

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ**

---

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №5, 2009 Химический журнал Армении

**ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ НОВОЙ КЕРАМИКИ  
ДЛЯ МАШИНОСТРОЕНИЯ**

**С. С. ОРДАНЬЯН**

Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет),  
Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д.26,  
e-mail: ceramic-department@yandex.ru

Керамика – древнейшая, освоенная человеком технология. От глиняного сосуда до ТВЭ-Ла в атомной энергетике – таковы не закрывающиеся “скобки” этого понятия. Со второй половины двадцатого столетия большое внимание уделялось разработке материалов, обеспечивающих реализацию “экстремальных” технологий, когда речь идет о высоких температурах, механических нагрузках, коррозионной, эрозионной, радиационной стойкости и т.д. Для реализации подобных материалов наибольшие перспективы имеют бескислородные тугоплавкие соединения – бориды, карбиды, нитриды, силициды переходных металлов, а также SiC, B<sub>4</sub>C, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN, которые становятся основой для создания в XXI веке авангардных материалов, определяющих прогресс в технике. Это стало возможным потому, что во второй половине XX века были изучены их физико-химическая природа, электронное строение, физико-механические свойства, разработаны разнообразные методы синтеза, методы активированного спекания керамики из всех классов указанных выше тугоплавких веществ. Огромнейший вклад в решение этих проблем был внесен Г.В. Самсоновым и его школой.

Все эти группы тугоплавких веществ позволяют эффективно корректировать и создавать многообразие композиционных материалов различного практического применения, опираясь на принципы и возможности порошковой (керамической) технологии. В последней окончательное формирование структуры осуществляется при  $T > 0,6T_{пл}$  (или  $T_{эвт}$ ), что предопределяет вводить в проектируемый материал такие «носители свойств» (компоненты), которые отвечают критериям совместимости – термодинамической, термомеханической. Химическая совместимость устанавливается либо термодинамическими расчетами, либо данными о фазовом строении систем Me'-Me"-X', Me'-Me"-X'-X'', Me'-X'-X''-X''' (где Me – Me<sup>d</sup>, Me<sup>F</sup>, Al, Si; X – B, C, N, Si). Используя появляющуюся информацию об этих типах диаграмм состояния или фазовых соотношениях в соответствующих системах и собственные данные (>140 квазибинарных, тройных систем), проводя анализ возможных равновесий при пробных тетраэдра-

циях систем, предложена систематика квазибинарных систем, в которой отражены системы сосуществующих тугоплавких веществ (системы  $Me'-Me''X$ ,  $Me''X-Me''X''$  и др., например  $Me'-Me''C$ ,  $Me'-Me''B_2$  и др.,  $MeC-MeB_2$ ,  $MeB_2-MeSi_2$ ,  $SiC(B_4C)-Me^dV_2$  и др) (рис. 1).

