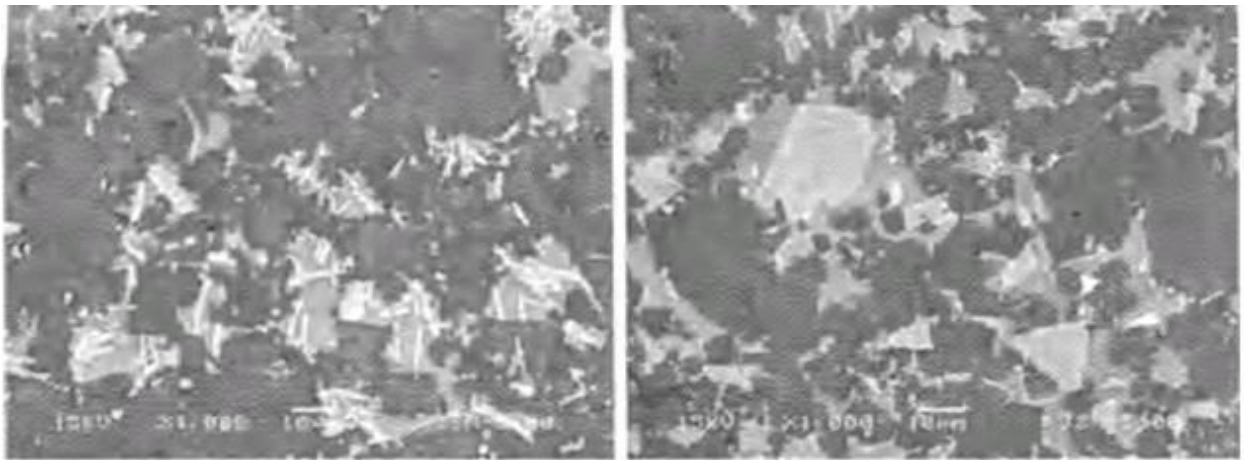
Таблиця 1.12– Механічні властивості керамічних зразків B_4C/Si [46]

Вміст Si, об. %	Модуль пружності, ГПа	Мікротвердість, ГПа	Межа міцності на згин, МПа	Тріщиностійкість, $MPa \cdot m^{1/2}$
5	432	19,5±0,4	324±14	4,4±0,3
10	406	16,7±1,5	280±15	4,8±0,5
14	380	15,2±1,1	276±22	5,0±0,6

Щодо значень тріщиностійкості керамічних зразків, то зі збільшенням вмісту вільного кремнію її значення навпаки зростають. Таку поведінку значень тріщиностійкості автори пояснюють пластичним руйнуванням кремнію. Зменшення вмісту дефектів зі зменшенням вмісту кремнію зумовлює підвищення значень міцності на згин.

Авторами роботи [47] було досліджено 2 типи композитів: без (тип А) та з (тип В) додаванням вільного вуглецю до порошкової суміші карбиду бору. Формування зразків здійснювалося методом одновісним пресуванням при тиску 10 МПа. Слід зауважити, що перед інфільтрацією розплавом кремнію зразки попередньо спікалися за 1900 – 2100 °С (протягом 30 хв). Після попереднього спікання пористість зразків становила 20, 30 та 40 % відповідно. Водяний цукровий розчин використовувався в якості джерела вільного вуглецю. Після попереднього спікання зразки відбувалася операція інфільтрації зразків розплавом кремнію за 1480 °С протягом 20 хв у вакуумі ($1,3 \times 10^{-3}$ Па). В результаті РФА та мікроструктурного аналізу (рис. 1.25)

встановлено, що керамічні зразки після інфільтрації складаються з чотирьох фаз: B_4C , потрійна фаза $B_{12}(B, C, Si)_3$, β -SiC та залишковий Si.



a

б

Рисунок 1.25 – СЕМ зображення мікроструктури керамічних зразків без додавання С (*a*) та з додаванням С (*б*) [47]

Авторами встановлено, що у структурі типу А фаза формування SiC відбувається в результаті реакції між вуглецем, який міститься в карбіді бору і розплавом кремнію. В той же час, у структурі типу В формування фази SiC відбувається в першу чергу за рахунок реакції між додатковим вуглецем і розплавом кремнію. Форма зерен SiC є також різною: в зразках типу А – пластинчата форма, в зразках типу В – неправильна полігональна і лише мала кількість зерен мають пластинчасту форму. Фазовий склад отриманих композитів наведений у таблиці 1.13.

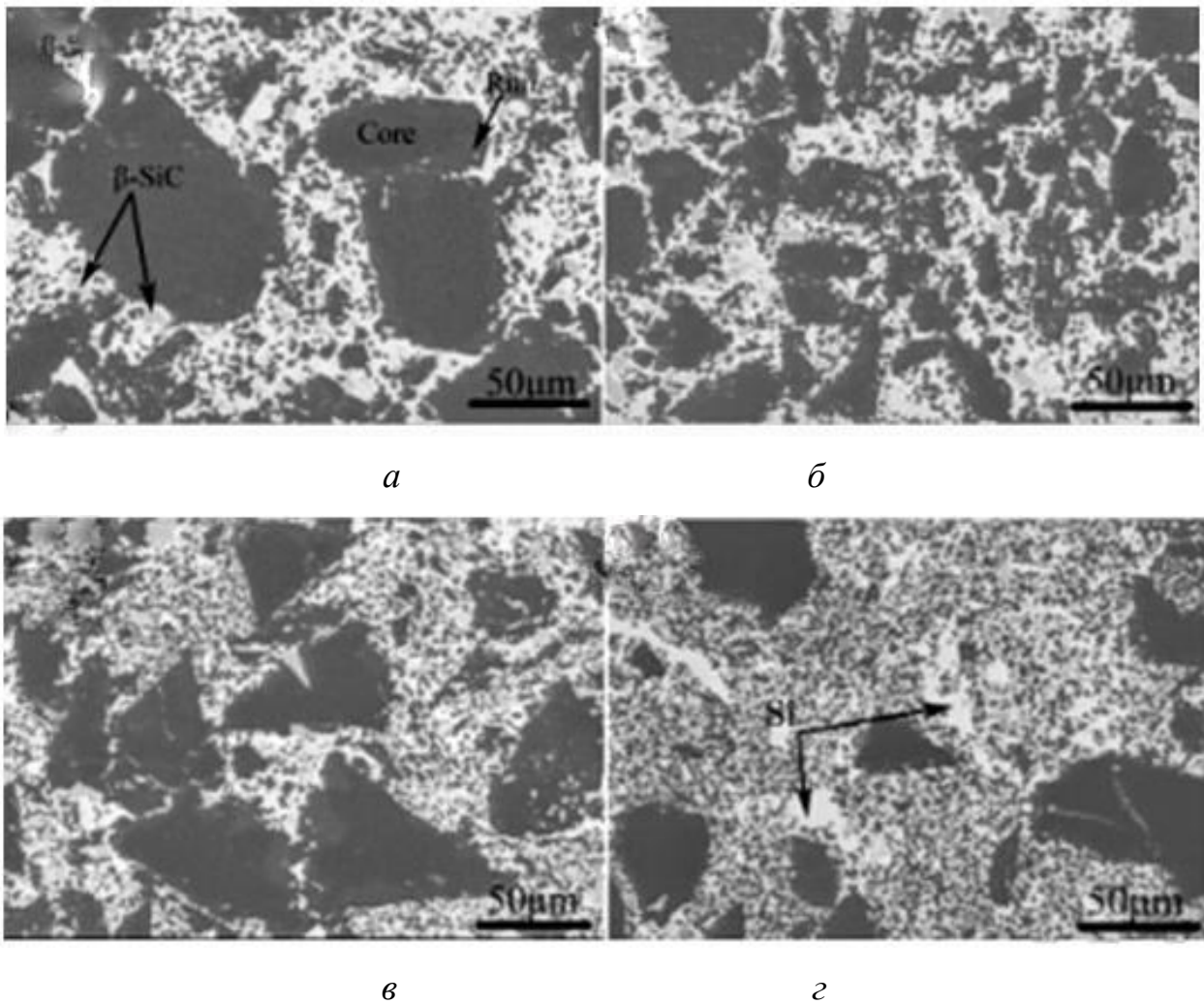
В результаті збільшення початкової пористості від 20 % до 40 % спостерігається збільшення вмісту SiC від 10 об. % до 16 об. %. Тобто, початкова пористість чинить вплив на кількість фази SiC, в той час, як наявність/відсутність додаткового джерела С – майже не впливає на кількість SiC.

Таблиця 1.13 – Фазовий склад отриманих керамічних зразків [47]

Матеріал	Початкова пористість, %	Вміст вуглецю, об. %	Карбід бору, об. %	Кремній, об. %	Карбід кремнію, об. %
Тип А	20±3	0	80±3	10±3	10±3
	30±3	0	70±3	16±3	14±3
	40±3	0	60±3	24±3	16±3
Тип В	20±3	3±0,5	80±3	10±3	10±3
	30±3	4±0,5	70±3	15±3	15±3
	40±3	6±0,5	60±3	25±3	15±3

Поведінка механічних властивостей (модуля пружності та твердості) є аналогічною до роботи [46]. Проте, кількість залишкового кремнію не впливає на значення межі міцності на згин. Межа міцності на згин композитів з додатковим вуглецем менша ніж у композитів без додаткового вуглецю. Така зміна значень межі міцності на згин пояснюється специфічною морфологією пластинчатих частинок SiC – збільшення кількості частинок з високим співвідношенням сторін на одиницю об'єму призводить до більшої кількості границь поширення тріщин.

Автори роботи [48] дослідили кераміку B_4C-SiC з додаванням різного вмісту полікарбосілану (ПКС), як додаткового джерела вуглецю. Після змішування порошків B_4C та ПКС, отримана порошкова суміш формувалася методом одновісного пресування. Авторами застосовувалося попереднє спікання за температури 1600 °C протягом 1 год., з наступною інфільтрацією розплавом кремнію за 1500 °C. Після інфільтрації керамічні зразки склалися з 4 фаз: B_4C , потрійної фази $B_{12}(B, C, Si)_3$, $\beta-SiC$ та залишкового Si. Під час мікроструктурних досліджень (рис. 1.26) встановлено присутність «core-rim» структури: оболонка містить 84,26 ат. % B; 13,59 ат. % C; 2,16 ат. % Si в той час ядро складається з: 83,1 ат. % B і 16,7 ат. % Si.



a – 0 % ПКС; *б* – 5% ПКС, *в* – 10 % ПКС, *г* – 15 % ПКС

Рисунок 1.26 – СЕМ зображення структури інфільтрованої V_4C кераміки [48]

В роботі [48] зазначено, що збільшення вмісту ПКС до 5 мас. % призводить до зростання механічних властивостей отриманої кераміки (табл. 1.14), проте, подальше збільшення вмісту ПКС до 15 мас. % супроводжується зменшенням механічних властивостей. Така поведінка отриманих механічних характеристик пояснюється зміною мікроструктури і складу отриманих композитів в залежності від кількості ПКС [48, 49].

Таблиця 1.14 – Механічні властивості інфільтрованої В₄С кераміки [48]

Зразок	Густина, г/см ³	Пористість	Міцність на згин, МПа	Модуль пружності, МПа	Твердість за Віккерсом, ГПа
RB1(0 % ПКС)	2.480	0.918%	260±4	348±18	15.1±1.7
RB2 (5 % ПКС)	2.539	0.217%	319±12	402±18	17.3±0.2
RB3 (10 % ПКС)	2.530	0.242%	281±10	393±10	17.2±0.8
RB4 (15 %ПКС)	2.516	0.389%	242±7	403±23	16.9±0.9

1.4 Підвищення механічних властивостей кераміки

Для створення матеріалів, які мають високі механічні характеристики, і здатні працювати в умовах підвищених температур та високих механічних навантажень використовують спосіб армування керамічних матеріалів. Керамічні матеріали з дибориду цирконію та дибориду гафнію [50] були названі Ультра Високотемпературною Керамікою. Така назва пояснювалася високими температурами плавлення цих матеріалів. У роботах [51, 52] авторами було застосовано спосіб підвищення механічних властивостей кераміки за допомогою армування волокнами з карбїду кремнію.

Авторами роботи [51] досліджено вплив різних добавок при спіканні армованих керамічних матеріалів. В якості вихідних матеріалів застосовувалася суміш порошків ZrB₂ (розмір 0,1 – 8 мкм), α-Si₃N₄, ZrSi₂ та різний вміст волокон SiC. Отримані порошкові суміші спікалися за допомогою одноосьового гарячого пресування в діапазоні температур 1600 – 1900 °С, при використанні тиску 30 – 50 МПа. Механічні характеристики отриманих зразків наведено в таблиці 1.15.

Неармований зразок ZS мав безпористу структуру з розміром зерен близько 3 мкм. В зразках, армованих волокнами карбїду кремнію вмістом до 30 % (ZS10_f та ZS20_f) майже не спостерігалось пор, або була виявлена мала

їхня кількість, відповідно. Проте, зразок ZS30_f мав залишкову пористість, що відповідає визначеній щільності зразків після спікання. У всіх армованих зразків спостерігалось рівномірне розміщення волокон у матриці (рис. 1.27).

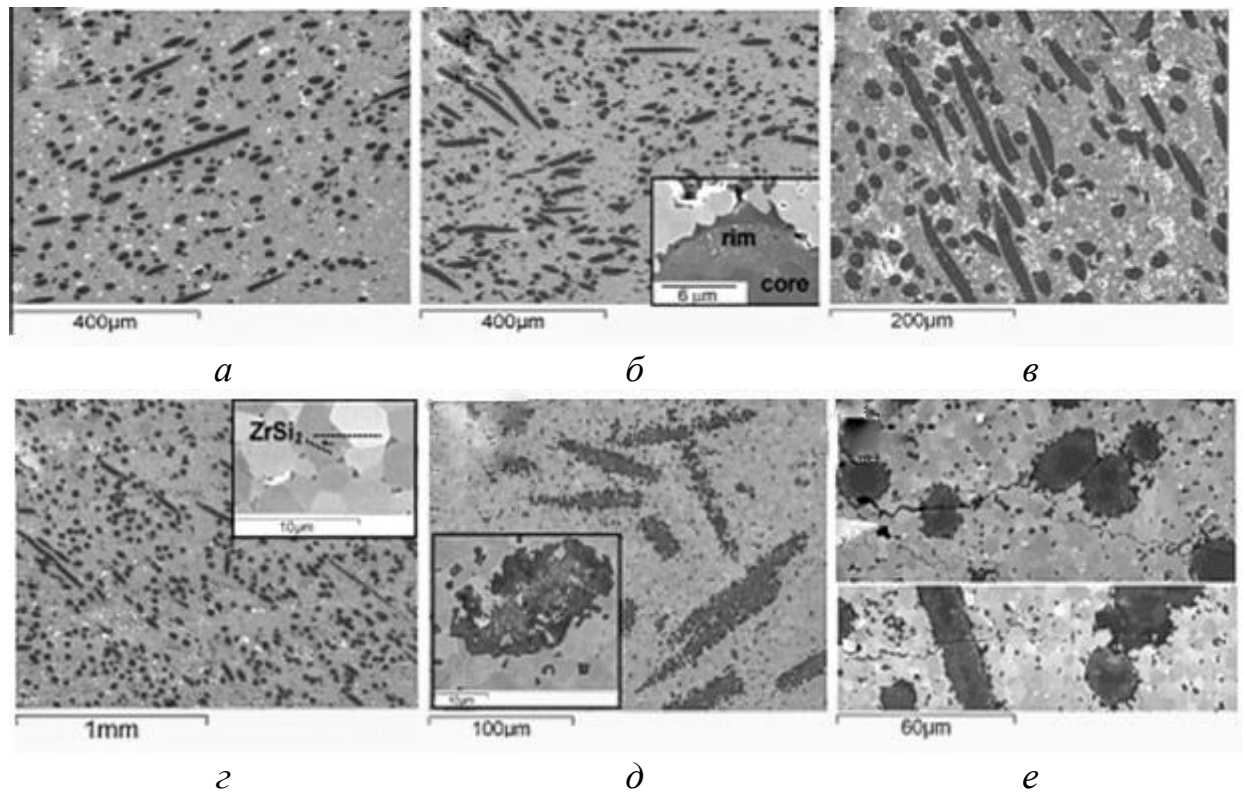
Таблиця 1.15 – Механічні характеристики кераміки ZrB₂ армованої волокнами SiC [51]

Зразок	Склад, Об. %	Темп. Спікання, °C	Густина. г/см ³	Щільність, %	Межа міцності на згин, МПа	K _{1c} , МПа·м ^{1/2}
ZS	ZrB ₂ + Si ₃ N ₄	1700	5,89	100	600 ± 90	3.75 ± 0.10
ZS10 _f	ZS + 10 SiC _f	1700	5,50	99,9	389 ± 37	5.32 ± 0.33
ZS20 _f	ZS + 20 SiC _f	1700	5,10	97,7	413 ± 17	5.65 ± 0.30
ZS30 _f	ZS + 30 SiC _f	1700	4,49	92	238 ± 26	5.17 ± 0.22
ZZ	ZrB ₂ + ZrSi ₂	1600	5,90	98,5	808 ± 31	4.25 ± 0.04
ZZ20 _f	ZZ + 20SiC _f	1650	5,33	100	385 ± 13	6.24 ± 0.35

Під час дослідження мікроструктур спечених зразків було виявлено частинки залишкового ZrO₂ та вторинні фази, характер яких залежав від типу добавки для спікання, яка була використана. Так, для зразків з Si₃N₄ були виявлені скупчення фаз BN, фази SiO₂ та боросилікатичне скло, що містить Zr– Si – B – N – O, розподілене між зернами. Для зразків, отриманих з використанням ZrSi₂ (ZZ20_f), фази Zr–Si з різними стехіометріями концентрувались у потрійних точках та вздовж меж зерна (вставка на рисунку 1.27, д).

Під час дослідження матрично-волокнутої поверхні було відмічено, що для зразків, які були леговані Si₃N₄ та ZrSi₂ спостерігалася структура «серцевина-оболонка» вздовж поперечного перерізу волокна (рис. 1.27, б). Наявність такої структури пояснюється особливим характером волокон, які склалися з нанокристалічних зерен SiC вбудованих в аморфну фазу Si – C – O. Під час спікання фаза Si – C – O додатково реагувала з матрицею,

утворюючи при цьому інтерфазу на основі $Zr - Si - C - O$, що призвело в свою чергу, до міцного зв'язку між матрицею та армованими частинками.



a – зразок $ZS10_f$, *б* – $ZS20_f$ (вставка – деталі поверхні волокна), *в* – $ZS30_f$,
г – $ZZ20_f$ (вставка – деталі матричної структури), *д* – $ZM20_f$ (вставка –
поперечний переріз вздовж поверхні волокно/матриця), *е* – приклад
поведінки поширення тріщини у зразках $ZS20_f$ (зображення зверху) та $ZZ20_f$
(зображення знизу)

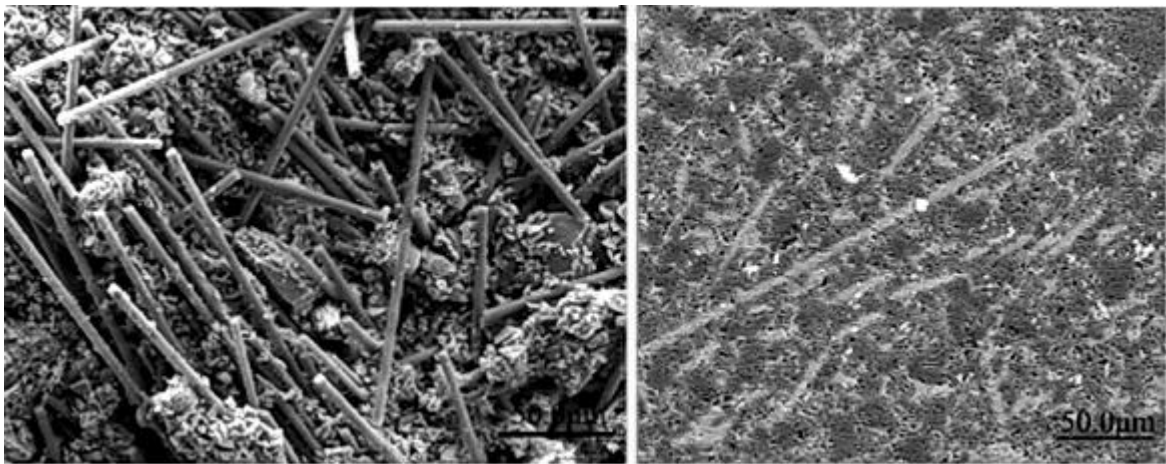
Рисунок 1.27 – Мікроструктура армованих зразків [51]

Дослідження механічних властивостей (табл. 1.15) виявило, що максимальне значення тріщиностійкості досягається введенням $ZrSi_2$, Si_3N_4 та 20 % волокон SiC . Отримані значення майже на 50% більші за значення тріщиностійкості матричного матеріалу без добавок.

У роботі [53] автори використали вуглецеві волокна з метою армування карбіду кремнію. В якості вихідних компонентів були використані два види порошоків карбіду кремнію $\alpha-SiC$ з розміром частинок 10 мкм та 60 мкм та

вуглецеві волокна (довжина 3 мм, діаметр 5 мкм). Після формування зразки були інфільтровані розплавом кремнію за температури 1700 °С у вакуумі протягом 90 хв.

Мікроструктура поверхні зламу пресовки та поверхні інфільтрованого композиту зображені на рисунку 1.28. Білі фази відповідають залишковому кремнію, світло сірі фази відповідають β - SiC, який утворився в результаті інфільтрації та темно сірі фази відповідають вихідному α -SiC. Лінійна орієнтація фази β - SiC обумовлена реакцією між вуглецевим волокном та розплавом кремнію. Автори також зазначають, що вуглець був повністю силіконізований.



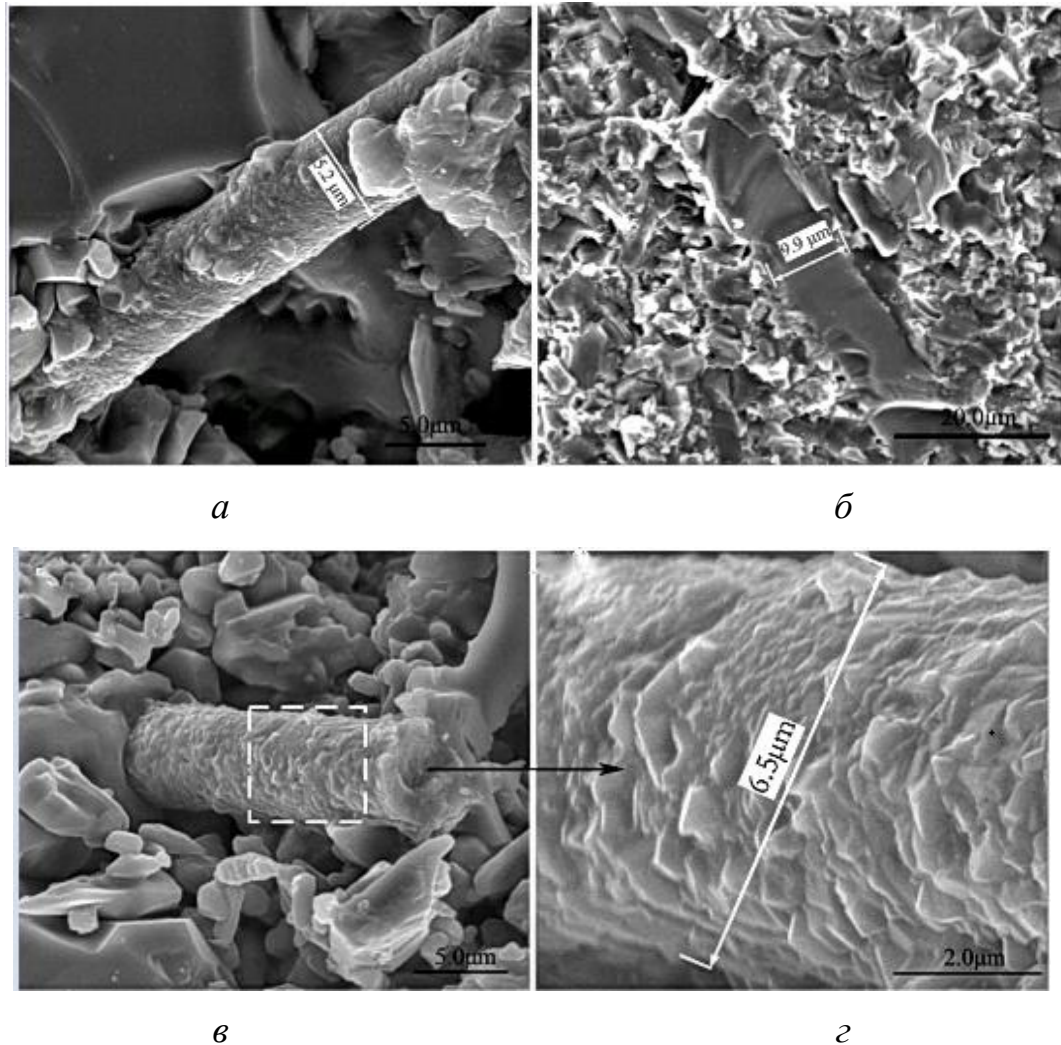
a

б

Рисунок 1.28 – СЕМ зображення зламу пресовки (*a*) та поверхні інфільтрованого зразка SiC + 30 об. % вуглецевих волокон [53]

Зміна морфології вуглецевих волокон пояснюється двома взаємопротікаючими механізмами: механізмом розчинення- осадження та дифузією вуглецю та кремнію через шар SiC. Авторами було виявлено як зменшення так і збільшення діаметру вуглецевих волокон (відносно теоретичного значення) після інфільтрації (рис. 1.29, *a* – *б*). Зменшення

діаметру пояснюється розчиненням вуглецю з поверхні волокна на початку реакції силіконізації.



a – діаметр менший ніж теоретичне значення, *б* – діаметр більший за теоретичне значення, *в* – ріст нано та мікро частинок β - SiC на поверхні волокна, *г* – збільшене зображення області виділеної на рисунку *в*

Рисунок 1.29 – Морфологія та зміна діаметру силіконізованих волокон [53]

Збільшення діаметра волокна пояснюється осіданням частинок додаткового вуглецю (який був наявний у суспензіях SiC-C після подрібнення вуглецевих волокон та змішування з порошком SiC). При високих температурах частинки вуглецю розчиняються в кремнію і осідають в вигляді

наночастинок SiC на поверхню волокна. Це осадження і є основною причиною збільшення діаметру волокна (рис. 1.29, $b - z$).

Введення вуглецевих волокон забезпечує ізотропні механічні характеристики. Значення тріщиностійкості збільшується з збільшенням вмісту волокна і досягає максимального значення $5,1 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ за вмісту волокон 30 об. %. на поверхні руйнування спостерігається витягування волокон. Процес розшарування волокна також ефективно споживає енергію руйнування під час розповсюдження тріщини. Тому витягування волокон та розшарування волокон вважаються основними механізмами зміцнення керамічних матеріалів.

2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Вихідні матеріали

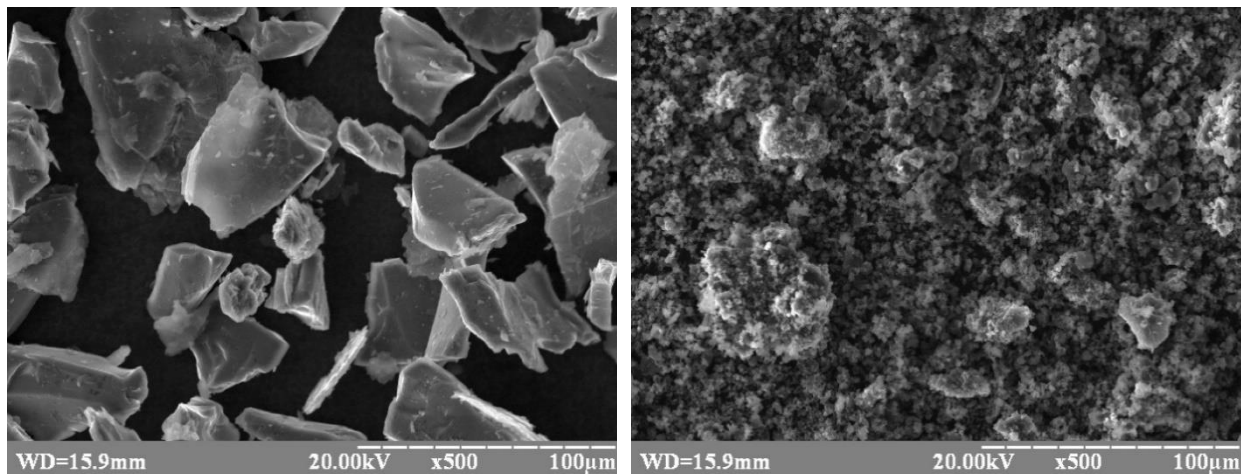
Як вихідні матеріали використовували два види порошку карбіду бору: крупний порошок, позначений як В₄С-1 (чистота 98%, розмір частинок 50 – 250 мкм, придбаний у ВАТ «Запорожабразивний», Україна) та дрібний порошок, позначений як В₄С-2 (чистота 97% та розмір частинок 1 – 10 мкм) ТОВ «ХімРеактив Ко», Україна). Відповідно до досліджень енергодисперсної спектроскопії (ЕДС) у вихідних порошках було виявлено наступні домішкові елементи: Al, Ti, Cu та Fe. Певна кількість вільного вуглецю в вихідних матеріалах була виявлена за допомогою рентгенівської дифракції. Порошок кремнію (чистота 99,0 % та розмір частинок 12 – 50 мкм) був придбаний у ТОВ «ХімРеактив Ко», Україна.

Мікроструктура вихідних порошоків В₄С та Si зображена на рисунку 2.1 (а – в). Результати дослідження розміру вихідних порошоків зображені на рисунку 2.2.

Для дослідження впливу технологічних параметрів (вихідної пористості зразків) та типу додаткового джерела вуглецю на формування структури, фазового складу та механічні характеристики кераміки на основі карбіду бору отриманої методом інфільтрації у якості вихідних матеріалів застосовувалася суміш порошоків В₄С-1 та В₄С-2 у співвідношенні 60/40 мас. %. Використання порошкової суміші карбіду бору дозволяє використати великі за розміром порошки як початковий матеріал і зменшити температури інфільтрації кераміки в цілому (за рахунок наявності дрібних частинок). Більш того, використання дрібних частинок дозволяє покращити пресуємість порошкової суміші. Змішування порошкової суміші проводили в пластиковому контейнері з кульками карбіду бору протягом 30 хв.

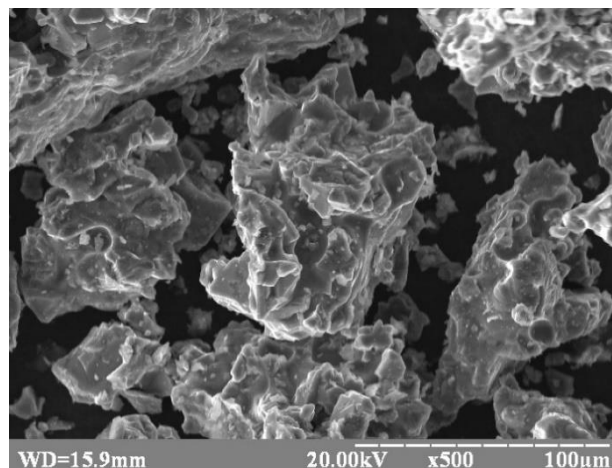
Порошок карбіду бору є крихким матеріалом. Це зумовлює погане ущільнення порошоків в процесі пресування та спостереження тріщин

розшарування на боковій поверхні пресовок або до руйнування пресовок після випресовування [11].



a

б



в

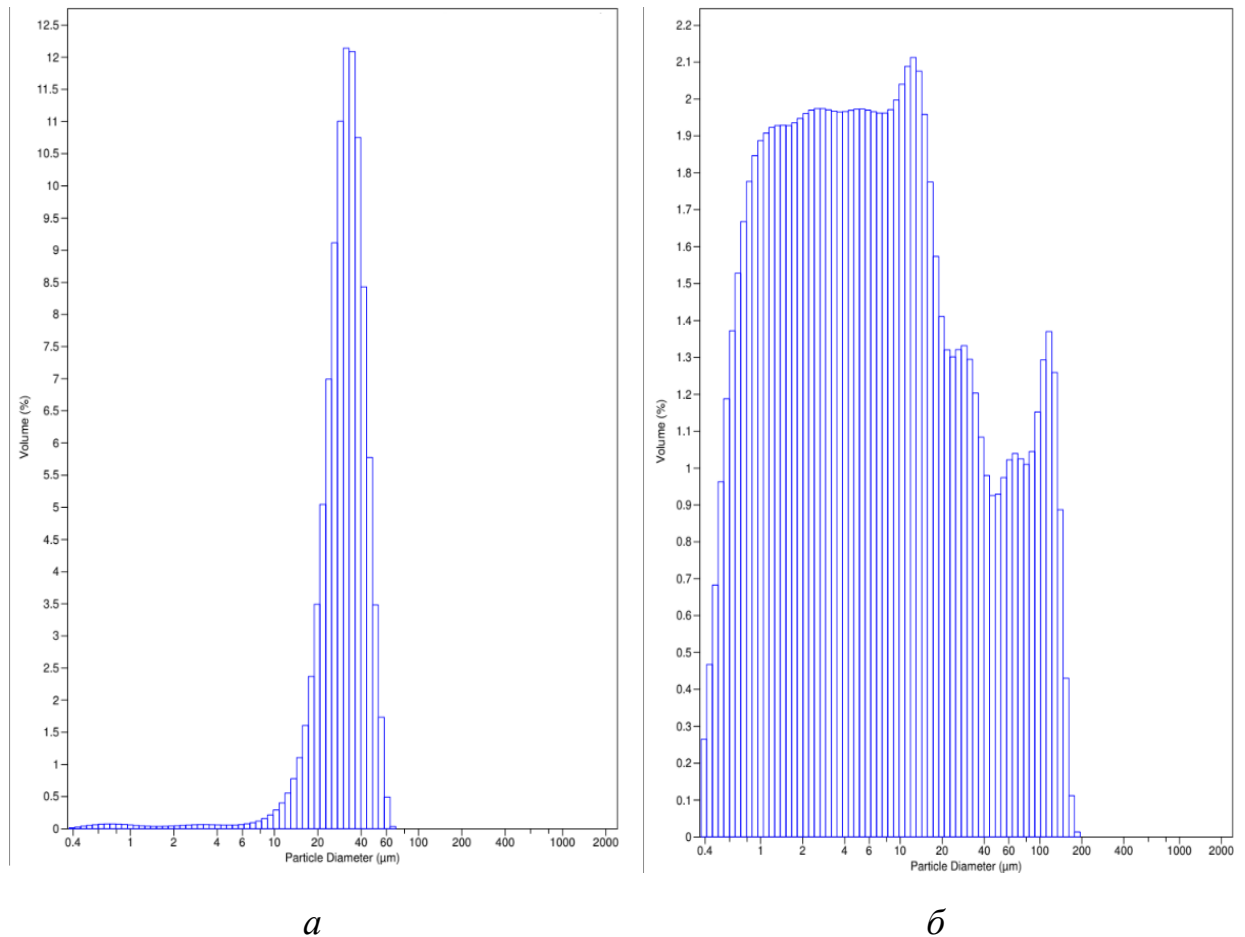
a – порошок карбиду бору B_4C-1 , *б* - порошок карбиду бору B_4C-2 ,

в – порошок кремнію

Рисунок 2.1 – Мікроструктура вихідних матеріалів

З метою покращення пресуємості порошків карбиду бору до порошкової суміші було додано різні типи пластифікаторів. Слід зазначити, що пластифікатори містять в своєму складі різну кількість вуглецю. У якості додаткового джерела вуглецю були використані наступні пластифікатори: 5 % водний розчин полівінілового спирту (ПВС), 5 % ацетоновий розчин епоксидної смоли (Еп. Смола) (Araldite LY 556, Huntsman Advanced Materials,

Швейцарія), 5 % бензиновий розчин синтетичного каучука (СК) (SK DN, ПАТ «Нижнекамскнефтехим», Росія). Розчини пластифікаторів додавалися до порошкової суміші в розрахунку 10 мл розчину на 100 грам суміші.



a – порошок карбиду бору B_4C-1 , *б* - порошок карбиду бору B_4C-2

Рисунок 2.2 – Розподіл за розмірами вихідного порошку B_4C

Для дослідження впливу армування на формування структури, фазового складу та механічні, електричні, теплові характеристики кераміки на основі карбиду бору до порошкової суміші B_4C-1 та B_4C-2 (60/40 мас. %) було додано вуглецеві волокна (5, 10, 15 та 20 мас. %). Вуглецеве волокно діаметром 10–15 мкм було придбано в компанії ТОВ «Вуглекомполит» Запоріжжя, Україна. Гомогенізацію суміші проводили в кульовому кліні, стінки якого були футеровані карбідом вольфраму. Кульки для гомогенізації теж були виготовлені з карбиду вольфраму. Гомогенізація проводилася в середовищі

етилового спирту (96 %), протягом 30 хв. Після гомогенізації отриману суміш сушили у вакуумній сушильній шафі СНВС – 80/350 у вакуумі 10 Па за температури 100 °С протягом 4 годин. Мікроструктура вуглецевих волокон, порошкової суміші різного вмісту вуглецевих волокон та карбіду бору представлена на рисунку 2.3. В результаті процесу змішування вдалося досягти рівномірного розподілу вуглецевих волокон в порошок карбіду бору. Найбільш інтенсивне подрібнення вуглецевих волокон спостерігалось в суміші B_4C + 5 мас. % вуглецевих волокон. Після сушки, до отриманих порошкових сумішей було додано 5% ацетоновий розчин епоксидної смоли (Araldite LY 556, Huntsman Advanced Materials, Швейцарія) з метою підвищення міцності майбутніх пресовок та введення додаткового джерела вуглецю.

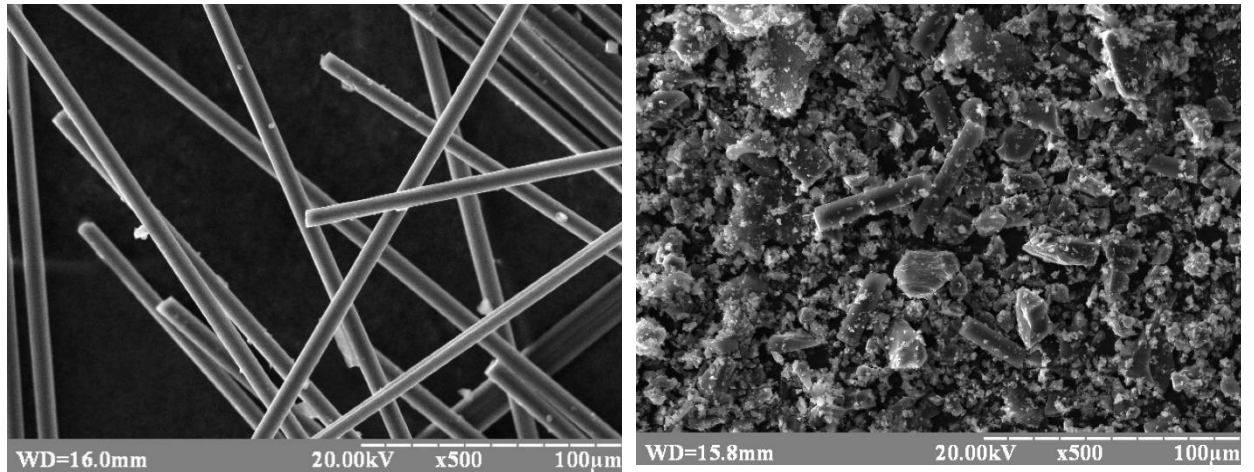
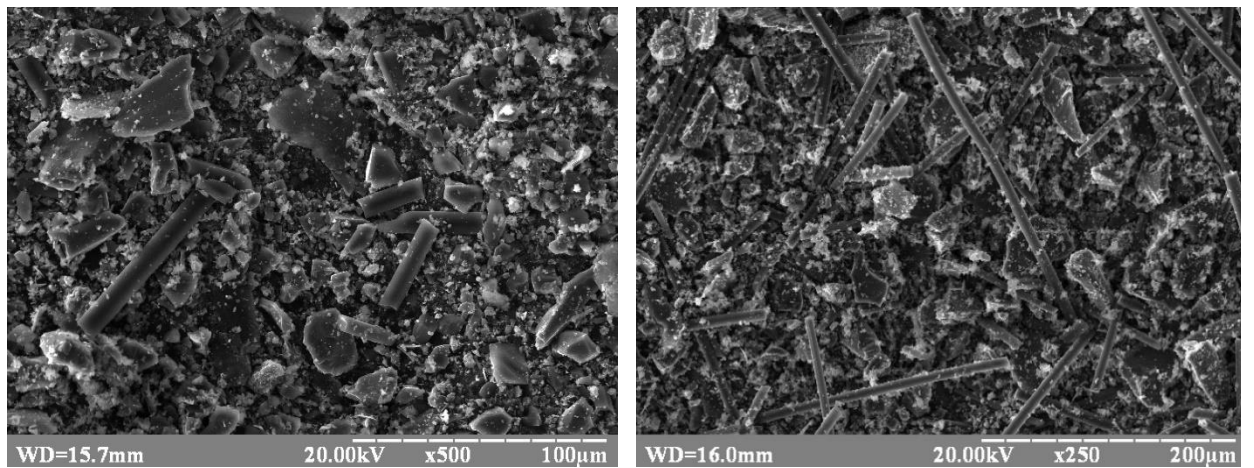
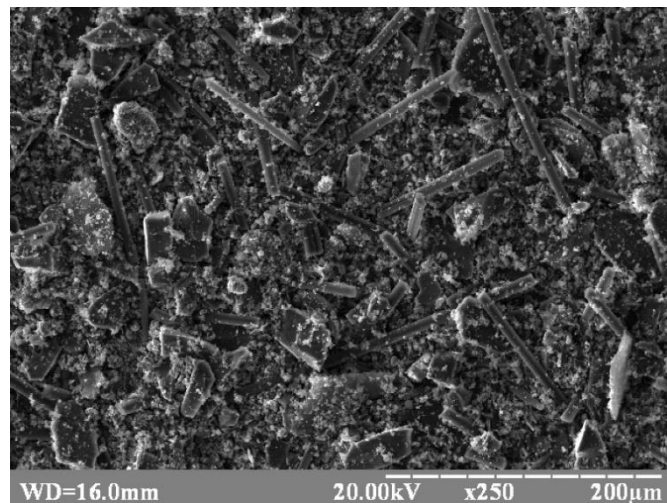
Для дослідження впливу обробки інфільтрованих зразків в полі температурного градієнту на структуру, фазовий склад та механічні властивості кераміки на основі карбіду бору, отриманої методом інфільтрації розплавом кремнію, використовували порошок B_4C-1 , порошкову суміш B_4C-1 і B_4C-2 , та суміш B_4C-1 + B_4C та графіту. Змішування порошкових сумішей та графіту проводили в пластиковому контейнері з кульками карбіду бору протягом 30 хв.

2.2 Технологія отримання кераміки B_4C методом інфільтрації

2.2.1 Пресування заготовок

Після змішування вихідних порошків B_4C-1 , B_4C-2 , вуглецевих волокон та графіту з пластифікатором відбувалося формування отриманої порошкової суміші.

Так, для дослідження впливу технологічних параметрів на властивості кераміки B_4C отриманої методом інфільтрації розплавом кремнію, формування відбувалося методом одновісного пресування при 100, 200, 300 та 400 МПа.

*a**б**в**г**д*

a – вуглецеві волокна (C_B), *б* – B_4C + 5 мас. % C_B , *в* – B_4C + 10 мас. % C_B ,

г – B_4C + 15 мас. % C_B , *д* – B_4C + 20 мас. % C_B

Рисунок 2.3 – Мікроструктура вуглецевих волокон і суміші порошку карбиду бору з різним вмістом вуглецевих волокон

Для дослідження впливу армування на властивості кераміки B_4C отриманої методом інфільтрації розплаву кремнію формування відбувалося методом одновісного пресування за тиску пресування 200 МПа.

З метою дослідження впливу обробки інфільтрованих зразків в полі температурного градієнту на властивості кераміки на основі карбіду бору, отриманої методом інфільтрації розплавом кремнію, отримана порошкова суміш формувалася двома способами:

- а) формування циліндричних зразків за тиску пресування 20 МПа;
- б) формування довгомірних заготовок діаметром 10 мм і довжиною 144 мм в розбірній прес формі при тиску 100 МПа (рис. 2.4).

Після формування було отримано пресовки з різним значенням вихідної пористості. Пористість зразків після пресування визначалася шляхом вимірювання ваги та геометричних розмірів зразків. Кількість кремнію, необхідного для просочування визначалася відповідно до максимального значення пористості зразків після пресування.



Рисунок 2.4 – Спресовані довгомірні заготовки кераміки B_4C

2.2.2 Сушка зразків

Після процесу формування зразки є маломіцними. З метою збільшення міцності пресовок шляхом полімеризації пластифікатора та видалення зайвої вологи, після пресування зразки завантажувалися у вакуумну сушильну шафу СНВС – 80/350 та сушилися за температур 100 – 120 °С протягом 10 годин у вакуумі під тиском 1 Па.

2.2.3 Інфільтрація пресовок В₄С розплавом кремнію

Після сушки зразки інфільтрувались розплавом кремнію у вакуумній печі (вакуум 5 Па) резистивного нагріву при швидкості нагріву 10 °С/хв до температури 1530 °С з витримкою 15 хв. Інфільтрація пористих зразків В₄С здійснювалася шляхом розміщення попередньо спресованих кремнієвих брикетів на поверхні пористих пресовок В₄С. Формування брикетів Si здійснювали одночасним пресуванням порошку Si за тиску 20 МПа.

Під час дослідження впливу обробки інфільтрованих зразків в полі температурного градієнту з метою дослідження властивостей кераміки на основі карбиду бору, інфільтровані зразки В₄С підлягали частковому переплавленню зонною плавкою (ЧПЗП) за допомогою високочастотної установки «Кристал 206» (СРСР), оснащеної нагрівачем індукційного типу. Схематичне зображення експерименту наведено на рисунку 2.5.

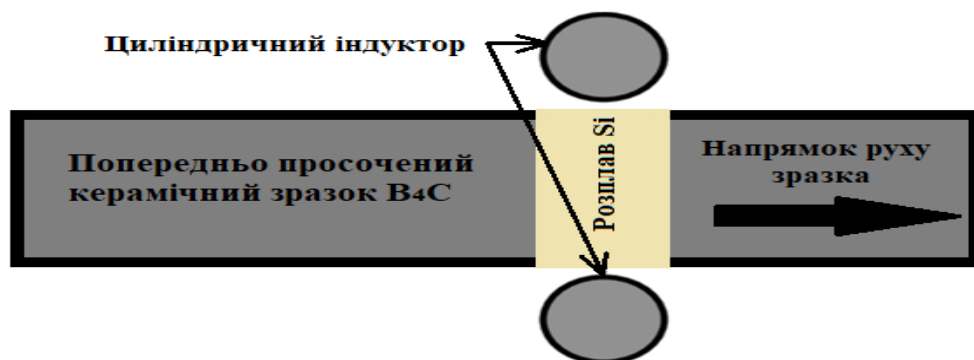


Рисунок 2.5 – Схематичне зображення експерименту ЧПЗП

Процес обробки в полі КТГ відбувався у атмосфері He (Гелію) при надлишковому тиску 1 атм. Швидкість переміщення зразків через зону нагрівання фіксувалася на рівні 5 та 10 мм / хв.

2.3 Підготовка зразків до мікроскопічних досліджень

2.3.1 Шліфування

Шліфування зразків проводилось на автоматичному шліфувально-полірувальному верстаті Grinder-Polisher beta, Німеччина (рис. 2.6) з багатопозиційною шліфувально-полірувальною головкою Vector POWER HEAD при навантаженні 10 Н і швидкості обертання абразивного кола до 120 об/хв. При шліфуванні послідовно використовувалися шліфувальні папери з карбіду кремнію BuehlerMet зернистістю P120, P320, P600, P1200. Після шліфування зразки промивалися і протиралися спиртом



Рисунок 2.6 – Автоматичний шліфувально-полірувальний верстат GP beta фірми Buehler (Німеччина)

2.3.2 Полірування

Полірування зразків виконувалася на тому ж шліфувально-полірувальному верстаті (рис. 2.6) з використанням фетру і суспензії корунду з розміром частинок 50 нм. Швидкість обертання полірувальної поверхні не перевищувала 100 об /хв.

2.4 Дослідження фазового складу інфільтрованої кераміки В4С

Дослідження фазового складу отриманої армованої кераміки проводили на приладі Rigaku Ultima IV (рис. 2.7) з використанням $\text{CuK}\alpha$ випромінювання. Інтервал кутів зйомки 2θ становив $15-85^\circ$, з кроком $0,02^\circ$ та часом вибірки 2 с в кожній точці. Калібрування дифрактометра проводили з використанням кремнієвого еталону в якості внутрішнього стандарту. Уточнення параметрів ґраток проводили з використанням методу Рітвельда та програмного забезпечення PDXL.



Рисунок 2.7 – Фото дифрактометра RigakuUltima-IV

2.5 Дослідження мікроструктури інфільтрованої кераміки В₄С

Мікроструктура зразків з дзеркальною поверхнею досліджувалася за допомогою електронного мікроскопа РЕМ 106И (рис. 2.8). Кількісний фазовий аналіз, морфологію фазових складових, пористість зразків визначали за допомогою програмного забезпечення SeoImageLab 2.0.



Рисунок 2.8 – Фото електронного мікроскопа РЕМ 106И

2.6 Визначення фізико-механічних характеристик інфільтрованої кераміки В₄С

2.6.1 Вимірювання густини інфільтрованої кераміки В₄С

Густину зразків інфільтрованої кераміки В₄С вимірювали за методом Архімеда, відповідно до ASTM В 963-08 [54]. Твердість та тріщиностійкість

вимірювали методом індентування по Віккерсу при навантаженні на індентор 5 Н. Для кожного зразка проводили, щонайменше 15 вимірювань.

2.6.2 Вимірювання мікротвердості інфільтрованої кераміки

Мікротвердість вимірювали методом Вікерса за допомогою цифрового мікротвердоміра ‘FV700 Vickers Hardness Tester’ (FUTURE-TECH CORP., Японія) (рис. 2.9) при застосуванні програмного забезпечення «PRECIDUR HARDNESS TESTER» (Японія). У поверхню зразка вдавлювався алмазний індентор у формі чотиригранної піраміди з кутом біля вершини 136° . Значення мікротвердості, що визначається відношенням навантаження до площі бічної поверхні пірамідально відбитку, експериментальна установка видає на дисплей автоматично. Мікротвердість визначалась за формулою (ASTM C1327-15) [55]:



Рисунок 2.9 – Мікротвердомір ‘FV700 Vickers Hardness Tester’

2.6.3 Вимірювання міцності інфільтрованої кераміки В₄С

Міцність на розрив зразків (10 мм в діаметрі, D і 10 мм у висоту, W) вимірювали згідно зі стандартом ASTM D 3967–95а [56]. Навантаження, P, застосовували зі швидкістю 200 мм / хв. Міцність на розрив σ_t (МПа) оцінювалася за допомогою рівняння:

$$\sigma_t = \frac{2 \times P}{\pi \times W \times D}, \quad (2.1).$$

де, P – зусилля, Н;

W – висота циліндричного зразка, мм;

D – діаметр циліндричного зразка, мм.

Значення міцності на розрив зразка усереднювалося для трьох випробувань.

Для проведення випробування на згин зразки розрізалися на балки розміром 2×2,5×20 мм на електроерозійному станку і шліфувалися з використанням алмазних паст.

Випробування проводилися на установці «Deben Microtester» (Woolpit, Великобританія) при кімнатній температурі методом трьохточкового згину у вакуумі, не нижче ніж $1,3 \times 10^{-3}$ Па. Швидкість навантаження складала 0,5 мм/хв., відстань між опорами 16 мм.

Контейнери, в яких знаходилися зразки, виготовлялися з графіту, опори – з карбїду кремнію SiC. Формули, за якими проводився розрахунок міцнісних характеристик матеріалів – модуля пружності і межі міцності:

$$E = \frac{\Delta P \times l^3}{4 \times b \times h^3 \times \Delta e}, \quad (2.2)$$

де E – модуль пружності;

ΔP – зміна зусилля;

l – відстань між опорами балки;

b – товщина балки;

h – висота балки;

Δe – зміна деформації між двома точками.

Міцність на згин розраховувалася за формулою:

$$\sigma = \frac{3 \times P \times l}{2 \times b \times h^2} \quad (2.3)$$

де σ – межа міцності, Па;

P – прикладене зусилля, Н.

2.6.4 Вимірювання модуля пружності інфільтрованої кераміки V_4C

Дослідження зміни модуля пружності інфільтрованої кераміки V_4C при кімнатній температурі в залежності від вмісту армуючих вуглецевих волокон проводили за допомогою методу генерування імпульсів на установці IMCE, Бельгія з використанням програмного забезпечення RFDA, Бельгія (рис. 2.10). Основою методу генерування імпульсів є аналіз вібрацій зразка, які виникають після збудження в ньому імпульсів.

Резонансні частоти є характеристиками об'єкту, що тестується. Такі частоти тісно залежать від маси, геометрії та жорсткості зразка. Установка IMCE вимірює резонансну частоту зразків. Коливання у зразках збуджуються механічно за допомогою спеціального інструменту. Мікрофон, який знаходиться над зразком, уловлює коливання зразка і передає їх в програмне забезпечення RFDA, яке, в свою чергу, перетворює коливання в електричні сигнали. З врахуванням маси, геометричних розмірів зразка та значення

резонансних частот, програмне забезпечення RFDA розраховує модуль пружності згідно зі стандартом ASTM E1876-15 [57]:

$$E = 0.9465 \times \left(\frac{m \times f_f^2}{w}\right) \times \left(\frac{L^3}{t^3}\right) \times T \quad (2.4)$$

де, E – модуль Юнга;

f_f – частота коливань;

m – маса зразка, г;

L – довжина зразка, мм;

w – ширина зразка, мм;

t – товщина зразка, мм;

T – кореляційний фактор.

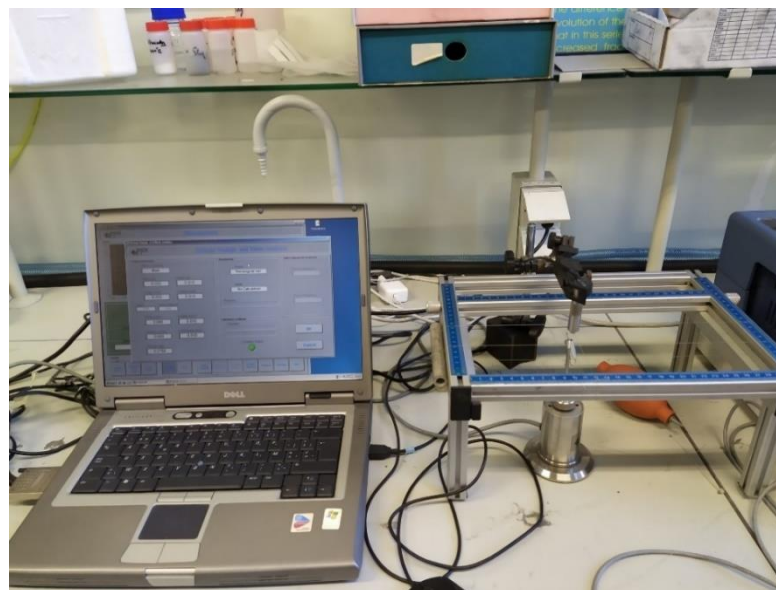


Рисунок 2.10 – Установка для вимірювання пружних характеристик матеріалів ІМСЕ

2.6.5 Вимірювання електропровідності інфільтрованої кераміки В₄С

Дослідження зміни значення електропровідності інфільтрованої кераміки від вмісту вуглецевих волокон проводили на установці Resistomat,

type 2302, Wurster, Німеччина (рис. 2.11). Зразок затискається в спеціальний зажим, фіксується відстань між затискачами. До зразка послідовно під'єднуються затискачі датчиків вхідного сигналу вольтметра і вихідного сигналу значення струму. На дисплеї пристрою виводиться значення опору зразка в Ом або мОм. Знаючи геометричні розміри зразка, його вагу, довжину робочої відстані (відстань між затискачами), значення опору матеріалу – знаходимо значення питомого електроопору матеріалу ASTM B193-19 [58]:

$$\rho = \frac{R \times S}{l} \quad (2.5)$$

де, ρ – питомий електроопір матеріалу, (Ом \times м);

R- опір зразка, Ом;

S – площа поперечного перерізу зразка, м²;

l – довжина зразка, м.

Знаючи значення питомого електроопору зразка, знаходимо електропровідність зразка:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.6)$$

де σ – електропровідність зразка, (Ом \times м)⁻¹.



Рисунок 2.11 – Установка для визначення опору матеріалів Resistomat

2.6.6 Вимірювання коефіцієнту термічного розширення (КТР) інфільтрованої кераміки В₄С

Дослідження зміни значення коефіцієнту термічного розширення (КТР) інфільтрованої кераміки від вмісту вуглецевих волокон проводили на установці DIL-402C виробництва фірми NETZSCH, Німеччина (рис. 2.13) з корундовим тримачем і стержнем в інтервалі температур 20 - 1650 °С під час нагрівання зі швидкістю 5 К/хв.

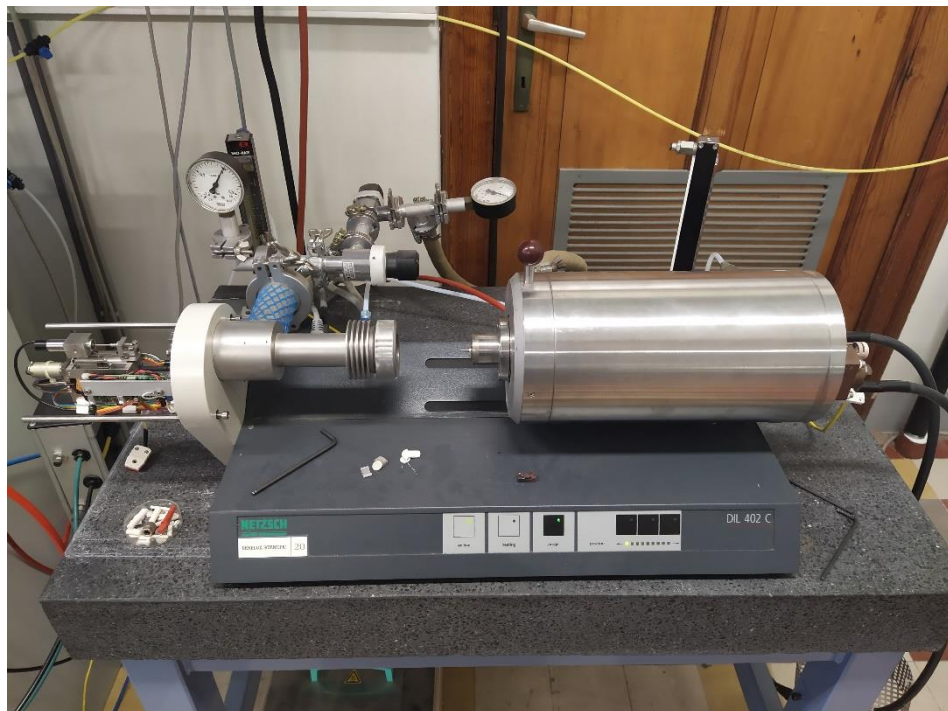


Рисунок 2.13 – Установа DIL-402C для визначення КТР

Вимірювання проводились кожні 3 с, що забезпечувало крок по температурі 5 К/хв. В якості захисної атмосфери використовувалася суміш газів аргону та гідрогену у кількості 95 і 5 об. %. Температура вимірювалася вольфрам – ренієвою термопарою BP5 (W/Re), яка перебувала біля зразка. Зразки мали форму прямокутних паралелепіпедів завдовжки 18 – 20 мм.

3 ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ, ФАЗОВОГО СКЛАДУ ТА МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ІНФІЛЬТРОВАНОЇ КЕРАМІКИ В₄С В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ОТРИМАННЯ

Одним з методів отримання високощільних виробів з карбіду бору з високими механічними характеристиками є метод інфільтрації пористої заготовки з карбіду бору розплавом кремнію. Основною перевагою методу інфільтрації над іншими методами отримання виробів з карбіду бору є значно нижчі температури процесу спікання (~1500 °С), менша енергоємність процесу та можливість отримання виробів складної форми. Проте, сам процес інфільтрації залежить від ряду факторів. Так, групою дослідників вивчалось вплив різноманітних факторів на процес інфільтрації: розмір початкових порошків В₄С, розмір початкових порошків В₄С [26]–[28], армування частинками (додавання порошку Ті, який в процесі взаємодії з В₄С утворює ТіВ₂) [29], температурно-часові умови процесу [30], вид додаткового вуглецю та його кількість [31].

Недоліком процесу інфільтрації пресовок В₄С розплавом кремнію є наявність залишкового кремнію в зразках після інфільтрації, що значно знижує механічні характеристики зразків. Тому, одним з завдань дослідників було саме зниження вмісту залишкового Si після інфільтрації. З цією метою дослідниками було застосовано різноманітні підходи: додавання елементів, що реагують з кремнієм з утворенням стійких силіцидів [32], додавання елементів або фаз (Ті, Fe, TiC) які в процесі взаємодії з карбідом бору вивільняють вуглець, який далі реагує з кремнієм [33]–[35], інфільтрація частково спечених зразків В₄С [36]. Авторами робіт [25], [47], [48] було досліджено додавання цукрового розчину та полікарбосилану в якості додаткового джерела вуглецю. Так, було встановлено, що наявність/відсутність додаткового джерела вуглецю впливає на форму зерен SiC, на механізм утворення цих зерен та на механічні властивості

інфільтрованих зразків. В той же час, автори роботи [48] стверджували, що наявність вільного вуглецю в вихідному складі майже не впливає на фазовий склад отриманої кераміки.

Проте, в літературі відсутні дані про вплив різної вихідної пористості та використання різних форм вуглецю (вуглецевмісних пластифікаторів) на структуру, фазовий склад та механічні властивості кераміки на основі B_4C отриманої методом інфільтрації.

3.1 Вплив технологічних параметрів на фазовий склад інфільтрованої кераміки B_4C

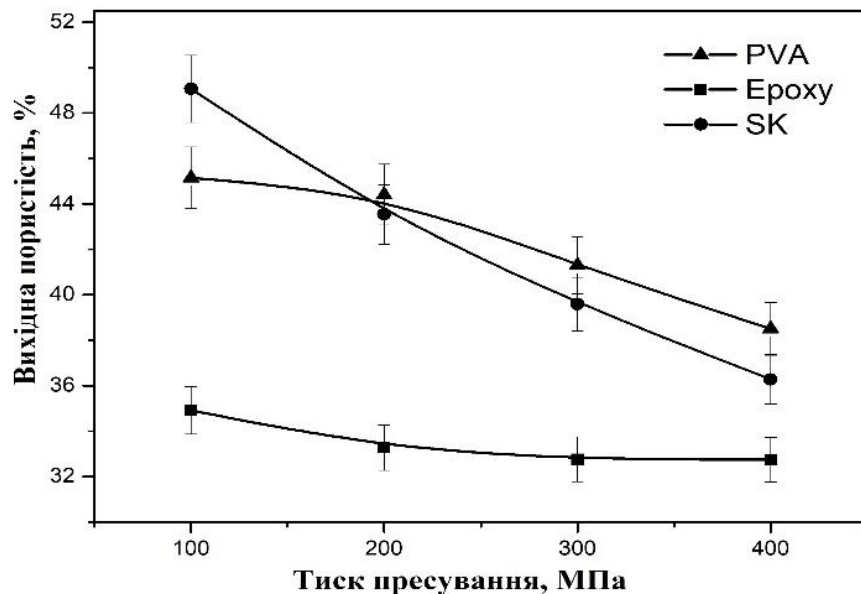
Після формування порошку B_4C було отримано серію зразків з різною вихідною пористістю та різним типом вуглецевмісного пластифікатора (таблиця 3.1) при застосуванні різного тиску пресування. У зразках SK100 – SK400 (цифрове значення відповідає тиску пресування) вихідна пористість зменшується з 49,1% до 36,3 % зі збільшенням тиску пресування. Аналогічна поведінка спостерігається і в зразках з серії Ероху100-400 (зменшення пористості 34,9 % до 32,7 %) та PVA100-400 (зменшення пористості 45,2 % до 38,5 %).

Характер кривих на рисунку 3.1 свідчить про те, що для різного типу вуглецевмісного пластифікатора при однакових тисках пресування досягається різна пористість. Це пояснюється різними механізмами адсорбції молекул вуглецевмісного пластифікатора (зв'язуючої речовини) на поверхні частинок порошку карбіду бору [11].

Відомо, що в процесі інфільтрації пори в пресовках карбіду бору заповнюються розплавом кремнію. Вихідна пористість пресовок карбіду бору має прямий вплив на кількість вуглецю та кремнію, які заповнюють вільні пори, що присутні після пресування [60].

Таблиця 3.1 – Фазовий склад кераміки V_4C після інфільтрації кремнієм

Назва зразка	Тип пластифікатора	$P_{пр}$, МПа	Вих. пор., %	Густина, $г/см^3$	Фазовий склад, мас. %						HV, ГПа
					V_4C	β -SiC	Si	α -SiC	SiB_6	Fe_xSi	
SK 100	синт. каучук	100	49,1	2,51	53	23	20	-	2	1	20,36
SK 200	синт. каучук	200	43,5	2,52	52	22,5	23,5	-	1	1	19,81
SK 300	синт. каучук	300	39,6	2,48	48	21	25	3	1	<1	21,81
SK 400	синт. каучук	400	36,3	2,55	46,4	21	32	-	-	<1	19,14
Ероху 100	Еп. Смола	100	34,9	2,51	49	24	20	5,5	1,5	-	25,7
Ероху 200	Еп. Смола	200	33,3	2,49	47	22	22	6	1,5	1,5	24,77
Ероху 300	Еп. смола	300	32,8	2,48	45	24	23	8	-	-	24,22
Ероху 400	Еп. Смола	400	32,7	2,48	43	23	34	-	-	-	18,97
PVA 100	Полів. спирт	100	45,2	2,51	51	22	25	-	2	-	22,53
PVA 200	Полів. спирт	200	44,4	2,52	49	20	31	-	-	-	19,61
PVA 300	Полів. спирт	300	41,3	2,54	47	18	32	2	-	1	22,81
PVA 400	Полів. спирт	400	38,5	2,54	43	19,5	34	-	1,5	2	17,88

Рисунок 3.1. – Залежність пористості кераміки V_4C з різним типом вуглецевмісного пластифікатора від тиску пресування

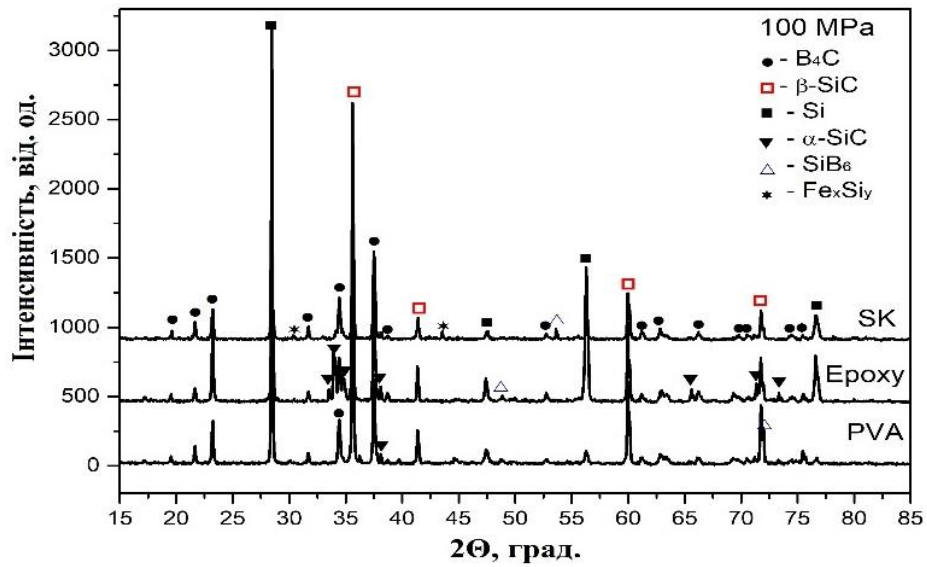
В процесі пресування відбувається ущільнення порошку карбиду бору за рахунок зміщення частинок порошку одна відносно одної. Додавання вуглецевмісного пластифікатора сприяє переміщенню частинок на другій стадії пресування, яка, в свою чергу, характеризується витісненням вологи з глибинних шарів порошку на їхню контактну поверхню. Оскільки як вихідні матеріали використовувалася порошкова суміш крупного та дрібного B_4C , то витіснена волога сприяє ефекту «цементації» крупних порошкових частинок, а збільшення контактної поверхні сприяє, в свою чергу, збільшенню цього ефекту [11]. В той же час, наявність пластифікатора є також важливим технологічним фактором, оскільки призводить до збільшення міцності пресовок [60].

Зміна пористості в залежності від тиску пресування для епоксидної смоли ілюструє можливість отримання близьких значення вихідної пористості як для тиску 200 МПа, так і для 400 МПа.

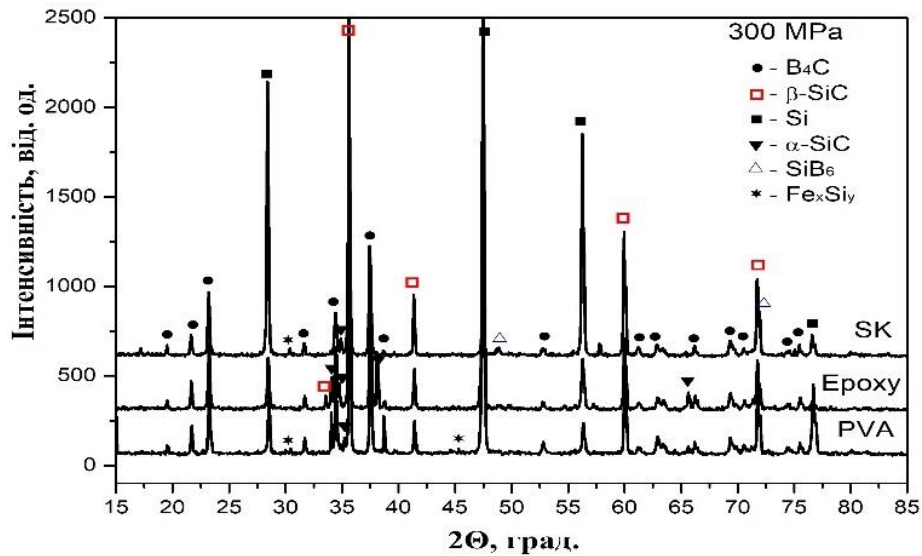
Відповідно до отриманих дифракційних спектрів у всіх інфільтрованих композитах (рис. 3.2), які мають різну пористість та різні джерела вуглицю, вдається ідентифікувати фази B_xC , β -SiC та залишкового Si. Наявність цих фаз є характерною; для композитів на основі карбиду бору отриманих інфільтрацією [25], [38]. В той же час в отриманих композитах спостерігаються певні відмінності від типового фазового складу композитів на основі карбиду бору, отриманих методом інфільтрації.

Після дослідження фазового складу зразків отриманих після інфільтрації (табл. 3.1 та рис. 3.2) було встановлено, що присутність вуглецевмісного пластифікатора та його тип впливають на кількість фази β -SiC та наявність/відсутність фази α -SiC.

Так, у серії зразків SK100-SK400 та PVA100-400 фаза α -SiC була ідентифікована лише в зразках отриманих при тиску пресування 300 МПа. Інша ситуація спостерігалася у зразках Epoxy100-400: фаза α -SiC спостерігалася в зразках, отриманих при тисках пресування 100, 200 та 300 МПа. Кількість фази α -SiC варіюється з 5,5 до 8 об. %.



a



б

a – тиск пресування 100 МПа, *б* – тиск пресування 300 МПа

Рисунок 3.2. – Дифрактограми кераміки B_4C з різним типом зв'язки, отриманої при тиску пресування 100 та 300 МПа

Утворення певної кількості фази α -SiC було виявлено в попередніх дослідженнях [62]. Фаза α -SiC є стабільною за температури 1560 °C та тиску 10 кПа. В нашому ж випадку, фаза α -SiC була виявлена за температури 1530 °C та тиску 5 Па. Як було відзначено у [62] одним з можливих варіантів

утворення даної фази є екзотермічна природа реакції між вуглецем та кремнієм, яка призводить до збільшення температури всередині зразку.

Утворення SiC з вуглецевмісного пластифікатора досліджувалося шляхом нагрівання 10 г пластифікаторів різного типу та кремнію до 1404 ± 5 °C. Так, було відмічено, що кількість утвореного карбиду кремнію зменшується у ряді: епоксидна смола → синтетичний каучук → полівініловий спирт.

Найбільша кількість 8 мас. % фази α -SiC спостерігається у зразків отриманих під час використання епоксидної смоли. Слід також зазначити, що саме для цього типу зв'язки спостерігалася найменша пористість після пресування (34 – 32 %) і найбільша кількість додаткового вуглецю.

Згідно даних робіт [30], [38], [48], [63], [64] утворення фази β -SiC може відбуватися за наступними механізмами:

а) фаза β -SiC утворюється у результаті реакції розчинення B_4C у розчині Si. Продуктами взаємодії є $B_{12}(B,C,Si)_3$, B_xC , β -SiC, та залишковий Si.

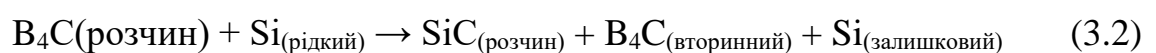
б) фаза β -SiC утворюється у результаті реакції розчинення Si вуглецевій фазі. Продуктами взаємодії є B_xC , β -SiC, та залишковий Si.

в) реакція вуглецю, який присутній у B_4C , з розплавом кремнію з утворенням B_xC , β -SiC, та залишкового Si.

Проте, у нашому випадку важливим фактором є наявність додаткового джерела вуглецю. Відповідно результатів, отриманих у роботах [11], [25], [37], [38] можемо зробити висновок, що у випадку присутності додаткового джерела вуглецю, утворення фази SiC відбувається згідно наступних реакцій:



Після того, як додатковий вуглець прореагував з розчином Si починається реакція:



В результаті реакції (3.1), яка супроводжується розчиненням вуглецю у розчині Si, утворюється градієнт концентрації вуглецю між розчиненим вуглецем та вихідними зернами V_4C . Так, у результаті реакції (3.1) утворюється певна кількість «пальцеподібних» частинок SiC. Слід зауважити, що утворення зерен SiC згідно реакції (3.1) супроводжується 2,33 разовим об'ємним розширенням [26]. Потім, в результаті реакції (3.2) вуглець з вихідних зерен V_4C дифундує на поверхню «пальцеподібних» зерен SiC (які утворилися в результаті реакції (3.1)). В результаті цього відбувається осадження нових зерен SiC. Даний процес супроводжується трансформацією форми зерен SiC з «пальцеподібної» до пластинчатої, і нарешті до багатогранної форми [65].

В той же час, під час дослідження фазового складу зразків отриманих після інфільтрації (табл. 3.1 та рис. 3.2) було виявлено, що тиск пресування впливає на кількість утворених фаз V_4C , β -SiC та залишкового Si після інфільтрації. Із збільшенням тиску пресування для всіх отриманих зразків спостерігається зменшення вмісту фаз V_4C та SiC з одночасним збільшенням залишкового Si. Це пояснюється тим фактом, що в процесі пресування в зразках залишається певна кількість вуглецевмісного пластифікатора. Вуглець, який присутній в пластифікаторі бере участь в утворенні певної частини початкових зерен SiC (реакція 3.1). Відповідно, чим більша кількість додаткового вуглецю присутня в зразках, тим більша кількість утвореної фази SiC згідно реакції (3.1) і більше вуглецю з вихідного V_4C братиме участь у утворенні SiC згідно реакції (3.2). За тиску пресування 400 МПа спостерігається видалення певної кількості вуглецевмісного пластифікатора через пори, які присутні в зразках після пресування. Відповідно у зразках отриманих при такому тиску пресування вміст додаткового вуглецю є найменший.

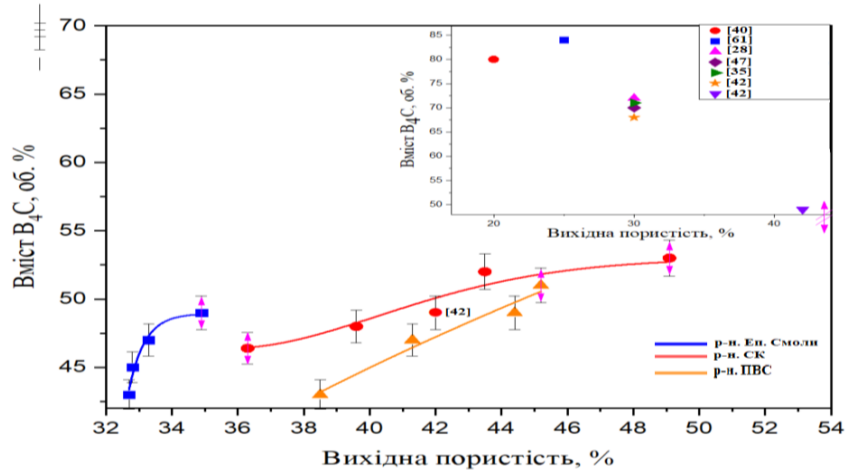
Фаза $B_{12}(B, C, Si)_3$, яка спостерігається у композитах на основі карбїду бору з «core-rim» структурою отриманих після інфільтрації [30], [61], не була виявлена під час дослідження наших зразків. Цей факт частково співпадає з

даними, отриманими у роботі [62]. Згідно роботи [61] для утворення фази $B_{12}(B,C,Si)_3$ потрібні висока температура та тривалість процесу інфільтрації. У нашому випадку умови експерименту ($T = 1530$ °C, витримка 15 хв) не є достатніми для утворення $B_{12}(B, C, Si)_3$.

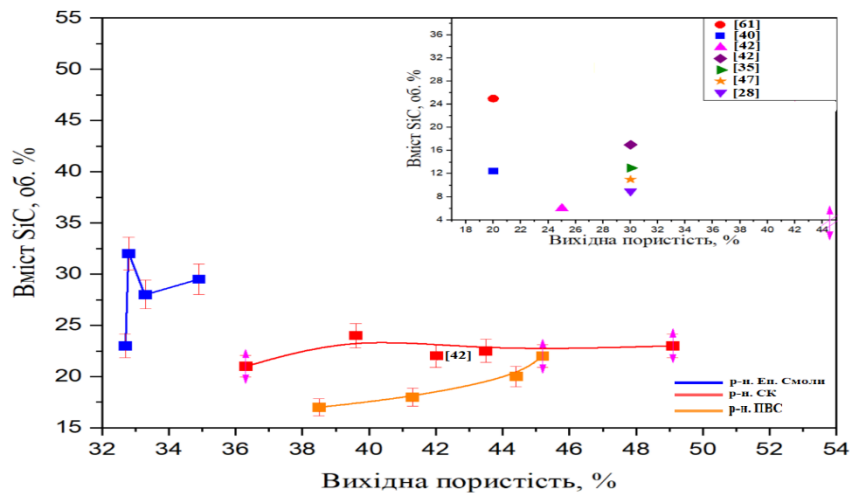
Незначний вміст фази SiB_6 зумовлюється малим часом просочування (15 хв), і відповідно, певна частка фази SiB_6 не встигає прореагувати з додатковим вуглецем з утворенням вторинних зерен B_4C та зерен SiC .

Навність фази Fe_xSi (<1 мас. %) зумовлюється наявністю домішок заліза в початкових порошках B_4C [62], і узгоджується з даними, отриманими дослідниками у роботі [41], [62].

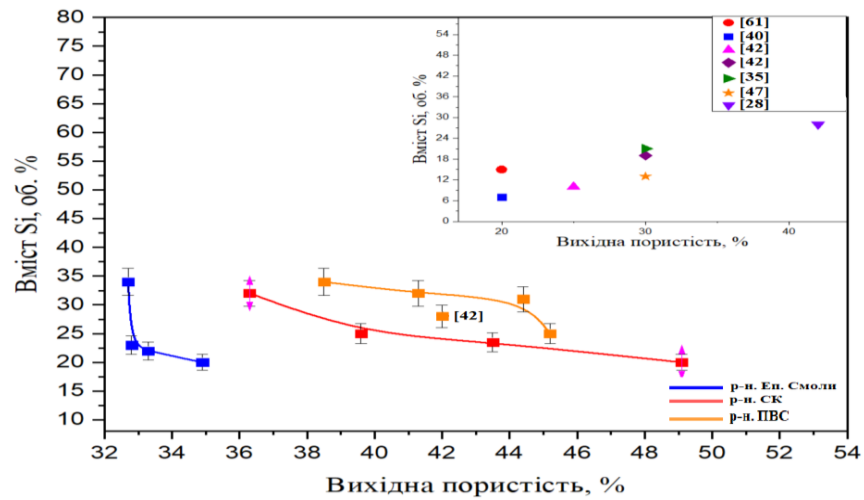
Під час аналізу робіт [28], [35], [42], [47] було виявлено, що автори використовували для дослідження зразки з різною вихідною пористістю. При цьому, отримали різний вміст фаз B_xC , β - SiC та залишкового Si в інфільтрованих зразках. Цікавим фактом є те, що в вищезазначених роботах дослідники використовували попереднє спікання зразків з B_4C перед інфільтрацією, і тому значення вихідної пористості зазначене саме після попереднього спікання, а не після пресування. Кількість фаз B_xC , SiC та залишкового Si отриманих при використанні зразків з різною вихідною пористістю наведено на рисунку 3.3.



a



б



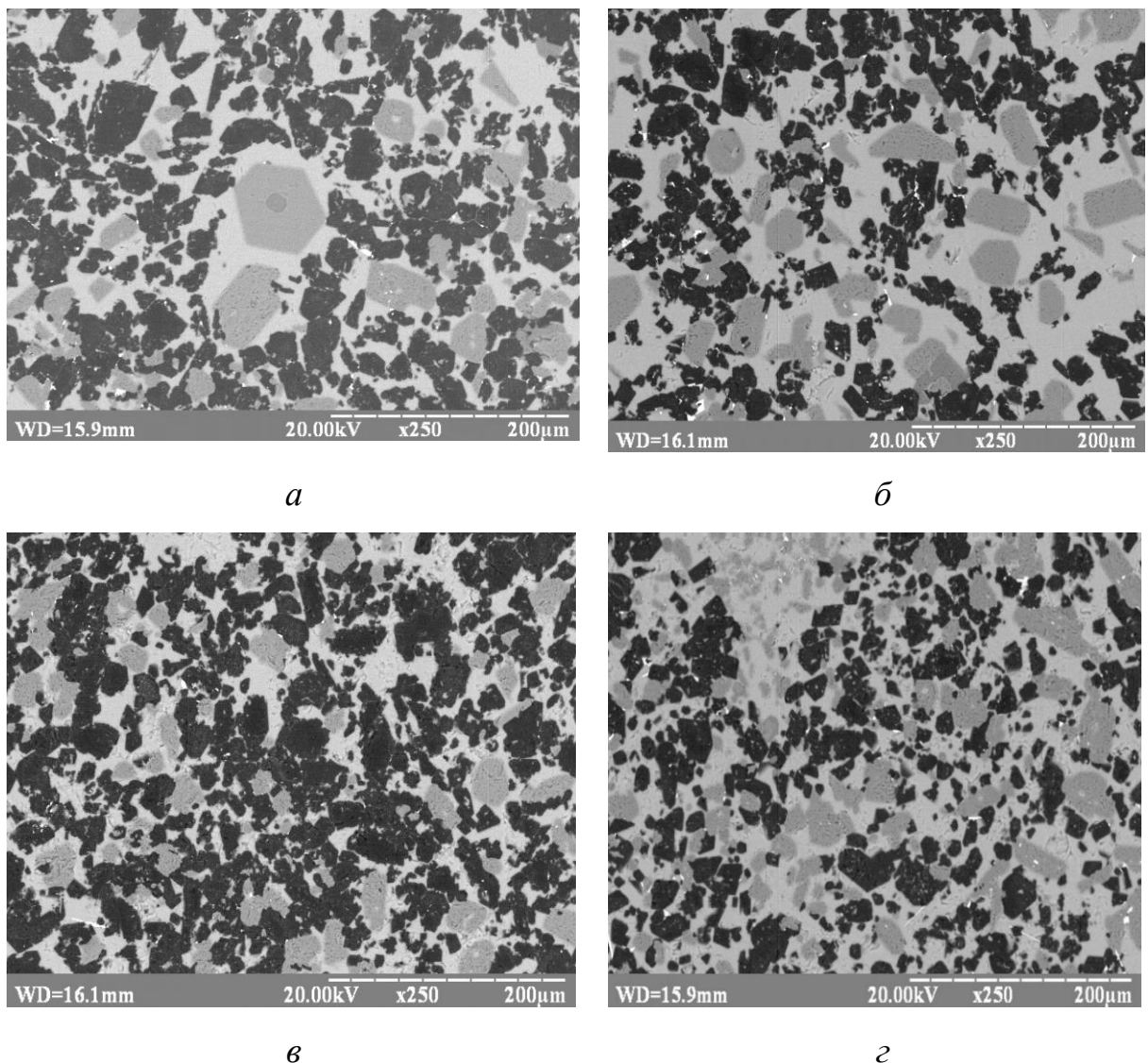
в

a – вміст V_4C , *б* – вміст SiC , *в* – вміст Si

Рисунок 3.3 – Вміст V_4C , SiC та Si в композитах з різною вихідною пористістю

3.2 Вплив технологічних параметрів на мікроструктуру інфільтрованої кераміки B_4C

Після інфільтрації отримано типову структуру для композитів на основі карбіду бору отриманих після інфільтрації розплавом кремнію [25], [38], [62]: зерна неправильної форми чорного кольору (B_4C) та зерна «пальцеподібної» і не правильної багатогранної форми сірого кольору SiC оточені залишковим кремнієм світло-сірого кольору (рис. 3.4 – 3.6).



a – 100 МПа, *б* – 200 МПа, *в* – 300 МПа, *г* – 400 МПа

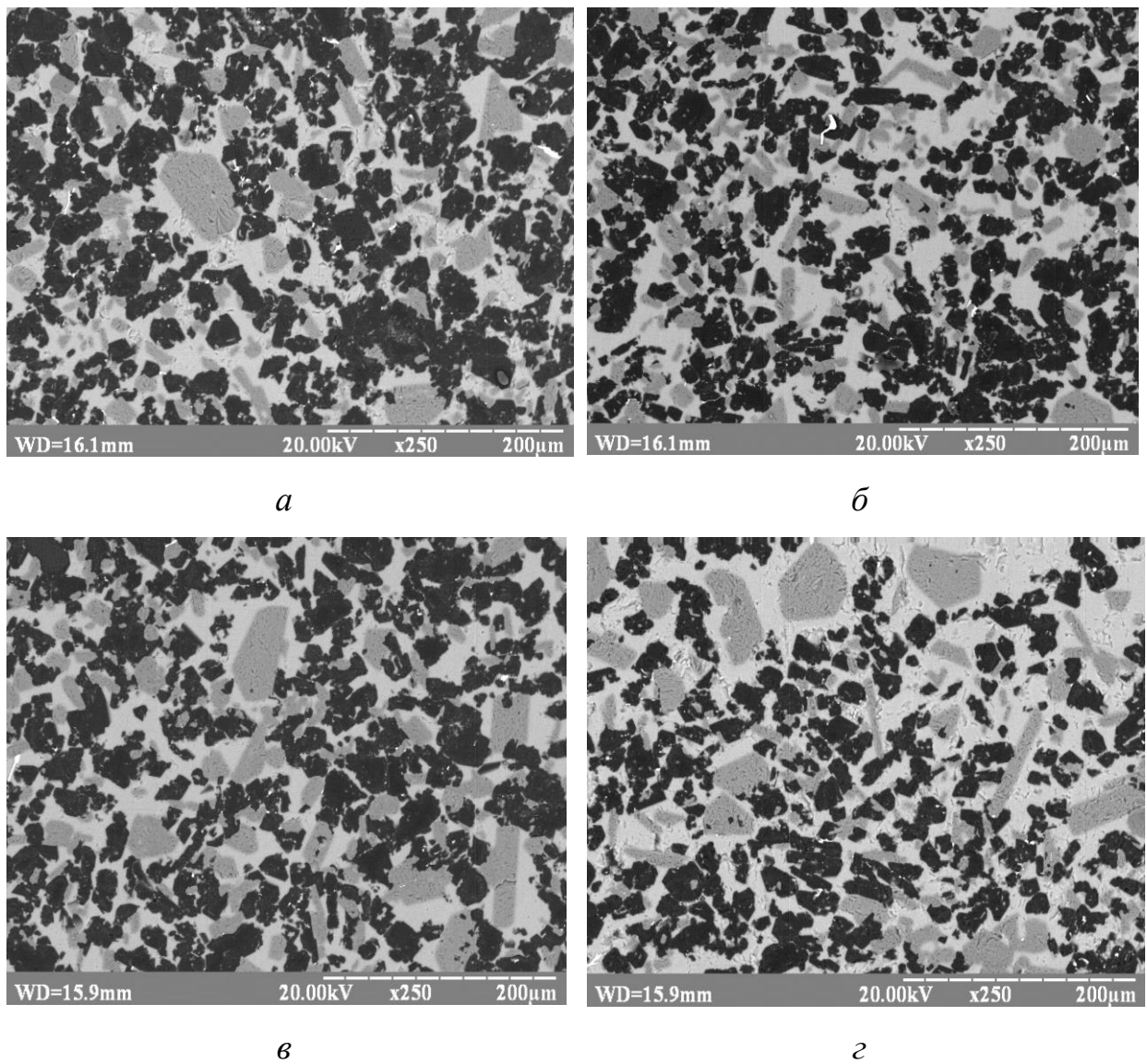
Рисунок 3.4 – Мікроструктура зразків PVS100- PVS400 отриманих при різному тиску пресування

У зразках PVS100-PVS400 з збільшенням тиску пресування спостерігається зменшення розміру утворених вторинних зерен карбиду бору. Це явище пояснюється взаємопов'язаними фактами: в результаті використання високих тисків пресування (400 МПа) відбувається часткове подрібнення крупних частинок B_4C ; температурно-часові умови експерименту є не достатніми для росту зростання зерен B_4C в процесі інфільтрації; оскільки додаткового вуглецю в ПВС найменша кількість, то у процесі інфільтрації структуроутворення буде протікати згідно реакції 3.2.

Явище зменшення розміру зерен B_4C узгоджується з даними роботи [30]: під час інфільтрації відбуваються два взаємо конкуруючі між собою процеси: розчинення та взаємодія зерен B_4C з розплавом Si , який споживає частинки B_4C та зменшує їхні розміри. Іншим процесом є осадження фази $B_{12}(C, Si, B)_3$, яке призводить до утворення укрупнених частинок B_4C та збільшення їхнього розміру. Оскільки, згідно даних РФА фаза $B_{12}(C, Si, B)_3$ не була виявлена в наших зразках, то цілком логічним висновком є те, що в нашому випадку відбувається лише процес розчинення зерен B_4C та зменшення їхнього розміру.

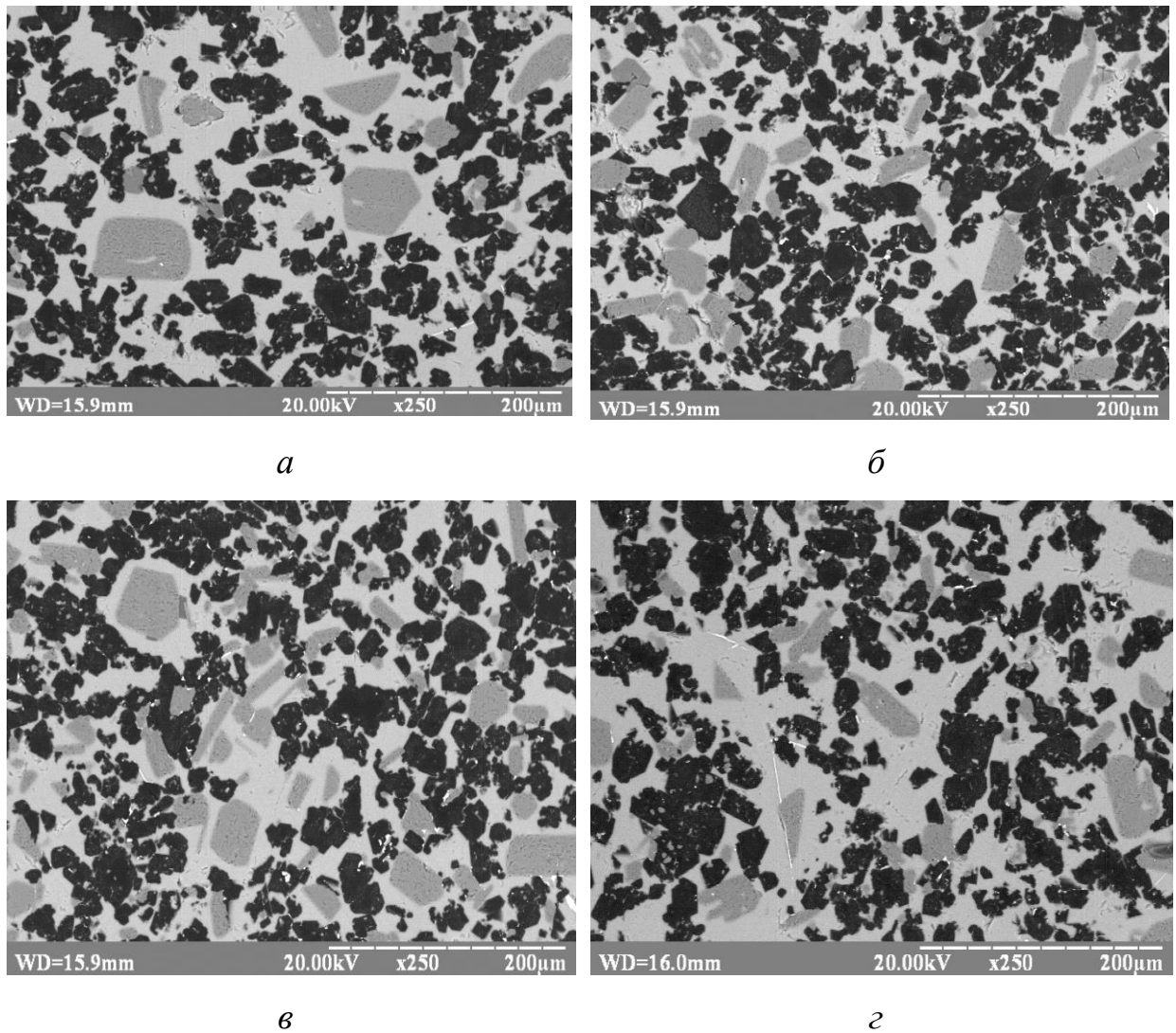
У той же час, у зразках Ероху100-400 (рис. 3.5) додаткового вуглецю спостерігалось найбільше. І тому, лише після повного споживання додаткового вуглецю за реакцією 3.1 починається формування структури за реакцією 3.2. Найбільша кількість додатковго вуглецю зумовлює наявність частини продовгуватих (пальцеподібних) зерен SiC , котрі не встигли трансформуватися в зерна багатогранної та неправильної форми згідно реакції 3.2.

У зразках SK100-400 форма зерен SiC , як і в випадку з зразками Ероху100-400, є продовгуватою та багатогранною, неправильною. Проте, кількість зерен продовгуватих зерен SiC є меншою ніж у випадку з зразками Ероху100-400. Це зумовлюється меншою кількістю додаткового вуглецю в вуглецевсімному пластифікаторі, і відповідно, меншою кількістю зерен SiC , що утворилися за реакцією 3.1 та не встигли змінити свою форму в ході реакції 3.2.



a – 100 МПа, *б* – 200 МПа, *в* – 300 МПа, *г* – 400 МПа

Рисунок 3.5 – Мікроструктура зразків Ероху100- Ероху400 отриманих при різному тиску пресування



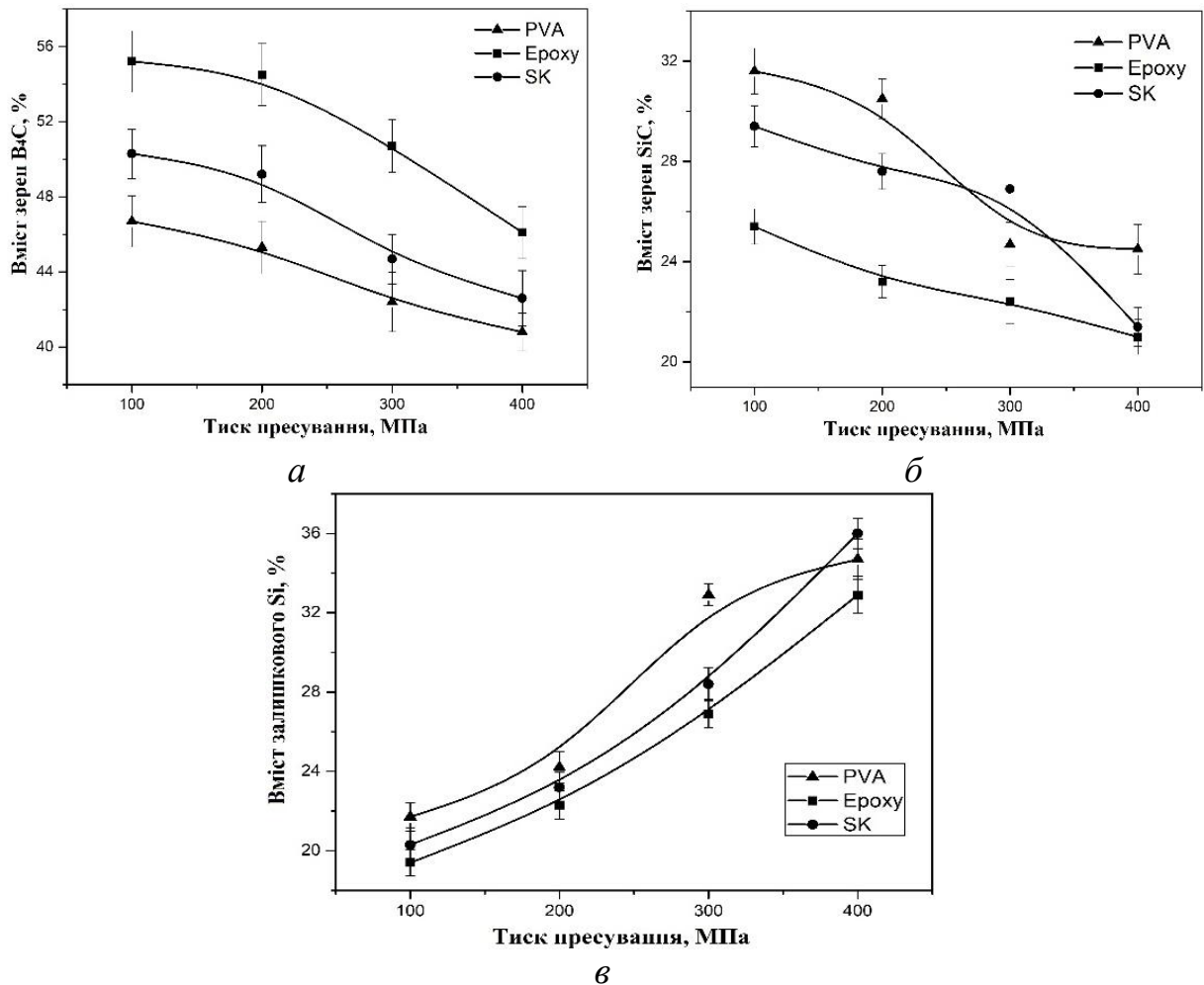
a – 100 МПа, *б* – 200 МПа, *в* – 300 МПа, *г* – 400 МПа

Рисунок 3.6 – Мікроструктура зразків SK100- SK400 отриманих при різному тиску пресування

Дослідження мікроструктури отриманих інфільтрованих зразків (рис. 3.7) у програмному забезпеченні “ImageLab” показало, що вихідна пористість зразків впливає на кількість утворених зерен B_4C та SiC .

Збільшення тиску пресування та одночасне зменшення вихідної пористості зразків спричинює різну поведінку зміни вмісту зерен B_4C , SiC та залишкового Si у діапазоні тисків 100 – 400 МПа (рис. 3.7).

Дані, наведені на рисунку 3.7 підтверджуються даними РФА. Зміна кількості фаз V_4C_3 , SiC та залишкового Si в залежності тиску пресування обговорювалася в попередньому підпункті 3.1



а – зерна V_4C_3 , *б* – зерна SiC , *в* – залишковий Si

Рисунок 3.7 – Залежність вмісту зерен V_4C_3 , SiC та залишкового Si від тиску пресування згідно аналізу мікроструктури

3.3 Вплив технологічних параметрів на механічні властивості інфільтрованої кераміки V_4C_3

Механічні властивості інфільтрованих композитів V_4C_3 залежать від структури та фазового складу кераміки на основі V_4C_3 , отриманої після просочування розплавом кремнію (табл. 3.1, рис. 3.8).

Зменшення твердості зі збільшенням тиску пресування пояснюється зменшенням кількості карбиду бору та карбиду кремнію з одночасним збільшенням вільного кремнію.

Застосування вуглецевмісних пластифікаторів в якості додаткового джерела вуглецю та просочення зразків з вихідною пористістю 35- 33 % (зразки Ероху100-400) дозволяє отримати значення мікротвердості зразків, які є вищими, ніж у роботах [28], [35], [42], [47], де авторами було застосовано попереднє спікання зразків за 2000 – 2100 °С, з наступним просоченням (рисунок 3.8)

Помітне збільшення твердості у зразках Ероху100-400 пояснюється утворенням більшої кількості зерен пальцепобідної та неправильної багатогранної форми фази α -SiC (рис 3 (б)) в порівнянні із зразками PVA100-400 та SK100-400 для яких твердість майже не змінюється.

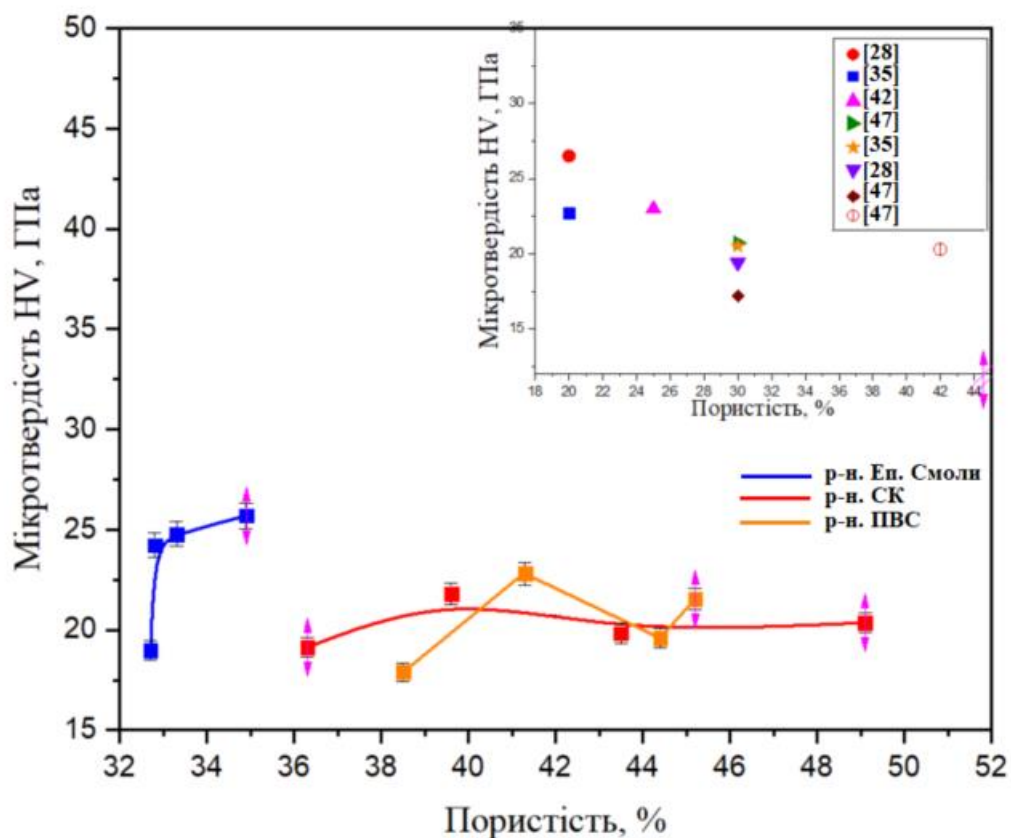


Рисунок 3.8 – Залежність мікротвердості інфільтрованої кераміки на основі B_4C від пористості

Висновки до розділу 3

Встановлено, вплив технологічних параметрів (тиску пресування та типу вуглецевмісного пластифікатора) на структуру, фазовий склад та механічні характеристики кераміки на основі карбіду бору, інфільтрованої розплавом кремнію:

– показано зміну фазового складу кераміки на основі B_4C , інфільтрованої розплавом кремнію від тиску пресування: зменшення вмісту фази B_4C (з 53 об. % по 46 об. %) та SiC (з 23 об. % по 18 об. %) із зменшенням вихідної пористості з 49 % і по 33 % за рахунок реакції додаткового вуглецю з розплавом кремнію з утворенням зерен SiC . Кількість залишкового Si збільшується (з 20 об. % по 34 об. %) із збільшенням тиску пресування;

– при застосуванні розчину епоксидної смоли в якості вуглецевмісного пластифікатора утворюється фаза $\alpha-SiC$ (5,5 – 8 об. %) за рахунок наявності найбільшої кількості вуглецю в вихідному вуглецевмісному пластифікаторі. Також кількість вуглецю в вихідному складі пластифікатора впливає на форму зерен SiC ;

– збільшення тиску пресування призводить до зменшення розмірів утворених вторинних зерен B_4C через розчинення та взаємодію вихідних частинок B_4C в розплаві кремнію. В той же час змінюється морфологія утворених зерен SiC (зміна форми зерен з продовгуватої до багатогранної, неправильної форми);

– застосування епоксидної смоли в якості пластифікатора дозволяє отримати вищі значення твердості композитів, ніж під час застосування попереднього спікання карбіду бору перед процесом інфільтрації. Тобто, таким чином спростити технологічний процес отримання виробів з карбіду бору методом інфільтрації.

4 ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ АРМУВАННЯ НА ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ, ФАЗОВОГО СКЛАДУ, МЕХАНІЧНІ, ЕЛЕКТРИЧНІ ТА ТЕПЛОВІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ КАРБІДУ БОРУ

Серед промислових матеріалів все частіше знаходять своє застосування виробу з карбіду бору. Це зумовлено поєднанням привабливих фізичних, механічних та хімічних характеристик карбіду бору, таких як: низька густина в поєднанні з високою твердістю, жорсткістю, хімічною стійкістю та високими механічними характеристиками [65]. Такий комплекс унікальних властивостей зумовив застосування матеріалів з карбіду бору в якості броньованих елементів, для екранування електронів, виготовлення зносостійких елементів та інструментальної обробки матеріалів [66], [67]. До недоліків застосування карбіду бору в промислових масштабах можна віднести високі температури спікання матеріалів з карбіду бору та низьку в'язкість руйнування отриманих деталей. Висока температури спікання зумовлена впершу чергу сильним ковалентним зв'язком у B_4C та низькою вакансійною дифузією при спіканні. Дослідниками було показано, що застосування звичайного спікання (без застосування додаткових тисків при спіканні) є допустимим для отримання виробів з B_4C [16], [17]. Проте, для підвищення щільності отриманих виробів та збільшення отриманих механічних характеристик, доцільно застосовувати спікання із одночасним прикладанням тиску при спіканні, таких як: гаряче пресування (ГП) [14], [15], [19] та іскро-плазмове спікання (ІПС) [19], [20]. Для покращення процесу спікання при застосуванні ГП та ІПС дослідниками використовувалися різноманітні допоміжні засоби спікання та ультрадрібні частинки B_4C [68]. Головною проблемою використання крупних частинок B_4C , які є значно дешевшими за дрібні частинки B_4C , є неможливість ефективного ущільнення при використанні класичних методів спікання порошкових матеріалів. З

метою усунення обмеження у використанні крупних порошків у якості вихідних частинок було створено реакційно-зв'язаний V_4C (РЗКБ) [69].

При виготовленні РЗКБ матеріалів відбувається процес інфільтрації розплаву кремнію за $1450 - 1600$ °C у зразки з V_4C , які мають пористий каркас [59]. Сам процес інфільтрації супроводжується проходженням реакцій між початковим V_4C та розплавом кремнію, в результаті чого утворюються фази вторинного V_4C , $V_{12}(C, Si, V)_3$ та β -SiC. З метою сприяння перебігу хімічних реакцій, які відбуваються під час інфільтрації, додається добавка вуглецю. В результаті інфільтрації в зразках виявляються фази $V_{12}(C, Si, V)_3$, β -SiC та певна частина вторинного V_4C та залишкових C і Si [38]. До головних переваг РЗКБ матеріалів над матеріалами, які отримані звичайним спіканням можна віднести можливість отримання великогабаритних виробів з складними формами та з мінімальною усадкою після спікання. Метод інфільтрації для отримання РЗКБ матеріалів є економічно та енергетично вигіднішим в порівнянні з ГП та ІПС методами. Проте, в той же час, вироби, отримані в результаті інфільтрації мають нижчу твердість ($13 - 27$ ГПа) і міцність на згин ($250 - 420$ ГПа) [6], [26], [30], [42] в порівнянні з спеченим V_4C [70]–[73].

На мікроструктуру, фазовий склад та механічні властивості РЗКБ композитів впливають багато факторів. Так, авторами робіт [6, 30, 38,] було встановлено, що контролювати властивості РЗКБ можна шляхом контролю співвідношення утворених фаз, яке в свою чергу, залежить від розміру частинок V_4C [26], [28], вмісту вуглецю та кремнію [46], [48], типу джерела вуглецю [38] та різними домішками [42], [45]. Автори роботи [48] з метою зменшення вмісту залишкового кремнію додали полікарбосілан до вихідних компонентів. В результаті, встановлено явище різкого зниження механічних властивостей через агломерацію (скупчення) залишкового Si, при вмісті полікарбосилану близько 5 мас. %. У роботі [46] авторами виявлено зменшення міцності на згин з збільшенням вмісту Si. Така поведінка значень міцності пояснюється з точки зору збільшення критичного розміру дефектів. Як висновок, встановлено, що необхідно зменшити вміст залишкового Si, який

залишається в зразках після інфільтрації, а це, в свою чергу, можливо шляхом додаванням вільного вуглецю до вихідних компонентів. У роботі [38] зазначено, що додавання вуглецю також впливає на зміну морфології зерен утвореної фази β -SiC з пластинчатої на багатокутної.

Застосування армування волокнами для підвищення властивостей композиційних матеріалів почали використовувати ще на початку 60-х років ХХ століття [56]. У роботах [53], [74] автори використали армування вуглецевими волокнами з метою підвищення міцнісних характеристик. Проте, як відомо, в літературі відсутні дані про застосування армування для РЗКБ матеріалів. В той же час, крім армуючого застосування, вуглецеві волокна виступають в якості додаткового джерела вуглецю. Внаслідок витягнутої форми вуглецевих волокон можливе утворення нових мікроструктур з корисними властивостями в результаті процесів під час інфільтрації.

4.1 Вплив армування на сплавоутворення та фазовий склад інфільтрованої кераміки на основі B_4C

В результаті інфільтрації пористих зразків B_4C розплавом кремнію було отримано серію зразків з різним вихідним вмістом вуглецевих волокон (0, 5, 10, 15 та 20 мас. %). Результати РФА інфільтрованих композитів наведено на рисунку 4.1 та в таблиці 4.1. Так, було встановлено, що отримані композити містять в своєму складі наступні фази: $B_{13}C_2$ (PDF 01-074-4876), Si (PDF 27-1402), та β -SiC (PDF 1011031). Дані фази є типовими для РЗКБ композитів, при цьому у отриманих зразках спостерігалися певні відмінності. Наприклад, фаза $B_{12}(B,C,Si)_3$ [38] була виявлена в зразках без вуглецевих волокон (зразок BC0) та з низьким вмістом C_v (зразок BC5). Тому, вищий вміст C_v не сприяє утворенню фази $B_{12}(B, C, Si)_3$ і у зразках BC10, BC15 та BC20 вміст цієї фази є нижчим за межу виявлення РФА. Опіраючись на результати робіт [75], [76] очікується, що процес аморфізації B_4C [77], [78], що виникає при ударному навантаженні, може бути сповільнений шляхом легування фази карбиду бору

кремнієм чи алюмінієм. Процес аморфізації різко знижує механічні динамічні властивості первинного карбиду бору, тому цілком логічним є уникання утворення політипу карбиду бору $B_{12}(C-C-C)$ [78]. Оскільки кристалічна структура карбиду бору розглядається як стик ікосаедрів $B_{11}C$ з'єднаних зв'язками, то зв'язки $C-C-C$ є найбільш сприятливими до аморфізації. Тому, модифікація таких зв'язків, яка відбувається в результаті заміни вуглецю на Si або Al , може вирішити проблему аморфізації карбиду бору, а утворені в результаті цього нові фази карбиду бору, такі як $B_{12}(B, C, Si)_3$ можуть знайти своє застосування в якості виготовлення елементів бронезахисту із карбиду бору.

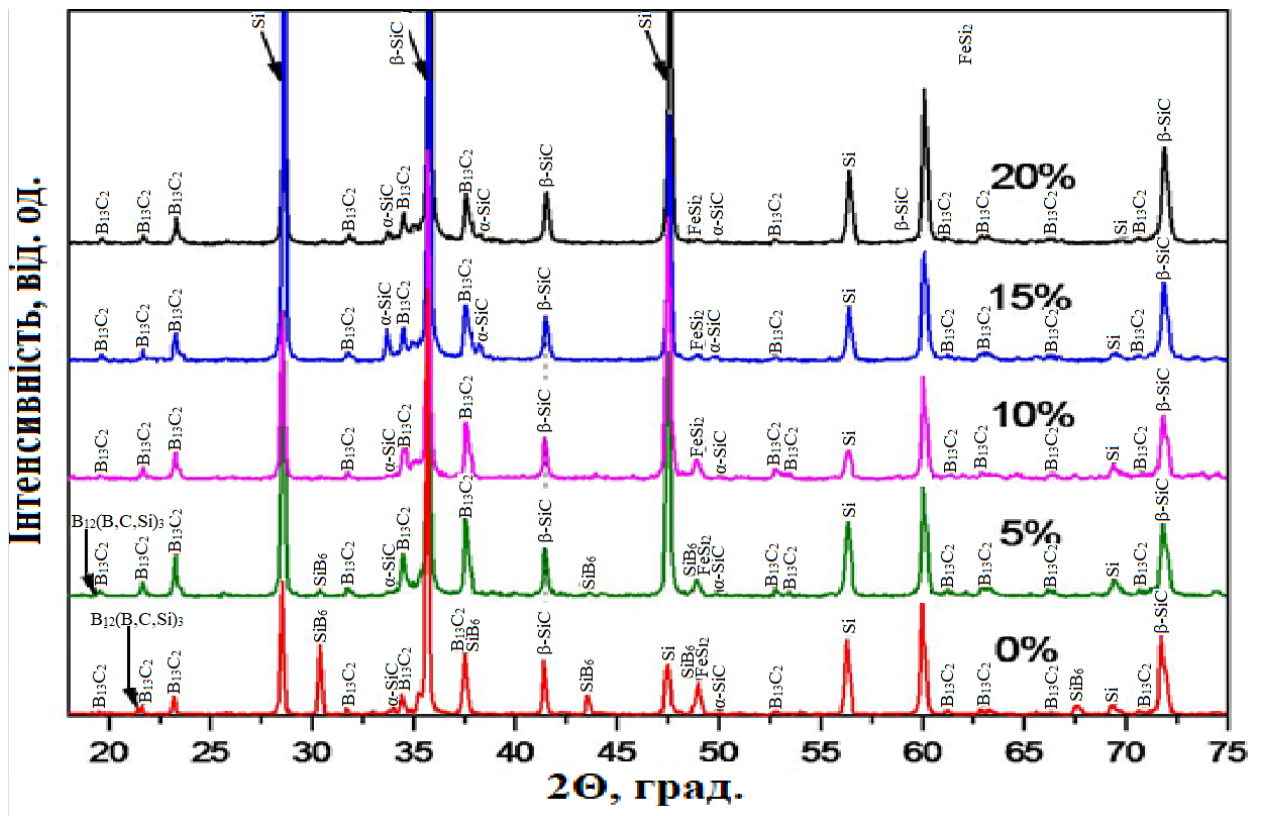
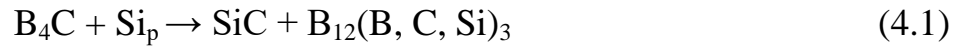


Рисунок 4.1 – Дифрактограма інфільтрованої армованої кераміки на основі V_4C з різним масовим вмістом вуглецевих волокон

В зв'язку з тим, що фаза $B_{12}(B, C, Si)_3$ утворюється з розчинення V_4C в розплаві Si_p відповідно до рівняння (4.1), кількість розплаву, ймовірно

зменшується з збільшенням вмісту C_B через споживання значної долі кремнію на утворення SiC.



Сам процес утворення фази $B_{12}(B,C,Si)_3$ є дифузійно-контрольованим процесом, і такі умови есперименту як час та температура процесу інфільтрації здійснюють великий вплив на протікання цього процесу. Температурно-часові умови експерименту, який проводився в даній роботі (1530 °C і витримка 15 хв) є несприятливими для утворення потрібної фази $B_{12}(B, C, Si)_3$ та її подальшого її зростання.

Таблиця 4.1 – Фазовий склад інфільтрованої армованої кераміки на основі B_4C

Зразок	Вміст вуглецевих волокон (мас.%)	Вміст фази, мас. %							Щільність, г/см ³	Міцність на згин, МПа
		$B_{12}(B,C,Si)_3$	$B_{13}C_2$	β -SiC	α -SiC	SiB_6	Si	FeSi ₂		
BC0	0	2	50	17	<1	8	21	<1	2.62	355±19
BC5	5	1,5	48,5	27	<1	3	18	<1	2.70	443±21
BC10	10	-	47	32	2	-	17	2	2.72	510±27
BC15	15	-	45	32	6	-	15	2	2.74	337±18
BC20	20	-	45	35	4	-	15	1	2.74	352±15

Слід зазначити, що іншою другорядною фазою, яка була виявлена в результаті рентгенофазового аналізу (рис. 4.1, таблиця 4.1) у зразках BC0 та BC5 з з порівняно низьким вмістом вуглецю C_B є SiB_6 (PDF 01-072-1994). Ця фаза утворюється відповідно до реакції (4.2):



Також є можливою реакція між SiB_6 та вуглецем (4.3), яка призводить до утворення карбіду бору та карбіду кремнію:



Як вже зазначалося вище, фаза SiB_6 не відноситься до фаз, які часто виявляють в РЗКБ композитах. Відсутність даної фази в багатьох роботах [30], [38], [59] можна пояснити більшою тривалістю процесу інфільтрації (> 30 хв) ніж у нашому експерименті (15 хв), тому реакція (4.3) має достатньо часу для розпаду після утворення SiB_6 згідно реакції (4.2): наявність вільного вуглецю гальмує реакцію (4.3) та утворення SiB_6 .

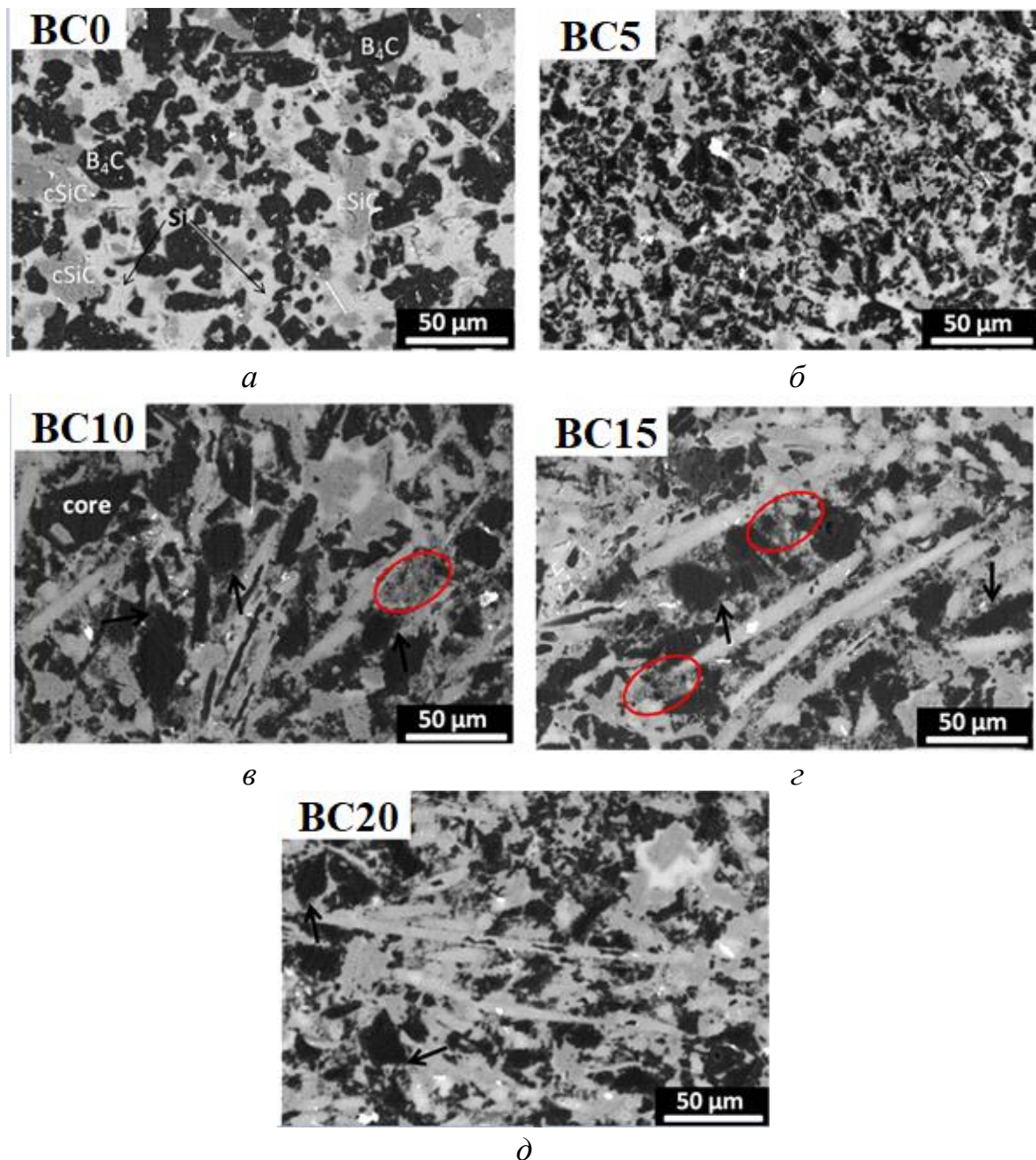
В той же час спостерігається збільшення вмісту фази $\beta\text{-SiC}$ (PDF 1011031, з 17 мас. % у зразку BC0 до 35 мас. % у зразку BC20, таблиця 4.1) з збільшенням вмісту вуглецю C_v . Наявність високотемпературної фази $\alpha\text{-SiC}$ (PDF 9008875) свідчить про нерівноважність фазового складу, що формується під час короткочасного просочування. Встановлено, що масова частка цієї фази збільшується від 1 мас. % до 6 мас. % і добре корелює із збільшенням вмісту C_v , так як і для $\beta\text{-SiC}$. Відповідно до діаграми стабільності (в координатах температура – тиск) модифікацій SiC [79], фаза $\alpha\text{-SiC}$ є стабільною при температурах вище 1560 °C при 10 кПа. В нашому дослідженні ця фаза була виявлена після інфільтрації при 1530 °C у вакуумі 5 Па. Як один з можливих варіантів утворення цієї фази є екзотермічна реакція, яка протікає в вакуумі між кремнієм і вуглецем, та, в свою чергу, призводить до локального збільшення температури в об'ємі пресовки, що просочується розплавом кремнію. Іншим варіантом присутності фази $\alpha\text{-SiC}$ можуть виступати домішки, які наявні в сировинних матеріалах і природа α - та $\beta\text{-SiC}$ фаз може сприяти зростанню фази $\alpha\text{-SiC}$ замість зазвичай більш стабільної фази $\beta\text{-SiC}$. Дослідження, проведені в роботах [79] – [81] стосуються цієї ідеї і тому це питання потребує подальшого дослідження.

Також в зразках було виявлено незначний вміст (< 2 мас. %) фази FeSi_2 (PDF 01-073-1843) через забруднення вихідних порошків B_4C залізом.

4.2 Вплив армування на структуроутворення інфільтрованої кераміки на основі B_4C

Кераміка на основі карбіду бору, отримана в результаті інфільтрації розплавом кремнію, була високощільною (рис. 4.2.). Як показують дослідження мікроструктури, пори пресовок, сформованих із порошкової суміші карбіду бору та вуглецевих волокон, після інфільтрації заповнюються розплавом кремнію. Пори, які були присутні в зразках, після інфільтрації були заповнені розплавом кремнію. Окрім того, зменшенню пористості вихідної пресовки після інфільтрації сприяє утворення вторинних фаз, особливо SiC . Слід зазначити, що процес утворення карбіду кремнію супроводжується об'ємним розширенням, яке становить близько 3 об. %.

Мікроструктура інфільтрованих пресовок є складною: вона складається з зерен B_4C та SiC , розташованих в матриці Si . Під час СЕМ досліджень мікроструктури інфільтрованих пресовок у режимі зворотнього розсіювання, отримані фази ідентифікувалися за відтінками сірого кольору та локальним хімічним аналізом. Темні фази відповідають вмісту легших елементів, таким B та вуглець. В той же час, світло сірим або сірим областям відповідають фази SiC та Si . Найяскравіші ділянки, виявлені при дослідженні мікроструктури відповідають найважчим фазам, таким як FeSi_2 . Слід зазначити, що фаза SiB_6 не була виявлена на мікроструктурі. Впершу чергу це пояснюється малою кількістю цієї фази та низьким контрастом, в порівнянні з фазою B_4C . Зерна карбіду бору мають широкий розподіл за розмірами і характеризуються неправильною формою з хвилястими і прямими краями. Наявність в мікроструктурі дрібних зерен B_4C зумовлена розчиненням крупних, великих зерен B_4C в процесі інфільтрації (позначені областями з червоними колами на рис. 4.2, в, г).



$a - 0 \text{ мас. \% } C_{\text{в}}, b - 5 \text{ мас. \% } C_{\text{в}}, c - 10 \text{ мас. \% } C_{\text{в}},$
 $d - 15 \text{ мас. \% } C_{\text{в}}, e - 20 \text{ мас. \% } C_{\text{в}}$

Рисунок 4.2 – СЕМ зображення, отримане у режимі відбитих електронів, інфільтрованої кераміки на основі B_4C з різним вуглецевих волокон ($C_{\text{в}}$)

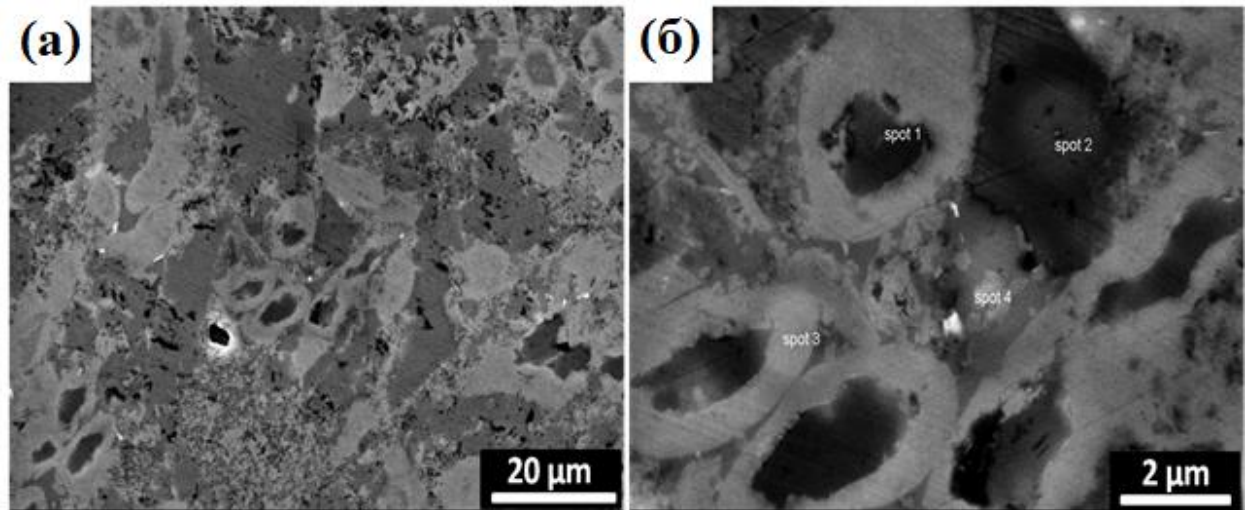
Суміш зерен карбиду кремнію SiC та непрореагованого Si заповнює області між зернами B_4C . Цікавим фактом є те, що структура «ядро-оболонка», яка притаманна для РЗКБ просочених композитів, де ядро

складається з зерен V_4C і оболонка з $V_{12}(B,C,Si)_3$, не була виявлена в інфільтрованих пресовках (рис. 4.2). Відсутність структури такого типу узгоджується з даними РФА: вміст фази $V_{12}(B, C, Si)_3$ є низьким у інфільтрованих зразках, і цей факт узгоджується з нашими гіпотезами щодо хімічної взаємодії та кінетики процесів інфільтрації композитів V_4C -Si армованих вуглецевими волокнами. Результатом відсутності структури «ядро-оболонка» є те, що вуглець з зерен V_4C , в зв'язку з короткочасністю контакту з розплавом кремнію під час просочування, не бере участь у реакціях з Si та іншими елементами і в механізмі розчинення – осадження на поверхні зерен V_4C , як це описано у роботі [38], тому цей факт є малоактуальним.

Під час дослідження мікроструктури було відмічено, що розмір та морфологія зерен V_4C в інфільтрованих зразках аналогічні розміру та формі вихідних порошків V_4C . Таким чином можна зробити висновок, що явища небажаного огрубіння частинок V_4C за рахунок коаліценсії в процесі інфільтрації, про яке повідомлялося в [39], вдається уникнути, знову ж таки завдяки короткочасності процесу. .

Посилаючись на низьку реакційну здатність V_4C у інфільтрованих зразках, можна зробити висновок про переважний вплив вільного вуглецю, вуглецевих волокон та органічної добавки із пористих зразків V_4C . Цей вплив впершу чергу проявляється на розмірі та морфології SiC. Згідно даних досліджень [25], [38], [82], зростання SiC в типовому РЗКБ реалізується наступним чином: початкове розчинення вуглецю в розплаві кремнію, гетерогенне зародження, ріст, агрегація частинок SiC на поверхні вуглецю з подальшою твердотільною дифузією, оскільки товщина шару SiC перевищує кілька мікрометрів. В результаті цих послідовних процесів відбувається формування частинок SiC з пластинчатою і багатокутною формою в залежності від вмісту та джерела вуглецю. Оскільки процес зростання частинок SiC регулюється наявною кількістю вуглецю, спостерігається взаємна конкуренція між процесами зростання частинок SiC та процесом утворення фази $V_{12}(B, C, Si)_3$. Певною мірою такий механізм для частинок SiC

можна застосувати для зразків BC0 та BC5: без додавання C_B та з низькою кількістю доданих C_B . В той же час, у зразках з більшою кількістю C_B виникає інша схема розвитку, що призводить до утворення конкретної мікроструктури. У таких зразках спостерігається нова структура «ядро-оболонка» (рис. 4.3), яка передбачає у своєму складі наявність вуглецевих волокон C_B .



a

б

Рисунок 4.3 – СЕМ зображення, отримане у режимі відбитих електронів (при різних збільшеннях), полірованого інфільтрованого зразка BC20

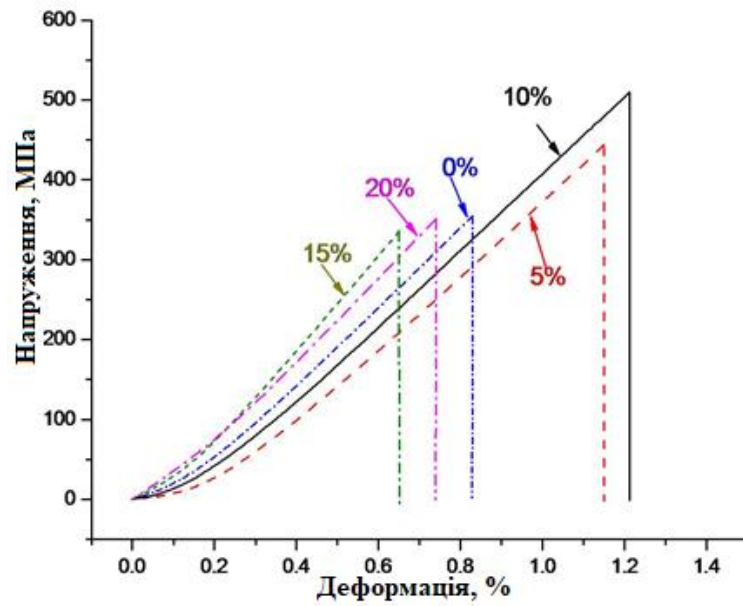
Згідно аналізу мікроструктури (рис. 4.3) можна зробити висновок, що в результаті часткової взаємодії вуглецевих волокон із Si утворюється оболонка, яка оточує ядро з вуглецю. В деяких випадках відбувається повна реакція ядра з вуглецем, в результаті чого відбувається повне перетворення ядра в SiC. Волокна SiC/C оточені Si. Слід зазначити, що в кінцевому випадку довжина та діаметр утворених композиційних волокон становлять 50 – 250 мкм та 7 – 8 мкм, з чого можна зробити висновок, що в результаті інфільтрації вихідний розмір вуглецевих волокон зберігається. Явище зберігання розмірів на утворення на поверхні розподілу волокно – розплав прошарку Si із карбиду кремнію, шляхом часткового розчинення волокон та порушення їх

неправильної форми та наступного блокування поверхні волокон від контакту з розплавом, що в свою чергу, дозволяє зберегти їх цілісність під час інфільтрації.

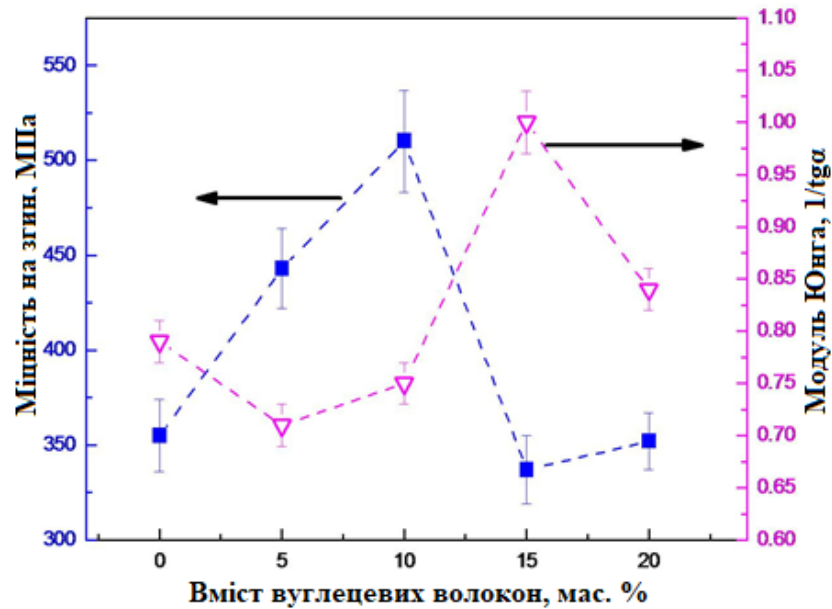
4.3 Вплив армування на механічні, електричні та теплові властивості інфільтрованої кераміки на основі В₄С. Фрактографічний аналіз інфільтрованої кераміки

Під час дослідження механічних характеристик інфільтрованих зразків методом трьохточкового згину було виявлено, що зі збільшенням вмісту волокон від 0 до 10 мас. % спостерігається збільшення міцності композитів з 350 до 530 МПа. Такий характер збільшення міцності пояснюється армуючою роллю композитних волокон, які, в свою чергу, сприяють збільшенню значень енергії, яка потрібна для руйнування матеріалів.

При наступному збільшенні вмісту вуглецевих волокон C_v у зразках вище 10 мас. % спостерігається значне зменшення значень міцності до рівня значення, відповідного інфільтрованого зразка, який не армований волокнами (BC0). Слід зазначити, що збільшення вмісту волокон до 15 мас. % або до 20 мас. % призводить до агломерації волокон у пучки. Це явище підтверджується результатами мікроструктурного аналізу (рис. 4.2 та 4.3). Агломерація волокон у пучки, в свою чергу призводить до зменшення питомої реакційної поверхні між C_v та розплавом кремнію, в результаті чого відбувається збільшення неактивної поверхні контакту між волокнами. Тобто, враховуючи вищезазначену інформацію, можна зробити висновок, що волокно може бути легко витягнуте з пучків за рахунок роз'єднання, яке виникає на поверхні поділу волокна-волокна, поганого контакту та через відсутність зв'язку з матрицею на основі Si. І в результаті цього буде спостерігатися зменшення значень міцності на згин при вмісті волокон 15 та 20 мас. % (рис. 4.4, а, б).



а



б

а – крива "напруження – деформація" інфільтрованої кераміки з різним вмістом C_v ; б – залежність значення міцності на згин та модуля Юнга від вмісту C_v

Рисунок 4.4 – Механічні характеристики армованої інфільтрованої кераміки на основі V_4C

З метою розрахунку мінімального вмісту вуглецевих волокон (V_{\min}), необхідного для досягнення ефективного зміцнення композиту,

використовувалися дані методу, який описаний в дослідженнях [83], [84]. Головна ідея цих досліджень полягала в тому, що при вмісту волокна $V_B < V_{\text{мін}}$ під час руйнування волокна не відбувається одночасне руйнування всього композиту.

Така поведінка композиту під час руйнування пояснювалася тим, що частина матриці, яка залишається цілою та непошкодженою, здатна витримати більші напруження, ніж загальна кількість розірваних волокон, тоді як більш високе навантаження призводить до руйнування волокон на більш дрібні шматки. Такий тип руйнування був названий дослідниками, як «множинний». В той же час, при вмісту волокна $V_B > V_{\text{мін}}$, у матеріалі відбувається одне катастрофічне руйнування, яке поширюється в одній площині руйнування [84]. Тому, під час оцінки мінімального вмісту волокон $V_{\text{мін}}$ [83] було прийнято наступний склад інфільтрованих зразків: композитні волокна (SiC - C_B) та композитна матриця (B₄C-SiC-Si) (табл. 4.2).

Таблиця 4.2 – Вихідні дані для теоретичної оцінки вмісту вуглецевих волокон для складу BC10

Компонент	Фаза	Міцність на розрив при КТ [МПа]	Об'ємна щільність, [г/см ³]	Вміст [об. %]	Об'ємна щільність композиту, [г/см ³]	Міцність на розрив при КТ [МПа]	$V_{\text{мін}}$ [об. %] [61]	$W_{\text{мін}}$ [мас. %] [61]
Волокно у інфільтрованому зразку	C _B	4134*	1.78*	33	Волокно $\rho_e = 2.51 - 2.53$ [61]	Волокно $\sigma_e = 1525 - 2453$ [61]	12.9-23.2	13-22.7
	SiC	240-1625 [41]	3.16-3.21 [41]	67				
Матриця у інфільтрованому зразку	B ₄ C	261-569 [5, 41]	2.3-2.5 [7, 41]	55	Матриця $\rho_m = 2.47 - 2.6$ [61]	Матриця $\sigma_m = 226 - 720$ [61]		
	SiC	240-1625 [41]	4.36-4.84 [41]	25				
	Si	113 [42]	2.33 [42]	20				

* значення відповідає Сертифікату відповідності вуглецевих волокон, наданого постачальником

f = волокно перед інфільтрацією

f = волокно у зразку після інфільтрації; M = матриця у зразку після інфільтрації; КТ = кімнатна температура

Оцінка вмісту кожного компонента у об.% (табл. 4.2), який входить до складу композитного волокна SiC – C та композитної матриці $B_4C-SiC-Si$ здійснювалася на основі мікроструктурного аналізу інфільтрованої кераміки, здійсненого в режимі відбитих електронів та на основі даних, наведених в таблиці 4.1, які були переведені у об.%. Зразком, який був вибраний для аналізу був зразок BC10 (табл. 4.1). Результати розрахунів об'ємної щільності композитного волокна та композитної матриці (табл. 4.2), вмісту (% об.) SiC, який відноситься до композитних волокон, значень міцності на розрив для композитного волокна (табл. 4.2) та композитної матриці наведені в роботі [62]. На основі отриманих значень, використовуючи спосіб описаний у [83], було розраховано значення мінімального вмісту волокон V_{min} та W_{min} .

Щільності волокна та матриці (табл. 4.2) були обчислені за формулами, наведеними в [62]. Слід зазначити, що при розрахунку вважалося, що матриця вже зруйнувалась при розриві волокон (тобто, $\sigma_{MB} = 0$ Па).

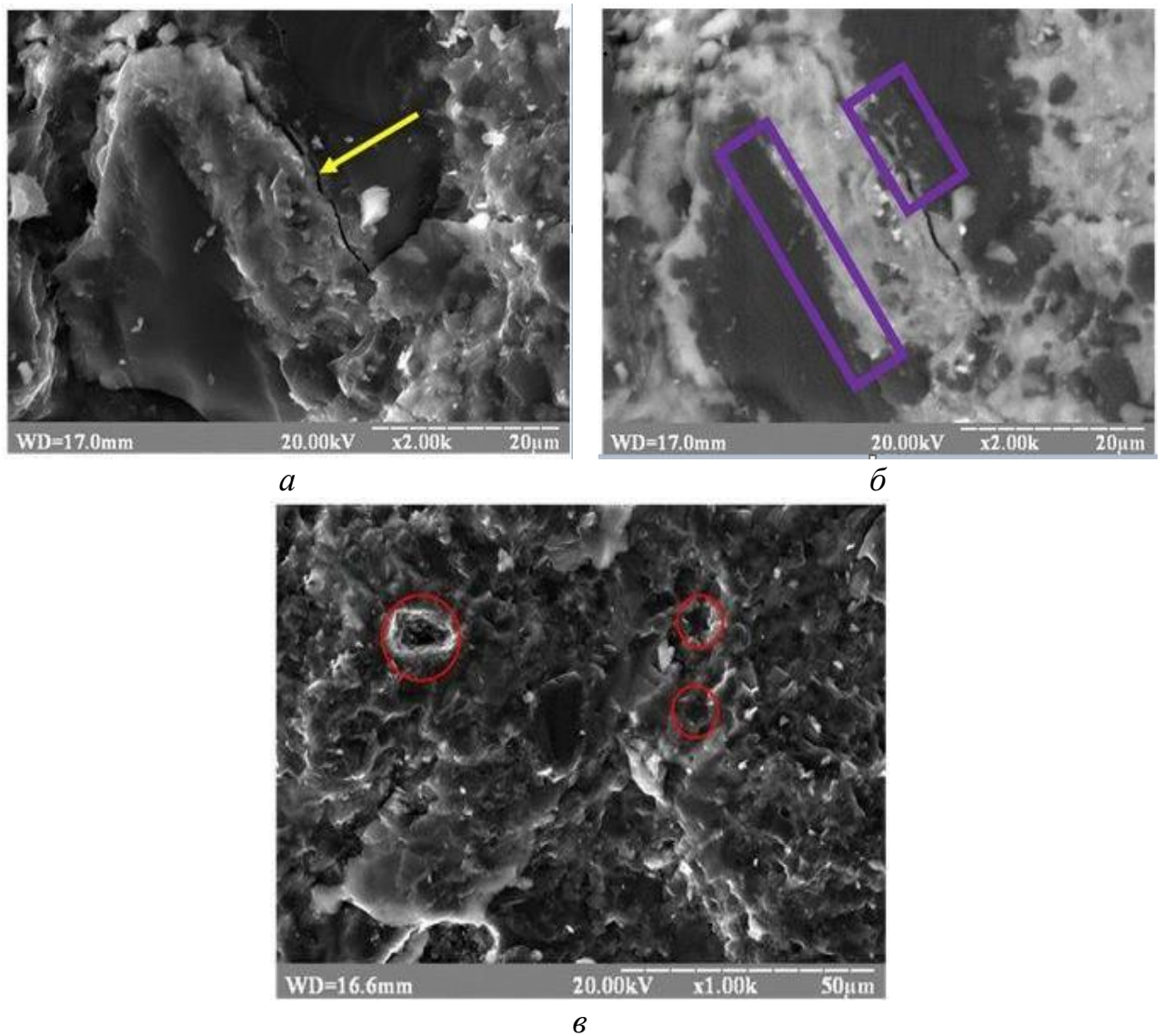
В результаті розрахунків було отримано значення $W_{min} = 13-22,7$ мас. %. При цьому отримана нижня межа розрахункових значень (13 мас. %) порівняно добре відповідає експериментальному значенню 10 мас. %, при якому і було отримано максимальне значення міцності на згин інфільтрованої кераміки. Тобто, ефективне зміцнення інфільтрованого композиту може бути досягнуто переважно за рахунок армування вуглецевим волокном. Незважаючи на порівняно хорошу кореляцію між розрахунковими та експериментальними даними, варто зазначити, що при збільшенні кількості вуглецевих волокон кількість SiC збільшується, кількість Si є меншою, а кількість інших вторинних фаз змінюється. Тому представлений сценарій потребує ретельної оцінки та інші ефекти, що впливають на зміну фаз, також можуть сприяти механічним характеристикам композиційних зразків.

Поведінка залежності теоретичного значення модуля Юнга від величини C_b має нелінійний характер (рис. 4.4, б). Так, для зразків BC5 та BC10 було отримано менші значення, ніж для зразка BC0, тоді як при більш високих концентраціях C_b модуль значно вище. Якщо розглядати лише композиційну

матрицю, то збільшення кількості та з одночасним зменшенням кількості Si, при постійній незмінній кількості V_4C , для більшої вмісту C_v очікується збільшення модуля пружності, оскільки модуль для Si нижче 190 ГПа [85] і для SiC вище 200 ГПа [86]. Значення модуля пружності вуглецевих волокон не є сталим значенням і залежить від багатьох чинників: типу вуглецевих волокон, методу отримання і т.д. Так, у роботі [87] зазначається, що модуль пружності вуглецевих волокон в залежності від типу волокон становить 200 – 600 ГПа. Згідно інформації, наданої виробником, модуль пружності вуглецевих волокон НТА 40 становить 238 ГПа.

З метою детального та поглибленого розуміння механічних властивостей армованої інфільтрованої кераміки був проведений фрактографічний аналіз (рис. 4.5). Цікавою особливістю є те, що області, які позначені червоними колами на рис. 4.5в для зразка BC5, демонструють міжгранулярний механізм витягування композитних волокон з матриці. Аналогічний механізм спостерігався і для зразка BC10. Це дозволяє зробити припущення про меншу міцність на зсув на межі волокно – матриця, ніж значення міцності на розрив волокна. Основним механізмом розриву був внутрішньозеренний механізм, специфічний для крихких матеріалів, проте, механізм витягування сприяє злому тріщин і прогину, що призводить, в свою чергу, до зміцнення матеріалу [88]–[90]. В той же час, для зразків BC15 та BC20 (рис. 4.5, а) не спостерігався міжгранулярний механізм витягування волокон. Для цих зразків було виявлене часте поширення тріщини по межі між композитними волокнами та Si або SiC: від матриці без значного відхилення чи з'єднання (рис. 4.5, а, просуваючись за тріщиною, зазначеною стрілкою). Довгі і прямі тріщини зменшують напругу руйнування і напруження з можливим збільшенням модуля Юнга.

Інший зміцнюючий внесок могли б отримати дисперговані дрібні частинки (прямокутники на рис. 4.5, б), розташовані в інтерфазах Si-SiC: ці частинки можуть сприяти відхиленню тріщин, хоча для зразка BC20 цього не спостерігалось.



a, б – зразок BC20, досліджений у режимах відбитих електронів та COMBO,
в – зразок BC5 у режимі вторинних електронів.

Рисунок 4.5 – СЕМ зображення поверхні руйнування армованих інфільтрованих зразків.

Кола (рис. 4.5, *в*) вказують на витягування волокон, стрілка (рис. 4.5, *a*) показує пряму довгу тріщину, розвинену на межі між композитними волокнами та матрицею, а в прямокутниках (рис. 4.5 *б*) показані дрібні частинки.

Зміна пружних характеристик (модуля Юнга) інфільтрованої кераміки на основі В₄С від вмісту вуглецевих волокон зображена на рисунку 4.6. Так, із

збільшенням вмісту вуглецевих волокон від 0 % до 20 мас. % спостерігається збільшення значення модуля пружності від 308 ГПа до 380 ГПа. Така поведінка значень модуля пружності пов'язана в першу чергу зі зменшенням вмісту залишкового кремнію, який, в свою чергу, зменшується з збільшенням вмісту вуглецевих волокон (табл. 4.1). Як зазначено в роботі [40] високі значень модуля пружності в кераміці на основі B_4C , інфільтрованої розплавом кремнію, пов'язані із збільшенням вмісту керамічних фаз в композитах.

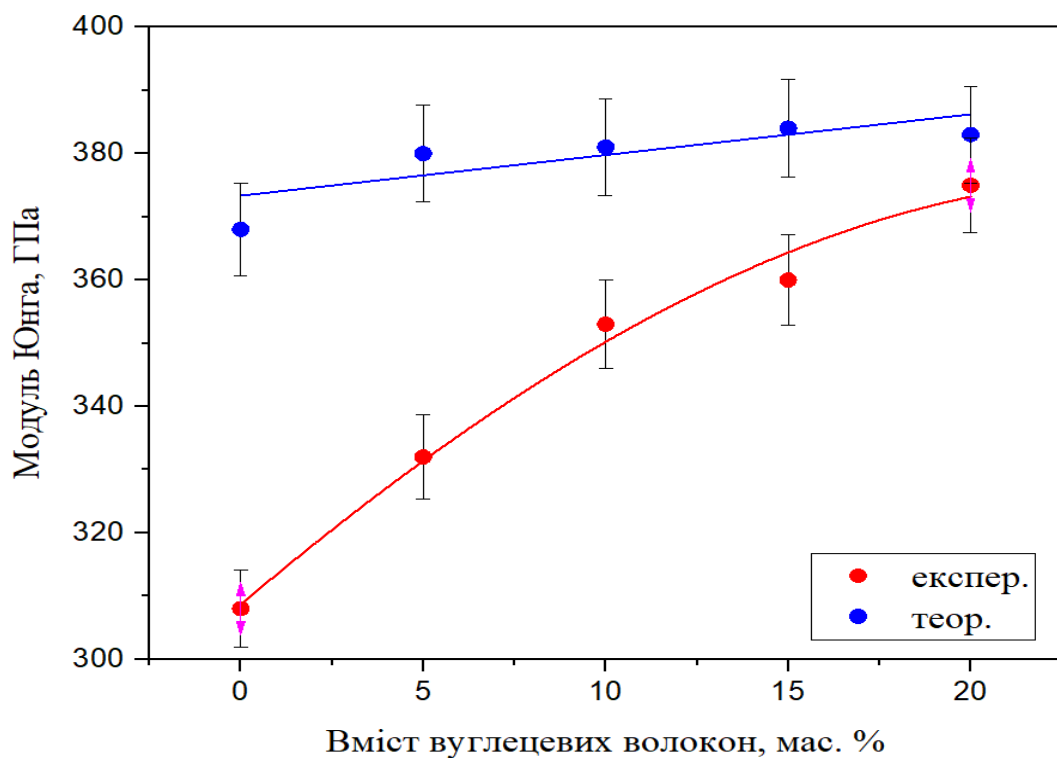


Рисунок 4.6 – Вплив вмісту вуглецевих волокон на модуль пружності інфільтрованої кераміки на основі B_4C

Отримані експериментальні значення добре узгоджуються з даними роботи [59], де модуль пружності кераміки на основі B_4C становив 360 ± 10 ГПа при вмісту залишкового кремнію 15 – 20 %. Проте, слід зазначити, що в роботі [59] разом з використанням додаткового джерела вуглецю застосовувалося попереднє спікання зразків при $T = 1900$ °C з витримкою 30 хв, з метою отримання міцного каркасу з зерен карбиду бору. В зразках з вуглецевими волокнами на значення модуля впливає наявність у структурі отриманої

кераміки композитних волокон «ядро (C)-оболонка (SiC)», які підвищують пружні характеристики інфільтрованих зразків за рахунок високих вихідних значень модуля пружності вуглецевих волокон.

Також, із збільшенням концентрації вуглецевих волокон спостерігається наближення отриманих експериментальних даних до розрахованих теоретичних значень модуля пружності композиту.

Під час дослідження електричних властивостей інфільтрованої кераміки було встановлено, із збільшенням вмісту вуглецевих волокон з 0 до 20 мас. % електропровідність зразків збільшується з $4,2 \times 10^3$ до $8,5 \times 10^3 ((\text{Ом} \times \text{м}))^{-1}$ (рис. 4.7).

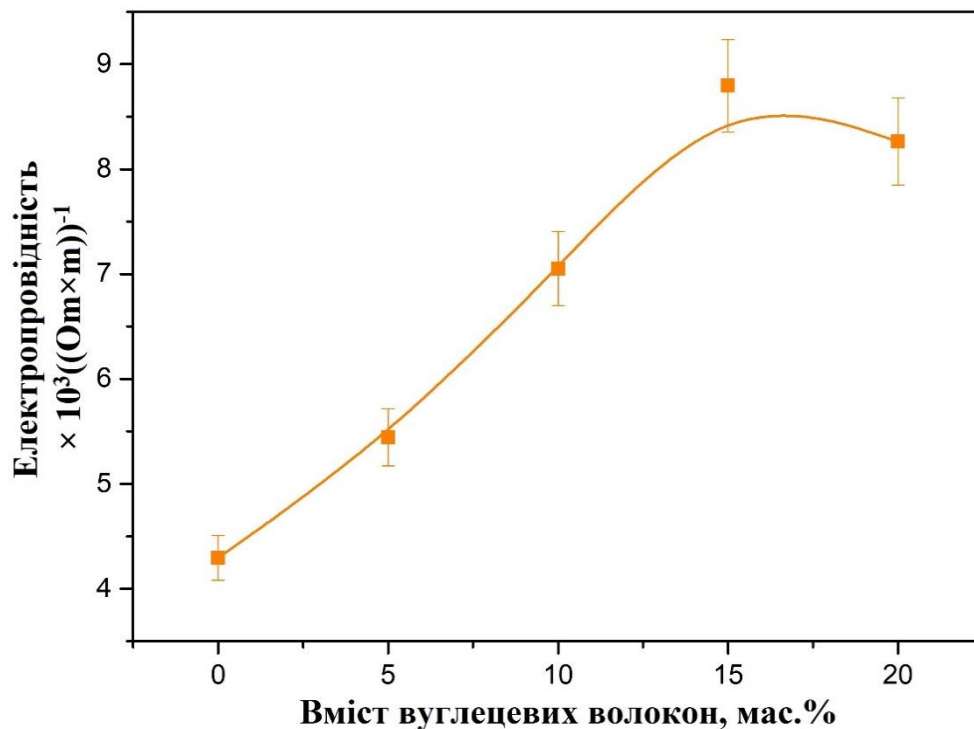


Рисунок 4.7 – Вплив вмісту вуглецевих волокон на електропровідність інфільтрованої кераміки на основі V_4C

Згідно інформації, зазначеній в роботі [87] однією з характеристик вуглецевих волокон є зменшення електричного опору в матеріалах, і відповідне збільшення електричної провідності матеріалу. Відповідно, утворення композитних волокон «ядро (C)-оболонка (SiC)» в процесі

інфільтрації, призводить до збільшення електропровідності зразків. В той же час, на значення електропровідності композиційного матеріалу впливають електропровідності його фазових складових.

Отримані експериментальні значення електропровідності армованої кераміки на основі V_4C є на порядок вищими за значення електропровідності, отримані в останніх дослідженнях V_4C [91].

Температурні залежності відносного видовження інфільтрованої кераміки на основі V_4C наведені на рисунку 4.8.

Як видно з отриманих залежностей, для всіх зразків спостерігається монотонне збільшення коефіцієнту термічного розширення в інтервалі від $25\text{ }^\circ\text{C}$ до $1350\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 4.9). Під час оцінки отриманих експериментальних значень КТР потрібно враховувати поведінку КРТ фазових складових інфільтрованих зразків (табл 4.3).

Таблиця 4.3 – КТР фазових складових інфільтрованої кераміки

Матеріал	КТР	Температура, $^\circ$	Джерело
V_4C	$4,3 \times 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$	$20\text{ }^\circ\text{C}$	[67]
	$5,73 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$	300-1970 K	[66]
	$5,25 - 7 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$	$50 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$	[91]
SiC	(α -SiC) $5,14 \times 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$	$20\text{ }^\circ\text{C}$	[67]
	(β -SiC) $3,8 \times 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$	$20\text{ }^\circ\text{C}$	
	$4,2 - 4,8 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$	$50 - 700\text{ }^\circ\text{C}$	[92]
Si	$2,6 \times 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$	$20\text{ }^\circ\text{C}$	[67]
	$(2,57 - 4,33) \times 10^{-6} \text{ 1/K}$	293-1000 K	[93]
C_B (вуглецеві волокна)	$(-1) - 2 \times 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$	-	[87]

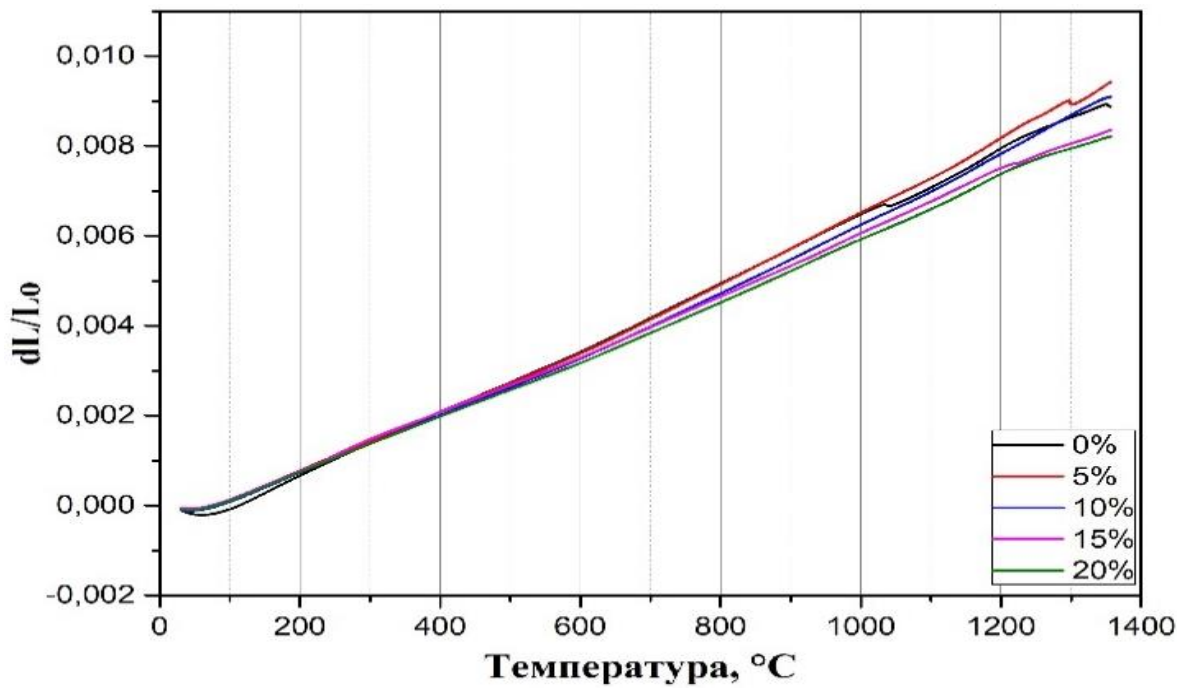


Рисунок 4.8 – Температурні залежності відносного видовження інфільтрованої кераміки на основі V_4C

Температурна залежність КТР інфільтрованих зразків наведена на рис. 4.9.

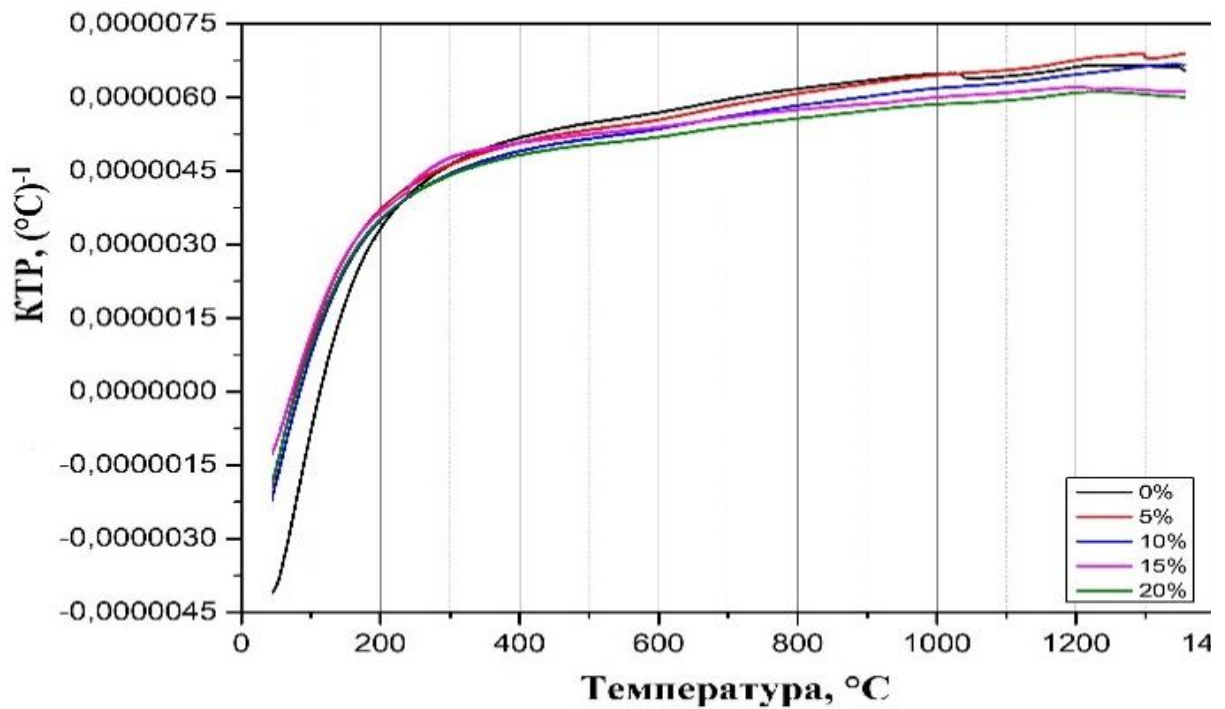


Рисунок 4.9 – Залежність зміни КТР інфільтрованих зразків від температури

Збільшення значення КТР з $6 \times 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ до $8 \times 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$, яке спостерігається для всіх інфільтрованих зразків, із збільшенням температури, узгоджується з останніми дослідженнями КТР $\text{В}_4\text{С}$ [91], де авторами показано збільшення КТР $\text{В}_4\text{С}$ з $5.2 \times 10^{-6} \text{ 1/К}$ до $7 \times 10^{-6} \text{ 1/К}$ при збільшенні температури від $50 \text{ }^\circ\text{C}$ до $1050 \text{ }^\circ\text{C}$.

В той же час, для серії інфільтрованих зразків спостерігається зменшення значення КТР з $7.25 \times 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ до $6.5 \times 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ із збільшенням вмісту вуглецевих волокон (рис. 4.10).

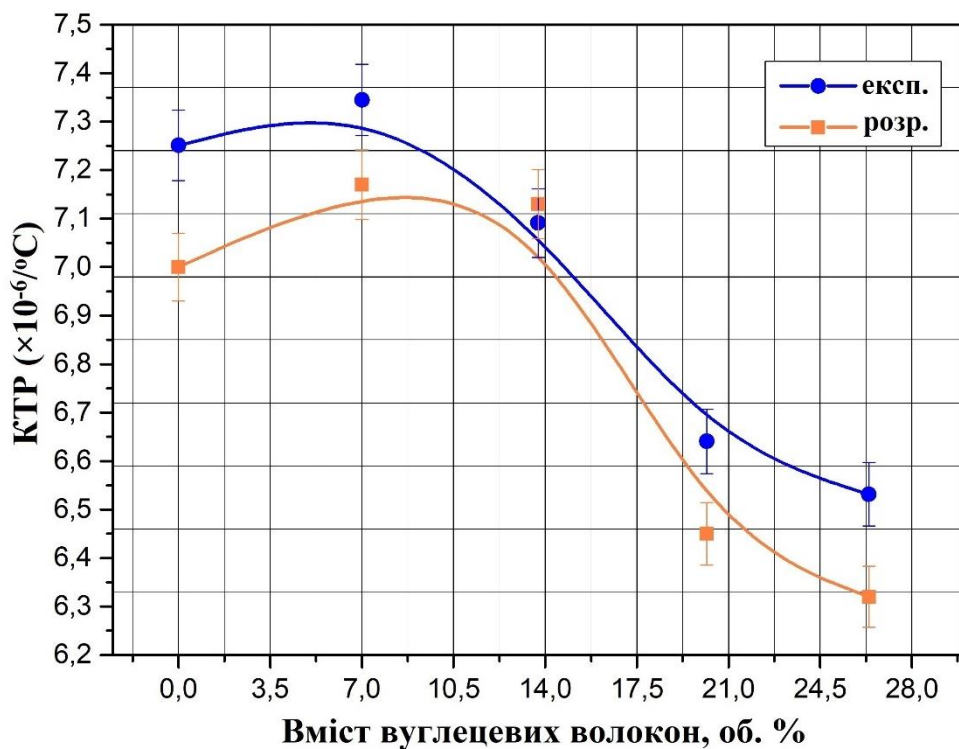


Рисунок 4.10 – Зміна КТР ($T=25 - 1350 \text{ }^\circ\text{C}$) інфільтрованої кераміки на основі карбіду бору від вмісту вуглецевих волокон

В процесі охолодження від температури інфільтрації відбувається формування напружень розтягування в матричній фазі із карбіду бора та на границі розподілу «вуглецеве волокно-карбід кремнію». Чим більша концентрація вуглецевих волокон, тим в більшому об'ємі фази із карбіду бора та карбіду кремнію формуються напруження розтягування, що призводить до зменшення міцності композиту в цілому.

Значення внутрішніх напружень (рис.4.11 та рис. 4.12), які виникли в керамічних зразках в процесі інфільтрації розраховувалися згідно формули:

$$\sigma = E \times \varepsilon, \quad (4.4)$$

де, σ – величина напружень

E – модуль Юнга складових керамічних зразків: карбід бора (468 ГПа [91])

та вуглецеві волокна (238 ГПа [94]);

ε – відносна деформація.

$$\varepsilon = \frac{\Delta l - l_0}{l_0} \quad (4.5)$$

де, Δl – зміна геометричних розмірів зразка в процесі нагріву- охолодження, мм;

l_0 – початкові розміри зразків, мм.

Оскільки КТР вуглецевих волокон менший за КТР карбиду бору та карбиду кремнію, то під час нагрівання зі збільшенням концентрації волокон зростають напруження розтягування в волокнах і стиснення в карбід борних і карбід кремнієвих зернах, що призводить до зменшення КТР композиту в цілому. Відповідно, зі збільшенням концентрації вуглецевих волокон відбувається зменшення КТР.

Враховуючи те, що інфільтрований композит представляє собою зв'язане тверде тіло і при нагріванні та охолодженні не виникає тріщин в зразках, то величина деформації для всіх фаз приймається однаковою. Відповідно, при охолодженні від температури інфільтрації в карбід борній матриці виникають напруження розтягування, а в волокнах – напруження стиснення.

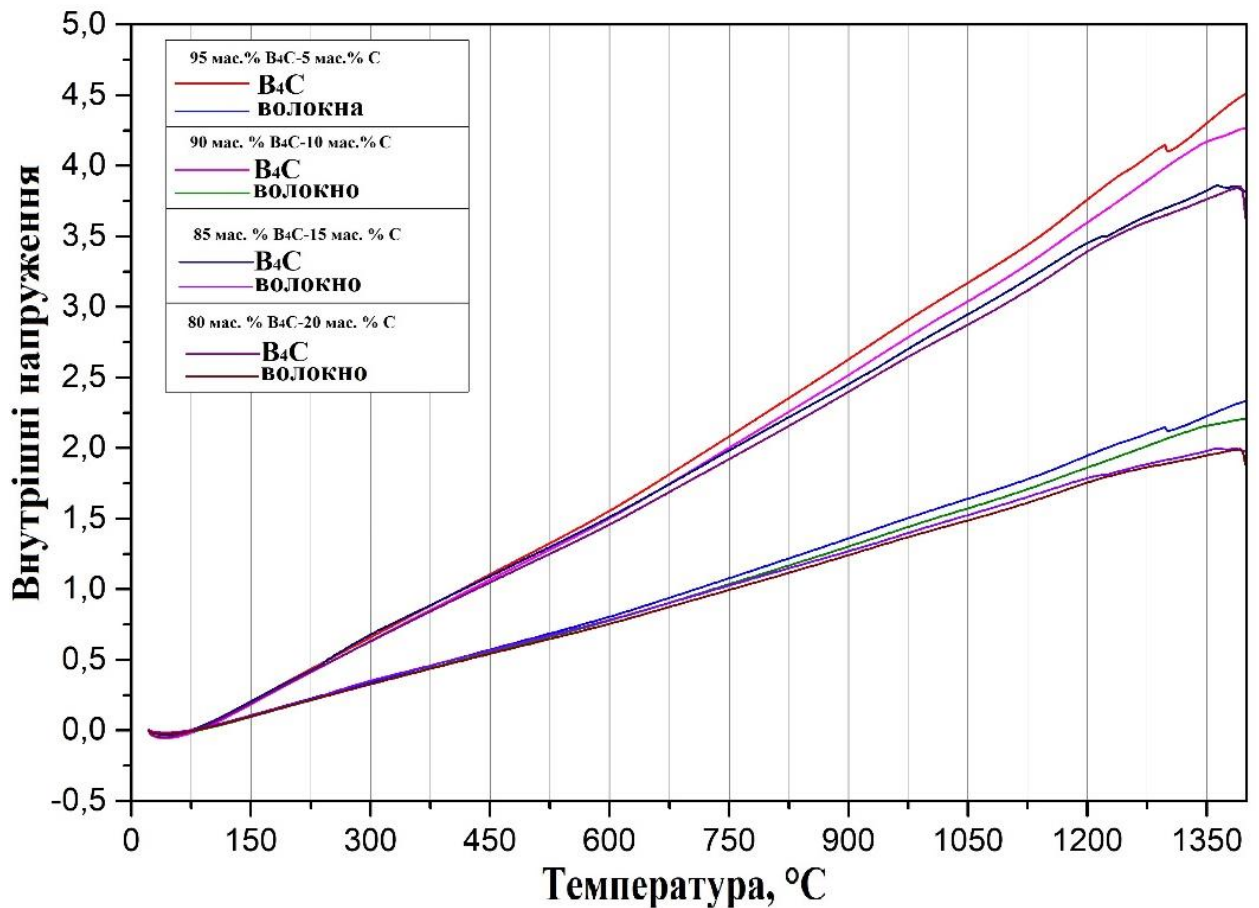
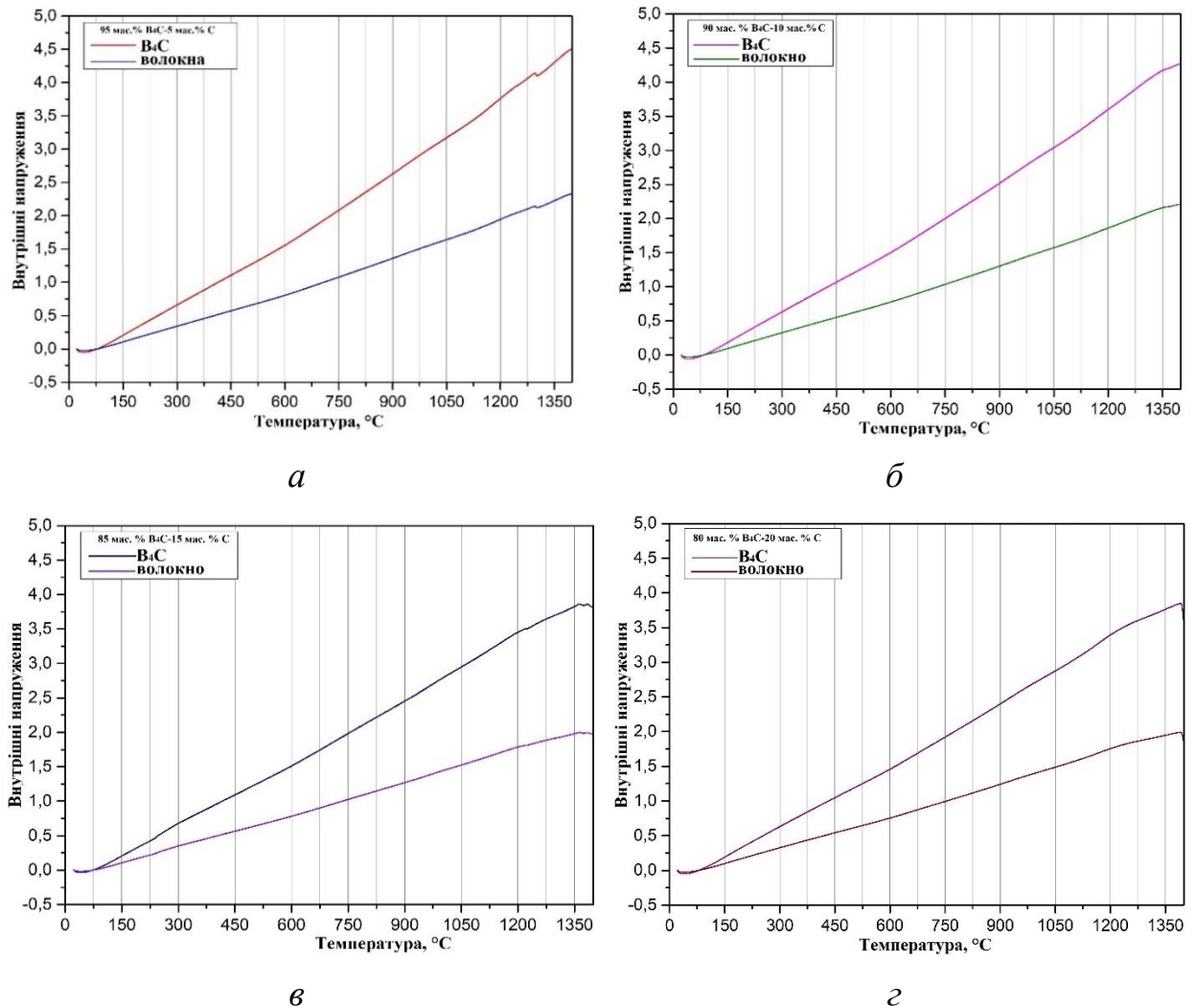


Рисунок 4.11 – Загальна залежність величини внутрішніх напружень серії інфільтрованих зразків ВС5-ВС20 від температури

Під час нагрівання залишкові напруження стиснення в волокнах спочатку знімаються, при подальшому нагріванні змінюють свій знак, тим самим стримуючи розширення каркасу із карбїду бору та карбїду кремнію, що і призводить до зменшення КТР композиту. Наявність напружень розтягування в карбїд борній матриці після охолодження від температури просочування до кімнатної, призводить до зменшення напруження руйнування, що прикладається ззовні під час випробувань.



a – зразок ВС5; *б* – зразок ВС10; *в* – зразок ВС15; *г* – зразок ВС20;

Рисунок 4.12 – Залежність величини внутрішніх напружень від температури в інфільтрованих зразках ВС5-ВС20

Висновки до розділу 4

Встановлено особливості впливу армування вуглецевими волокнами на мікроструктуру та фазовий склад, механічні, теплові та електричні характеристики інфільтрованої кераміки на основі карбиду бору:

– встановлено, що потрійна фаза $B_{12}(B,C,Si)_3$ утворюється при вмісті вуглецевих волокон 0 та 5 мас. %. Відсутність фази $B_{12}(B,C,Si)_3$ при вмісті вуглецевих волокон 10, 15 та 20 мас. % пояснюється збільшенням кількості кремнію, який реагує з вуглецевими волокнами, і відповідно, зменшенням

кількості кремнію, яка залишається на формування фази $V_{12}(B,C,Si)_3$. В той же час встановлено, що температура просочення $1530\text{ }^\circ\text{C}$ та час витримки 15 хв є несприятливими умовами для утворення потрібної фази $V_{12}(B,C,Si)_3$;

- збільшення вмісту вуглецевих волокон сприяє збільшенню об'ємної долі фази SiC в результаті реакції волокон з розплавом кремнію;

- в результаті реакції вуглецевих волокон з розплавом кремнію відбувається зміна морфології вуглецевих волокон та утворення нових волокон SiC-C. В ході теоретичних розрахунків було встановлено, що новоутворені композитні волокна з структурою «ядро (C) -оболонка (SiC)» сприяють підвищенню міцності на згин, якщо їх мінімальна масова частка становить щонайменше 13 мас. %. Теоретичні розрахунки добре узгоджуються з експериментальними даними, оскільки максимальне значення міцності на згин 510 ± 27 МПа досягається при вмісті волокон 10 мас. %;

- при концентрації волокон 5 та 10 мас. % спостерігається міжгранулярний механізм витягування волокон з матриці. Збільшення вмісту волокна до 15 та 20 мас. % призводить до зміни механізму руйнування композиту: тріщини руйнування поширюються на межі між композитними волокнами з Si або SiC;

- встановлено, що додавання вуглецевих волокон підвищує пружні характеристики інфільтрованої кераміки на основі V_4C . Показано, що з збільшення концентрації вуглецевих волокон призводить до збільшення модуля Юнга. Додавання 20 мас. % вуглецевих волокон сприяє підвищенню модуля Юнга кераміки на основі карбіду бору до 380 ± 10 ГПа.

- досліджено вплив концентрації вуглецевих волокон на значення електропровідності та КТР інфільтрованої кераміки на основі карбіду бору. Показано, що збільшення концентрації вуглецевих волокон призводить до збільшення електропровідності з 4,2 до $8,5 \times 10^3 ((\text{Ом} \times \text{м}))^{-1}$, а КРТ зменшується з $7.25 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ до $6.5 \times 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$.

5 ВПЛИВ ОБРОБКИ В ПОЛІ ТЕМПЕРАТУРНОГО НА СТРУКТУРУ, ФАЗОВИЙ СКЛАД ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ІНФІЛЬТРОВАНОЇ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ КАРБІДУ БОРУ

Міцний ковалентний хімічний зв'язок карбїду бору є причиною його високих механічних характеристик. Проте, саме ковалентна природа хімічного зв'язку карбїду бору є джерелом складнощів, які виникають при консолідації виробів з карбїду бору. Це пояснює високі температури спікання при використанні традиційних методів спікання (спікання без прикладення тиску), при яких температура становить 2200 °C і вище [95]. Окрім традиційного спікання, карбїд бору спікають за допомогою гарячого пресування (ГП) [96], гарячого ізостатичного пресування (ГІП) [97], іскро-плазмового спікання (ІПС) [70], [71]. Проте, слід зазначити, що для виготовлення виробів з карбїду бору в промислових масштабах застосовують саме методи спікання без тиску та гарячого пресування. В той же час, висока енергоємність процесів (у випадку традиційного спікання) та дорогих обладнання та оснастки для спікання (у випадку ГП) є основною причиною значного збільшення вартості отриманих керамічних виробів. Також, з метою отримання виробів з високою щільністю та з високими механічними характеристиками у якості вихідних матеріалів застосовується чистий, дрібний порошок карбїду бору (розмір частинок менше 5 мкм) [6], [66], [68]. Цей фактор теж збільшує вартість отриманих керамічних виробів.

Одним з перспективних і економічно вигідних методів отримання виробів на основі карбїду бору є інфільтрація (просочування) пористих заготовок розплавленим кремнієм [25], [35], [69]. Під час інфільтрації карбїд бору може виступати в якості альтернативного джерела вуглецю для утворення вторинного карбїду кремнію [98]. Результатом процесу інфільтрації для композитів на основі карбїду бору є утворення вторинних частинок карбїду бору, новоутвореного карбїду кремнію і залишкового (“вільного”) кремнію, вміст якого становить 5 – 15 об. % [6], [25], [35], [69], [98].

Метод зонної плавки широко використовується для вирощування монокристалів і спрямовано закристалізованих сплавів [99]–[102]. При цьому, цей метод використовується для отримання матеріалів підвищеної частоти, тобто, метод не залежить від технічної чистоти вихідних матеріалів. Тому, цілком логічним є припущення, що застосування методу зонної плавки, тобто плавлення лише одного компонента (кремнію) в композиційному матеріалі, може бути ефективним для зниження вмісту “вільного” кремнію в системі $B_4C-SiC-Si$.

5.1 Вплив обробки в полі температурного градієнту на мікроструктуру та фазовий склад інфільтрованої кераміки на основі карбіду бору

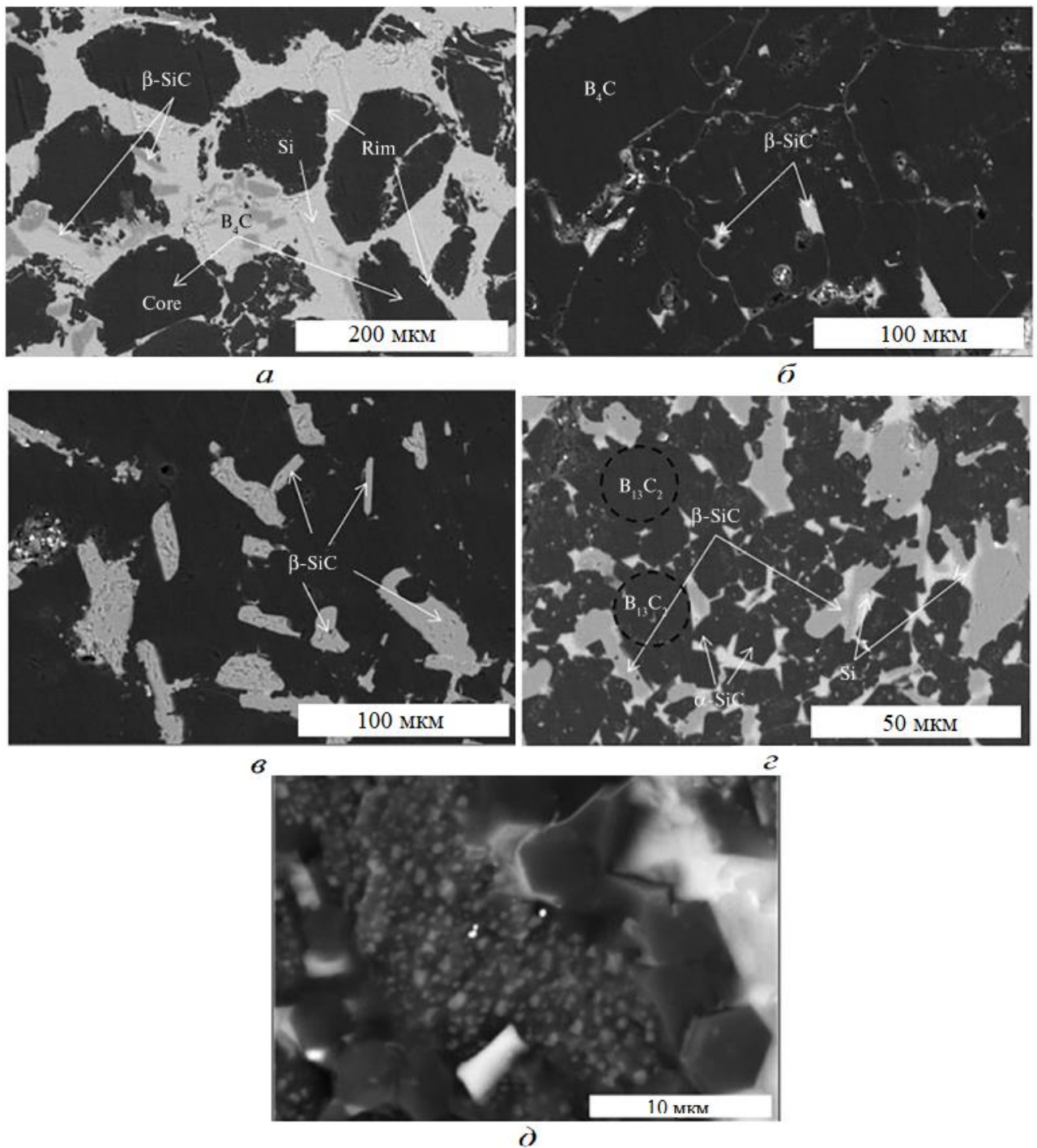
В результаті просочування кераміки на основі карбіду бору розплавом кремнію з подальшою обробкою зразків в полі температурного градієнту було отримано серію зразків, характеристики яких наведені в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 – Вихідні дані зразків, інфільтрованих розплавом кремнію

Зразок	Склад суміші, об. %		Вихідна пористість, %	Обробка після просочування
	B_4C-1	B_4C-2		
1	100		40	Відсутня
2	100		40	КТГ, 5 мм/хв
3	60	40	34	КТГ, 5 мм/хв
4	60	40	34	КТГ, 10 мм/хв

Дослідження мікроструктури (рис. 5.1) та фазового складу зразків після просочення встановлено наявність *core-rim*-структури частинок карбіду бору розміром 100–150 мкм в інфільтрованій кераміці B_4C (рис. 5.1, а). Фаза $\beta-SiC$ ідентифікована, як частинки світло-сірого кольору неправильної

багатогранної форми. В той час, як найбільш світлі ділянки, які виявлені на мікроструктурі, відповідають залишковому кремнію.

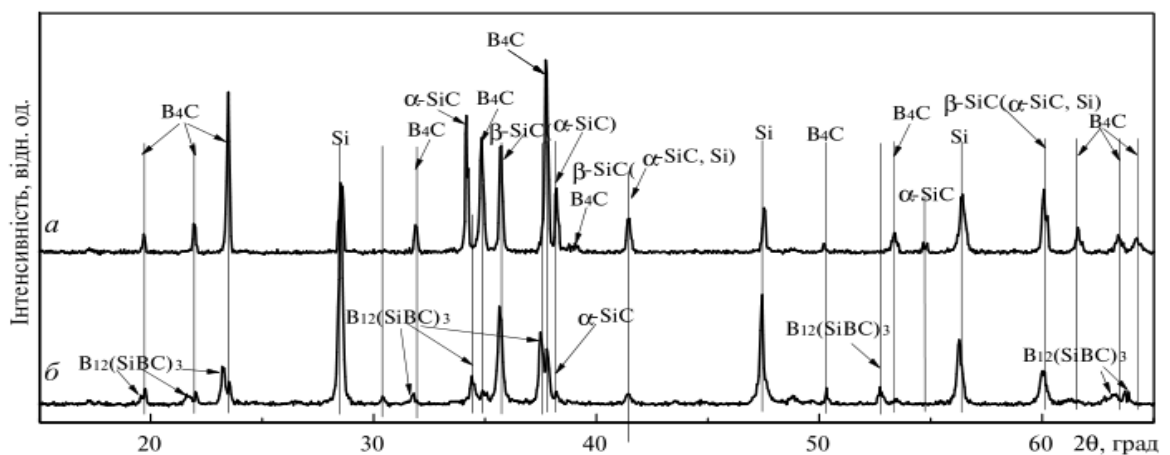


a – зразок 1, *б* – зразок 2, *в* – зразок 3, *г* – зразок 4, *д* – крихкий злам зразка 4

Рисунок 5.1 – Мікроструктура кераміки на основі B_4C інфільтрованої розплавом кремнію

Під час дослідження фазового складу ориманної кераміки (рис. 5.2), у зразку 1, одержаного в результаті інфільтрації розплавом кремнію, виявлено дві фази карбиду бору з різними параметрами кристалічної ґратки – B_4C і $B_{12}(SiBC)_3$, β -SiC, α -SiC та непрореагований залишковий кремній. Параметри ґратки фази B_4C були: $a = 5,6149 \text{ \AA}$, $c = 12,1397 \text{ \AA}$, в той час, як фаза $B_{12}(SiBC)_3$ мала наступні параметри ґратки: $a = 5,6542 \text{ \AA}$, $c = 12,3426 \text{ \AA}$. Згідно даних робіт [25], [38] фаза з більшими параметрами ґратки – це потрійна фаза $B_{12}(SiBC)_3$. Тобто, можна зробити висновок, що результати, які були отримані для зразка 1 добре узгоджені з даними робіт [25], [38]. Слід зазначити, що інтегральна складова інтенсивностей дифракційних максимумів для фази $B_{12}(SiBC)_3$ вища, ніж для вихідної фази карбиду бору, що вказує на більшу кількість фази $B_{12}(SiBC)_3$.

Рушійною силою під час формування *core-rim*-структури є процес перекристалізації. В результаті цього процесу утворюється нова фаза $B_{12}(SiBC)_3$ з розміром частинок $\sim 10 \text{ мкм}$ (див. рис. 5.1, а). В той же час, аналіз мікроструктури та дифрактограм зразка 1 виявив високий вміст залишкового кремнію: ~ 21 і $\sim 27 \%$. В результаті кількісного РФА було виявлено невелику кількість фази α -SiC ($\sim 2 \%$).



a – зразок 4, b – зразок 1

Рисунок 5.2 – Дифрактограми кераміки на основі B_4C інфільтрованої розплавом кремнію

В результаті дослідження мікроструктури зразка 2, отриманого після обробки в полі температурного градієнту (рис. 5.1, б) було встановлено, що під час обробки відбувається майже повна перекристалізація вихідних зерен карбіду бору з утворенням вторинного карбіду бору і карбіду кремнію. Слід зазначити, що після обробки в КТГ розмір зерен утвореної кераміки варіюювався в широкому діапазоні: від 10 мкм до 80 мкм.

Дослідження фазового складу зразка 4 за допомогою РФА (рис. 5.2, а) підтвердили присутність у кінцевому складі зразка лише трьох фаз: V_4C_5 , β -SiC і α -SiC. В той же час за допомогою СЕМ та РФА було виявлено незначний вміст фази залишкового непрореагованого кремнію (1,5 об. % та 3 об. %), а фази з більшими параметрами ґратки, які відповідають потрійній фазі $V_{12}(SiVC)_3$, в зразку 4 не було виявлено.

Для зразка 3, який складається з суміші різних фракцій порошоків карбіду бору, було встановлено, що просочення та наступна обробка в полі температурного градієнту призводить до збільшення вмісту фази β -SiC та утворення каркасу з карбіду бору. Така поведінка пояснюється з точки зору процесу перекристалізації дрібних частинок карбіду бору, який супроводжується зародженням частинок β -SiC [25, 38] під час інфільтрації та подальшим ростом цих частинок в результаті обробки в полі КТГ. Тобто, можна зробити висновок, що за допомогою зміни гранулометричного складу можливе контролювання вмісту карбіду кремнію в отриманому керамічному зразку. Також, згідно даних РФА (табл. 5.2) було встановлено, що застосування обробки в полі КТГ після просочування, для суміші порошоків карбіду бору різного гранулометричного складу, зумовлює збільшення вмісту фази α -SiC (~ 14 об. %). Під час дослідження структури, ідентифікувати окремі зерна фази α -SiC не вдалося.

На основі даних наведених в роботах [103, 104] встановлено, що одним з факторів, який спричинює зародження та ріст кристалів через рідку фазу є термічна активація. В той же час, рушійною силою цих процесів є процес «переохолодження», який присутній в області температурного градієнту та

визначається швидкістю його зміни (руху) [105]. Під час мікроструктурних досліджень зразка 4 (рис. 5.1, з), до якого застосовувалася обробка в полі КТГ зі швидкістю 10 мм/с було виявлено, що темні зерна карбиду бору розділені залишковим непрореагованим кремнієм та β -SiC (світло-сіра) фаза. Вихідні зерна карбиду бору зображені пунктирними колами. Згідно даних РФА (рис. 5.2, а) у зразку 4 було виявлено значну кількість (19 об. %) фази α -SiC, яка була ідентифікована на мікроструктурі, як частинки ограненої форми і з розміром ~ 5 мкм (рис. 5.1, з). Так, ці частинки добре видно при мікроструктурних дослідженнях поверхні зламу зразка 4 (рис. 5.1, д). Цікавим фактом є те, що у зразку 4 був виявлений дуже малий об'ємний вміст залишкового кремнію (5 об. %). Тобто, можна зробити висновок, що збільшення швидкості руху зразка через зону нагрівання приводить до зменшення часу взаємодії між розплавом кремнію та частинками карбиду бору і скорочує час процесу рекристалізації карбиду бору.

Характерним є зникнення дифраакційних піків потрійної фази $B_{12}(SiBC)_3$ та формування вихідної фази B_4C для зразків 2, 3 та 4, які були отримані в результаті обробки в полі температурного градієнту. Механізм формування *core-rim*-структури добре описано в роботах Хайяна [25, 35, 38], на основі яких було зроблено висновок про те, що в системі карбід бору–кремній найбільш вірогідним механізмом, що описує формуванням *core-rim*-структури, є механізм “стехіометричного насичення”. В той же час, повернення до вихідного складу карбиду бору, яке може бути тісно пов'язане з наявністю температурного градієнту (з усіма супутніми його процесами), що викликає розчинення дрібних частинок $B_{12}(SiBC)_3$ і їх перекристалізацію через розплав кремнію з утворенням частинок B_4C , є дещо дивним і водночас цікавим явищем.

5.2 Вплив обробки в полі температурного градієнту на механічні властивості інфільтрованої кераміки на основі карбіду бору

Механічні та фізичні властивості кераміки на основі B_4C , отриманої в результаті інфільтрації розплавом кремнію та після застосування обробки в полі КТГ, приведено в таблиці 5.2. Так, найвище значення твердості було досягнуто для зразка 2 (~ 35 ГПа), в той час, як для зразків 3 та 4 значення твердості є дещо нижчими: ~ 32 і ~ 27 ГПа відповідно. В першу чергу, твердість залежить від вмісту твердої фази карбіду бору.

Таблиця 5.2 - Фізичні та механічні властивості кераміки на основі B_4C , отриманої в результаті інфільтрації й обробки в полі КТГ

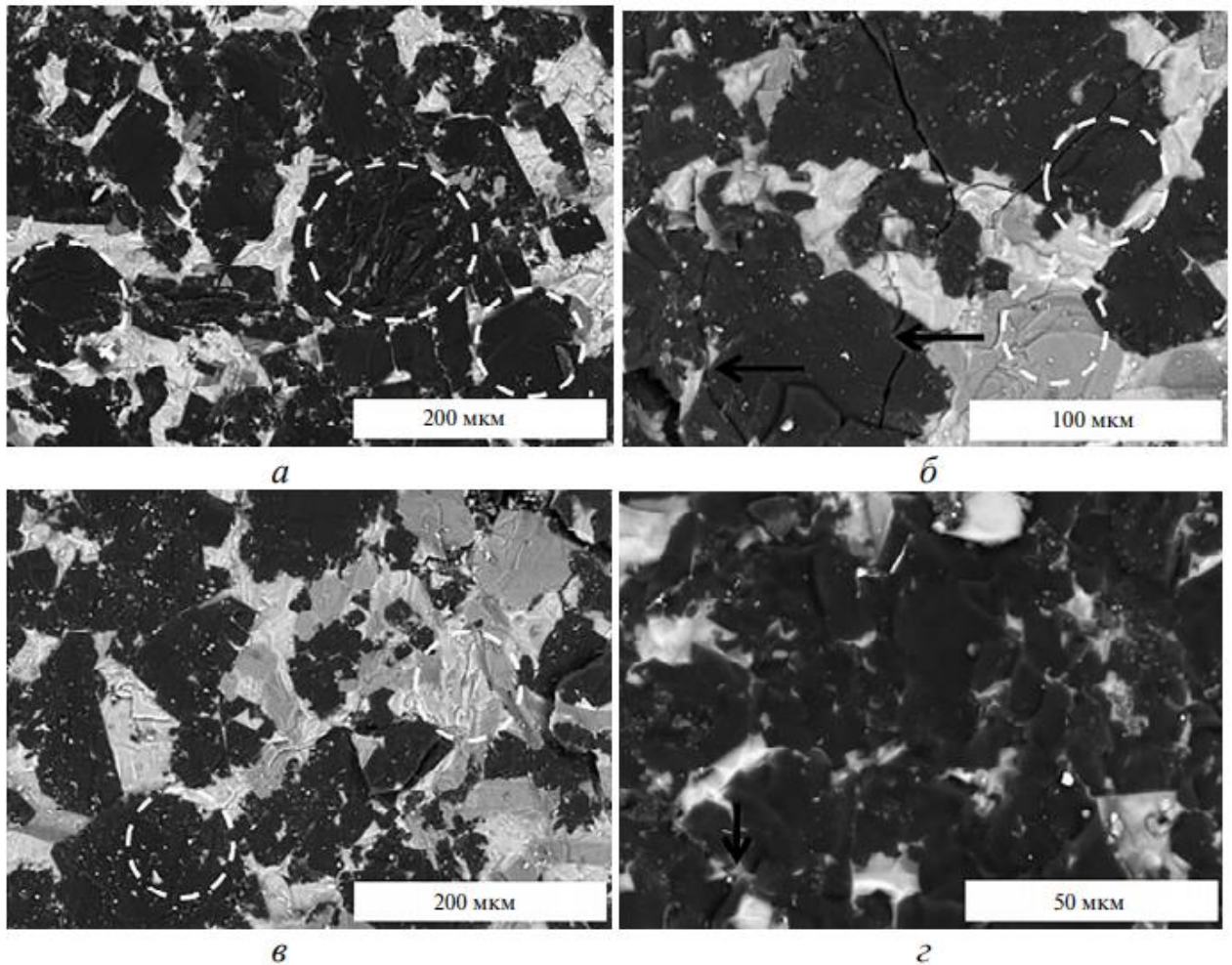
Зразок	Густина, г/см ³	Фазовий склад за РФА, об. %					Твердість, ГПа	Межа міцності на розрив, МПа
		$B_{12}(SiBC)_3$	B_4C	β - SiC	α - SiC	Si		
1	2,51	45	21	5	2	27	14,1($\pm 1,6$)	58 ± 7
2	2,54	-	84	6	7	3	35,4($\pm 1,4$)	114 ± 14
3	2,66	-	74	11	14	1	31,8($\pm 1,9$)	138 ± 15
4	2,74	-	62	14	19	5	26,7($\pm 1,2$)	169 ± 17

Згідно аналізу даних, які зазначені в таблиці 5.2, спостерігається цілком очікуване зменшення твердості керамічних зразків із зменшенням вмісту фази карбіду бору. В той же час, твердість зразка 2 корелює із значеннями твердості кераміки на основі карбіду бору, яка була отримана із застосуванням методів ГП [6], [66], [68] або ІПС [25], [70], [71], [106]. Значення твердості зразка 1, отриманого після інфільтрації та без обробки в полі КТГ, є найнижчим та становить ~ 14 ГПа (при навантаженні 196 Н). Таке низьке значення твердості

пояснюється найбільшою кількістю залишкового кремнію в зразку 1 (в порівнянні з зразками 2, 3 та 4), який різко знижує значення твердості кераміки.

На відміну від твердості, яка в основному визначається вмістом твердої фази карбіду бору, міцність матеріалу має іншу залежність. В ході дослідження було виявлено, що межа міцності на розрив керамічних зразків після обробки в полі КТГ (зразок 2) має в 2 рази більші значення ніж у випадку відсутності обробки у полі КТГ (зразок 1). Для цих зразків такі значення міцності в першу чергу пояснюється зменшенням кількості залишкового непрореагованого кремнію з 27 об. % до 3 об. %. При застосуванні порошків різного гранулометричного складу спостерігалися зміни в фазовому складі та в структурі отриманої кераміки. Ці зміни позитивно впливають на значення межі міцності на розрив і призводять до збільшення її значення (138 ± 15 МПа). Збільшення швидкості переміщення зразка від 5 до 10 мм/с під час обробки в полі температурного градієнту призводить до подрібнення структури кераміки і формування пластинчастих часток β -SiC (рис. 5.1, з). У роботі [107] зазначається про збільшення міцності полікристалічного матеріалу за рахунок зменшення розміру утворених зерен – так званий ефект Холла-Петча. Разом з цим, формування фази α -SiC в процесі просочування та зростання зерен ограненої форми під час наступної обробки в полі КТГ теж впливає на зміцнення кераміки. Як наслідок, спостерігається збільшення міцності на розрив зразка 4 до 169 ± 7 МПа.

Фрактографічні дослідження поверхонь зламу керамічних зразків після проведення випробувань на міцність, наведені на рисунку 5.3. Так, для всіх досліджених зразків спостерігалось поєднання інтеркристалітного та тракскристалітного механізмів руйнування. Дослідження поверхні зламу зразка 1, в якого спостерігалось найбільше значення залишкового кремнію та найменше значення межі міцності на розрив (табл. 5.2) показало, що для фази залишкового кремнію спостерігається інтеркристалітний механізм руйнування (рис. 5.3, а).



a – зразок 1, *б* – зразок 2, *в* – зразок 3, *г* – зразок 4, *д* – крихкий злам зразка 4

Рисунок 5.3 – Мікроструктура поверхні руйнування кераміки на основі B_4C інфільтрованої розплавом кремнію

В той же час слід зауважити, що зерна карбїду бору мали великі поверхні зламів через транскристалітний механізм руйнування. Це пояснюється утворенням великих областей в структурі, які складаються з декількох зерен карбїду бору, які не роз'єднані одне від одного залишковим кремнієм. Під час застосування обробки в полі КТГ (рис. 5.3, *б*) спостерігалось утворення міцного каркасу з дрібних частинок карбїду бору (рис. 5.1, *б*), які які приводять в дію механізм відхилення тріщини (позначено чорною стрілкою). Механізм руйнування зразка 4 (рис. 5.3, *г*) близький до інтеркристалітного через подрібнену структуру кераміки після обробки в полі КТГ.

Висновки до розділу 5

Встановлено, особливості впливу обробки в полі контрольованого градієнту на формування структури, фазового складу та механічних характеристик інфільтрованої кераміки на основі карбіду бору:

- в результаті просочування кераміки карбіду бору та наступної обробки в полі контрольованого температурного градієнту (КТГ) утворюється композити з міцним каркасом з дрібних частинок B_4C . Дрібні частинки B_4C утворюються в результаті процесу перекристалізації B_4C через розплав кремнію;

- збільшення швидкості переміщення КТГ від 5 до 10 мм/хв призводить до зміни фазового складу та розміру утворених зерен. Застосування обробки з використанням КТГ із швидкістю 10 мм/хв призводить до зникнення потрібної фази $B_{12}(B,C,Si)_3$ та до формування фази B_4C з меншим розміром зерен;

- в результаті застосування КТГ отримано композити з низьким вмістом залишкового кремнію (5 об. %), з твердістю 26-35 ГПа та з межею міцністю на розрив 110 – 170 МПа.

ВИСНОВКИ

В результаті виконання дисертаційної роботи встановлено фізико-хімічні основи отримання методом інфільтрації кераміки на основі карбіду бору які полягають у наступному:

1. При застосуванні розчину епоксидної смоли в якості вуглецевмісного пластифікатора утворюється фаза α -SiC (5,5 – 8 об. %) за рахунок наявності найбільшої кількості вуглецю в вихідному вуглецевмісному пластифікаторі. Також кількість вуглецю в вихідному складі пластифікатора впливає на форму зерен SiC;

2. Збільшення тиску пресування призводить до зменшення розмірів утворених вторинних зерен V_4C через розчинення та взаємодію вихідних частинок V_4C в розплаві кремнію. В той же час змінюється морфологія утворених зерен SiC (зміна форми зерен з продовгуватої до багатогранної, неправильної форми)

3. Встановлено, що під час армування кераміки на основі V_4C вуглецевими волокнами потрібна фаза $V_{12}(B,C,Si)_3$ утворюється при вмісті вуглецевих волокон 0 та 5 мас. %. Відсутність фази $V_{12}(B,C,Si)_3$ при вмісті вуглецевих волокон 10, 15 та 20 мас. % пояснюється збільшенням кількості кремнію, який реагує з вуглецевими волокнами, і відповідно, зменшенням кількості кремнію, що залишається на формування фази $V_{12}(B,C,Si)_3$.

4. Збільшення вмісту вуглецевих волокон сприяє збільшенню об'ємної долі фази SiC в результаті реакції волокон з розплавом кремнію.

5. При концентрації волокон 5 та 10 мас. % спостерігається міжгранулярний механізм витягування волокон з матриці. Збільшення вмісту волокна до 15 та 20 мас. % призводить до зміни механізму руйнування композиту: тріщини руйнування поширюються на межі між композитними волокнами з Si або SiC.

6. Встановлено, що додавання вуглецевих волокон підвищує пружні характеристики інфільтрованої кераміки на основі V_4C . Показано, що

збільшення концентрації вуглецевих волокон призводить до збільшення модуля Юнга. Додавання 20 мас. % вуглецевих волокон сприяє підвищенню модуля Юнга кераміки на основі карбіду бору до 380 ± 10 ГПа.

7. Досліджено вплив додавання вуглецевих волокон на значення електропровідності та КТР інфільтрованої кераміки на основі карбіду бору. Показано, що збільшення концентрації вуглецевих волокон призводить до збільшення електропровідності з $4,2 \times 10^3$ до $8,5 \times 10^3 ((\text{Ом} \times \text{м}))^{-1}$, а КТР зменшується з $7,25 \times 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ до $6,5 \times 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$.

8. Встановлено, що в результаті просочування кераміки карбіду бору та наступної обробки в полі контрольованого температурного градієнту (КТР) утворюється композити з міцним каркасом з дрібних частинок B_4C . Дрібні частинки B_4C утворюються в результаті процесу перекристалізації B_4C через розплав кремнію.

9. В результаті застосування КТГ отримано композити з низьким вмістом залишкового кремнію (3 об. %), з твердістю 26 – 35 ГПа та з межею міцністю на розрив 110 – 170 МПа.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ

1. Мэттьюз Ф. Композиционные материалы. Механика и технология / Ф. Мэттьюз, Р. Ролингс. – М. : Техносфера, 2004. – 408 с.
2. Власов А. С. Конструкционная керамика / А. С. Власов. – М. : МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1985. – 70 с.
3. Clark H. K. The crystal structure of boron carbide / H. K. Clark, J. L. Hoard // Journal of the American Chemical Society. – 1943. – Vol. 65. – P. 2115 – 2119.
4. Ормонт Б. Ф. Структуры неорганических веществ / Б. Ф. Ормонт. – М. : Гостехиздат, 1950. – 689 с.
5. Киффер Р. Твердые сплавы. / Р. Киффер, Ф. Бенезовский. – М.: Металлургия, 1971. – 392 с
6. Карбид бора / П. С. Кислый, М. А. Кузенкова, Н. И. Боднарук, Б. Л. Грабчук. – К. : Наукова думка, 1988. – 216 с.
7. Самсонов, Г. В. Магниетермия / Г. В. Самсонов, В. П. Перминов. – М. : Металлургия, 1971. – 176 с.
8. Шамшин Д. Л. Химия: учеб. пособие / Д. Л. Шамшин. – М. : Высшая школа, 1980. – 319 с.
9. Werheit H. Boron carbide: Consistency of components, lattice parameters, fine structure and chemical composition makes the complex structure reasonable / H. Werheit // Solid State Sciences. – 2016. – Vol. 60. – P. 45 – 54.
10. Андриевский Р. А. Микро- и наноразмерный карбид бора: синтез, структура и свойства / Р. А. Андриевский // Успехи химии. – 2012. – Т. 81(6). – С. 549 – 559.
11. Попильский Р. Я. Прессование порошковых керамических масс / Р. Я. Попильский, Ю. Е. Пивинский. – М. : Металлургия, 1983. – 176 с.
12. Янагида Х. Тонкая техническая керамика / Х. Янагида. – М. : Металлургия, 1986. – 279 с.

13. Самсонов Г. В. Горячее прессование / Г. В. Самсонов, М. С. Ковальченко. – Киев: Гос. изд. техн. лит., 1962. – 212 с.
14. Sung M. S. Mechanical properties of B_4C - SiC composites fabricated by hot-press sintering / Sung M. S., Woo H. C., Kyoung H. K. [et al.] // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46. – P. 9575 – 9581.
15. Suzuya Y. B_4C - CrB_2 composites with improved mechanical properties / Suzuya Y., Kiyoshi H., Yukihiro Y. // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2003. – Vol. 23. – P. 561 – 565.
16. Roy T. K. Pressureless sintering of boron carbide / T. K. Roy, C. Subramanian, A. K. Suri // *Ceramics International*. – 2006. – Vol. 32. – P. 227 – 233.
17. Vargas-Gonzalez L. Flexural strength, fracture toughness, and hardness of silicon carbide and boron carbide armor ceramics / L. Vargas-Gonzalez, R. F. Speyer, J. Campbell // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2010. – Vol. 7. – P. 643 – 651.
18. Токита М. Тенденции в развитии систем искрового плазменного спекания и технологии. / М. Токита // *Журнал общества специалистов порошковых технологий*. – 1993. – Вып. 30. – С.790 – 804.
19. Comparisons of the densification, microstructure and mechanical properties of boron carbide sintered by hot pressing and spark plasma sintering / Xiaorong Zhang, Zhixiao Zhang, Ruolin Wen [et al.] // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44. – P. 2615-2619.
20. Firshtman N. Effect of boron carbide composition on its densification behavior during spark plasma sintering (SPS) / N. Firshtman, S. Kalabukhov, N. Frage // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44. – P. 21842 – 21847.
21. Пат. 3275722 США, МПК C04B35/573. Production of dense bodies of silicon carbide / P. Popper. – Заявл. 8.07.1959; опубл. 27.09.1966.
22. Пат. 3495939 США, МПК C01b31/36. Manufacture of dense bodies of silicon carbide / C. W. Forrest. – Заявл. 10.06.1967; опубл. 17.02.1970.

23. Пат. 3796564 США, МПК C04B35/71. Dense carbide composite bodies and methods of making same / K. M. Taylor. – Заявл. 19.06.1969; опубл. 12.04.1974.
24. Telle R. Mechanisms in the liquid phase sintering of boron carbide with silicon based melts / R. Telle, G. Petzow // *Materials Science Monographs*. – 1987. – Vol. 38A. – P. 961 – 973.
25. Hayun S. The morphology of ceramic phases in B_xC -SiC-Si infiltrated composites / S. Hayun, N. Frage and M. P. Dariel // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2006. – Vol. 179 (9). – P. 2875 – 2879.
26. Barick P. Effect of particle size on the mechanical properties of reaction bonded boron carbide ceramics / P. Barick, D. C. Jana, N. Thiyagarajan // *Ceramics International*. – 2013. – Vol. 39. – P. 763 – 770.
27. Effect of particle size distribution on microstructure and mechanical properties of SiC/B₄C composites / C. P. Zhang, H. Q. Ru, X. L. Dai [et al.] // *Rare Metal Materials and Engineering*. – 2013. – Vol. 42 – P. 497 – 500.
28. The effect of particle size distribution on the microstructure and the mechanical properties of boron carbide-based reaction- bonded composites / S. Hayun, A. Weizmann, M. P. Darie [et al.] // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2009. – Vol. 6. – P. 492 – 500.
29. Processing and characterization of B_4C -SiC-Si-TiB₂ composites / M. Patel, J. Subrahmanyam, V. V. Bhanu Prasad [et al.] // *Materials Science and Engineering: A. Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing*. – 2010. – Vol. 527. – P. 4109 – 4112.
30. The role of infiltration temperature in the reaction bonding of boron carbide by silicon infiltration / C. Zhang, H. Ru, W. Wang [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2014. – Vol. 97. – P. 3286 – 3293.
31. Studies on the SiC/B₄C composite fabricated by reaction bonded SiC / C. P. Zhang, H. Q. Ru, X. Y. Yue, W. Wang [et al.] // *Rare Metal Materials and Engineering*. – 2011. – Vol. 40. – P. 536 – 539.

32. Messner R. P. Processing of reaction-bonded silicon carbide without residual silicon phase / R. P. Messner and Y. M. Chiang // *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. – 1988. – Vol. 9. – P. 1052–1060.

33. Пат. 5543370 США, МПК C04B35/645. Composite Materials Based on Boron Carbide, Titanium Diboride and Elemental Carbon and Processes for the Preparation of Same / L. Sigl, H. Thaler, and K. A. Schwetz. – Заявл. 24.05.1994, опубл. 6.08.1996.

34. Sigl L. S. Processing and mechanical properties of boron carbide sintered with TiC / L. S. Sigl // *Journal of the European Ceramic Society*. – 1998. – Vol. 8. – P. 1521 – 1529.

35. Synthesis of dense $B_4C-SiC-TiB_2$ composites / S. Hayun, N. Frage, H. Dilman [et al.] // *Ceramic Transactions*. – 2006. – Vol. 178. – P. 37–44.

36. Prigozin H. Synthesis of superhard B_4C-SiC composites / H. Prigozin // Master of Science Thesis, Department of Material Engineering, Ben-Gurion University, Israel, 2005.

37. Chen Z. F. Formation and sintering mechanisms of reaction bonded silicon carbide-boron carbide composites / Z. F. Chen, Y. C. Su, Y. B. Cheng // *Key Engineering Materials*. – 2007. – Vol. 352. – P. 207 – 212.

38. Microstructural evolution during the infiltration of boron carbide with molten silicon / S. Hayun, A. Weizmann, M. P. Dariel [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2010. – Vol. 30. – P. 1007 – 1014.

39. Coarsening of boron carbide grains during the infiltration of porous boron carbide preforms by molten silicon / C. Zhang, H. Ru, H. Zong [et al.] // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42. – P. 18681 – 18691.

40. Static and dynamic mechanical properties of infiltrated B_4C-Si composites / S. Hayun, D. Rittel, N. Frage [et al.] // *Materials Science and Engineering A. Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing*. – 2008. – Vol. 487. – P. 405 – 409.

41. The effect of aluminum on the microstructure and phase composition of boron carbide infiltrated with silicon / S. Hayun, H. Dilman, M. P. Dariel [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2009. – Vol. 118. – P. 490 – 495.

42. The effect of Fe addition on processing and mechanical properties of reaction infiltrated boron carbide-based composites / I. Mizrahi, A. Raviv, H. Dilman [et al.] // *Journal of Materials Science* – 2007. – Vol. 42. – P. 6923 – 6928.

43. The high-strain-rate dynamic response of boron carbide-based composites: The effect of microstructure / S. Hayun, M. P. Dariel, N. Frage [et al.] // *Acta Materialia*. – 2010. – Vol. 58. – P. 1721 – 1731.

44. A study on reaction bonded ceramics fabricated by silicon infiltration to B₄C performs / R. Liu, Q. Duan, W. Gu [et al.] // *Materials Science Forum*. – 2012. – Vol. 724. – P. 343 – 346.

45. The preparation and properties of composites SiC_w/B₄C infiltrated with molten silicon / J. Wang, W. Lin, Z. Jiang [et al.] // *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 40. – P. 6793 – 6798.

46. The effect of Si content on the properties of B₄C-SiC-Si composites / P. Chhillar, M. K. Aghajanian, D. D. Marchant [et al.] // *Advances in Ceramic Armor III*. – 2008. – P. 161 – 167.

47. Hayun S. The effect of carbon source on the microstructure and the mechanical properties of reaction bonded boron carbide / S. Hayun, H. Dilman, M. P. Dariel [et al.] // *Advances in Sintering Science and Technology: Ceramic Transactions*. – 2009. – P. 150 – 167.

48. Microstructure and mechanical properties of reaction bonded B₄C-SiC composites: the effect of polycarbosilane addition / Y. Zhou, D. Ni, Y. Kan [et al.] // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43. – P. 5887 – 5895.

49. Фізико-хімічні основи низькотемпературного синтезу (700-1500 °С) ультратугоплавкої високоміцної армованої кераміки та металокераміки поліфункціонального застосування: звіт про науково дослідну

роботу (№2001- ф) / П. І. Лобода, Є. В. Солодкий, В. І. Мазур [та ін.]. – К., 2019. – 248 с.

50. Refractory diborides of zirconium and hafnium / W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, I. G. Talmy [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2007. – Vol. 90. – P. 1347–1364.

51. Sciti D. SiC chopped fibers reinforced ZrB₂: effect of the sintering aid / D. Sciti, C. Guicciardi, L. Silvestroni // Scripta Materialia. – 2011. – Vol. 64. – P. 769 – 72.

52. Microstructure and toughening mechanisms in spark plasma sintered ZrB₂ ceramics reinforced by SiC whiskers or SiC chopped fibers / S. Guicciardi, L. Silvestroni, M. Nygren [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2010. – Vol. 93. – P. 2384 – 2391.

53. Random chopped fibers in reaction bonded SiC composite: Morphology, etching and reinforcing properties / Shuang Li, Yumin Zhang, Jiecai Han [et al.] // Materials Science and Engineering A. Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing. – 2012. – Vol. 551. – P. 104 – 109

54. ASTM B963-08, Standard Test Methods for Oil Content, Oil-Impregnation Efficiency, and Interconnected Porosity of Sintered Powder Metallurgy (PM) Products Using Archimedes' Principle, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008, www.astm.org

55. ASTM C1327-15(2019), Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019, www.astm.org

56. ASTM D3967-95a, Standard Test Method for Splitting Tensile Strength of Intact Rock Core Specimens, ASTM International, West Conshohocken, PA, 1995, www.astm.org

57. ASTM E1876-15, Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015, www.astm.org

58. ASTM B193-19, Standard Test Method for Resistivity of Electrical Conductor Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019, www.astm.org

59. Dariel M. P. Reaction bonded boron carbide: recent developments / M. P. Dariel, N. Frage // *Advances in Applied Ceramics*. – 2012. – Vol. 111 – P. 301–310.

60. Кипарисов С. С. Порошковая металлургия / С. С. Кипарисов, Г. А. Либенсон. – М. : Металлургия, 1980. – 496 с.

61. Rim region growth and its composition in reaction bonded boron carbide composites with core-rim structure / S. Hayun, A. Weizmann, H. Dilman [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2009. – Vol. 176. – P.1 – 7.

62. Addition of carbon fibers into B₄C infiltrated with molten silicon / I. Solodkyi, O. Bezdorozhev, M. Vterkovskiy [et al.] // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45. – P. 168 – 174.

63. Development of multi-phase B-Si-C ceramic composite by reaction sintering / D. Mallick, T. K. Kayal, J. Ghosh [et al.] // *Ceramics International*. – 2009. – Vol. 35 – P. 1667 – 1669.

64. Patel M. Compressive property of liquid silicon (infiltrated) boron carbide / M. Patel, V. V. B. Prasad, and J. Subrahmanyam // *Transactions of the Indian Institute of Metals*. – 2010. – Vol. 63. – P. 863 – 866.

65. Ness J. N. Microstructural evolution in reaction-bonded silicon carbide / J. N. Ness, T. F. Page // *Journal of Materials Science*. – 1986. – Vol. 21. – P. 1377 – 1397.

66. Thevenot F. Boron carbide – A comprehensive review / F. Thevenot // *Journal of the European Ceramic Society*. – 1990. – Vol. 6 – P. 205 – 225.

67. Pierson H. O. Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing, and applications / H. O. Pierson. – William Andrew Inc., 1996. – P. 137 – 155.

68. Suri A. K. Synthesis and consolidation of boron carbide: a review / A. K. Suri, C. Subramanian, J. K. Sonber [et al.] // *International Materials Reviews*. – 2010. – Vol. 55. – P. 4–40.
69. Пат. США №3765300, МПК C04B35/573. Dense carbide composite for armor and abrasives / K. M. Taylor, R. J. Pallick. – Заявл. 22.05.1967; опубл. 16.10.1973.
70. Toughness control of boron carbide obtained by spark plasma sintering in nitrogen atmosphere / P. Badica, H. Borodianska, X. Shumao [et al.] // *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 40. – P. 3053 – 3061.
71. Room and high temperature flexural failure of spark plasma sintered boron carbide / O. Vasylykiv, D. Demirskyi, P. Badica [et al.] // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42. – P. 7001 – 7013.
72. High temperature flexural strength in monolithic boron carbide ceramic obtained from two different raw powders by spark plasma sintering / O. Vasylykiv, D. Demirskyi, H. Borodianska [et al.] // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2016 – Vol. 124. – P. 587 – 592.
73. A dense and tough (B₄C–TiB₂)–B₄C ‘composite within a composite’ produced by spark plasma sintering / Yu. Bogomol, H. Borodianska, T. Zhao [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2014. – Vol. 71. – P. 17 – 20.
74. Morgan P. Carbon fibers and their composites / P. Morgan. – CRC Press, 2005. – 1200 p.
75. National Research Council. Opportunities in Protection Materials Science and Technology for Future Army Applications // National Academy of Sciences: Washington, DC: The National Academies Press. – 2011. – P.73 – 75.
76. Koroglu A. In vacuo production of α -AlB₁₂, C₄AlB₂₄, AlB₁₂C₂ and Al₃B₄₈C₂ powders / A. Koroglu, D. T. Thomson // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2012. – Vol. 32. – P. 3501 – 3507.
77. Depressurization Amorphization of Single-Crystal Boron Carbide / X. Q. Yan, Z. Tang, L. Zhang [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2009. – Vol. 102. – P. 075505(1) – 075505(5).

78. Boron carbide: structure, properties, and stability under stress / V. Domnich, S. Reynaud, R. A. Haber [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2011. – Vol. 94. – P. 3605 – 3628.
79. Vahldiek F. W. Anisotropy in single-crystal refractory compounds / F. W. Vahldiek, S. A. Mersol. – Boston, Springer, MA, 1967. – 197 p.
80. Roles of stacking faults in the phase transformation of SiC / W. S. Seo, C. H. Pai, K. Koumoto [et al.] // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 1992. – Vol. 100. – P. 227 – 232.
81. Woodbury H. H. Electron spin resonance studies in SiC / H. H. Woodbury, G. W. Ludwig // *Physical Review*. – 1961. – Vol. 124. – P. 1083 – 1089.
82. Static and dynamic mechanical properties of boron carbide processed by spark plasma sintering / S. Hayun, V. Paris, M. P. Dariel [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2009. – Vol. 29. – P. 3395 – 3400.
83. Карпинос Д. М. Композиционные материалы / Д. М. Карпинос. – К. : Наукова думка, 1985. – 588 с.
84. Broutman L. J. Composite Materials: Fracture and Fatigue / L. J. Broutman. – New York: Academic Press, 1974. – 484 p.
85. Wortman J. J. Young's Modulus, shear Modulus, and poisson's ratio in silicon and germanium / J. J. Wortman, R. A. Evans // *Journal of Applied Physics*. – 1965. – Vol. 36. – P. 153 – 156.
86. CRC materials science and engineering handbook / J. F. Shackelford, Y. H. Han, S. Kim, S.-H. Kwon. – Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2016. – 644 p.
87. Chung D. L. Properties of Carbon Fibers. Carbon Fiber Composites / D. L. Chung. – Oxford: Butterworth-Heinemann, Elsevier, 1994. – P. 65 – 78.
88. Yamada K. Properties and applications of silicon carbide ceramics / K. Yamada, M. Mohri. – Springer, Dordrecht, 1991. – P. 13 – 44.
89. Lipp A. Boron Carbide: Production, properties, application / A. Lipp. – *Techn. Rundschau*, 1966. – P. 1 – 47.

90. Hull R. Properties of crystalline silicon / R. Hull. – London: The Institution of Engineering and Technology, 1999. – 1042 p.
91. Spark plasma sintered B_4C —structural, thermal, electrical and mechanical properties / R. Kuliiev, N. Orlovskaya, H. Hyer [et al.] // *Advanced Metals and Alloys*. – 2020. – Vol. 13. – P. 1 – 21.
92. Palchaev D. K. Thermal expansion of silicon carbide materials / D. K. Palchaev, Z. K. Murlieva, K. S. Palchaeva // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. – 1994. – Vol. 66. – P. 660 – 662.
93. Watanabe H. Linear thermal expansion coefficient of silicon from 293 to 1000 K / H. Watanabe, N. Yamada, M. Okaji // *International Journal of Thermophysics*. – 2004. – Vol. 25. – P. 221 – 236.
94. Leutewiler C. L. Toho Tenax Americas Carbon Fiber / C. L. Leutewiler // *Sales and Marketing South America*. – TTA. – August, 2017. – 62 p.
95. Lee H. Sintering of boron carbide heat treated with hydrogen / H. Lee, R. F. Speyer, W. S. Hackenberger // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2002. – Vol. 85. – P. 2131 – 2133.
96. Chen M. W. Microstructural characterization of commercial hot pressed boron carbide ceramics / M. W. Chen, J. W. McCauley, J. C. LaSalvia [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2002. – Vol. 88. – P. 1935 – 1942.
97. Cho N. Density and hardness optimized pressureless sintered and post hot isostatic pressed B_4C / N. Cho, Z. Bao, R. F. Speyer // *Journal of Materials Research*. – 2005. – Vol. 20. – P. 2110–2116.
98. A comparative study on SiC – B_4C – Si cermet prepared by pressureless sintering and spark plasma sintering methods / I. S. Han, K. S. Lee, D. W. Seo [et al.] // *Journal of Materials Science Letters*. – 2002. – Vol. 21. – P. 703 – 706.
99. Pfann W. G. Zone Melting / W. G. Pfann. – New York: John Wiley & Sons, 1966. – 236 p.
100. Microstructure and high temperature strength of B_4C – TiB_2 composite prepared by a crucibleless zone melting method / I. Bogomol, T. Nishimura, O.

Vasylykiv [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 485. – P. 677 – 681.

101. Room and high temperature toughening in directionally solidified B_4C – TiB_2 eutectic composites by Si doping / I. Bogomol, P. Badica, Y. Q. Shen [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – Vol. 570. – P. 94 – 99.

102. The bending strength temperature dependence of the directionally solidified eutectic LaB_6 – ZrB_2 composite / I. Bogomol, T. Nishimura, Yu. Nesterenko [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Vol. 509. – P. 6123 – 6129.

103. Morosin B. Crystal structure refinements of rhombohedral symmetry materials containing boron rich icosahedra / B. Morosin, T. L. Aselage, R. S. Feigelson // Materials Research Society Symposium Proceedings. – 1987. – Vol. 97. – P. 145 – 149.

104. Ashbrook R. L. Directionally solidified ceramic eutectics / R. L. Ashbrook // Journal of the American Ceramic Society. – 1977. – Vol. 60. – P. 428 – 435.

105. Chalmers B. Principles of Solidification / B. Chalmers. – New York: John Wiley & Sons, 1964. – 319 p.

106. Spark plasma sintering of B_4C ceramics: The effects of milling medium and TiB_2 addition / C. Xu, Y. Cai, K. Flodström [et al.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2012. – Vol. 30. – P. 139 – 144.

107. Effect of grain size on mechanical properties of nanocrystalline materials / N. Wang, Z. Wang, K. T. Aust [et al.] // Acta Metallurgica et Materialia. – 1995. – Vol. 43. – P. 519–528.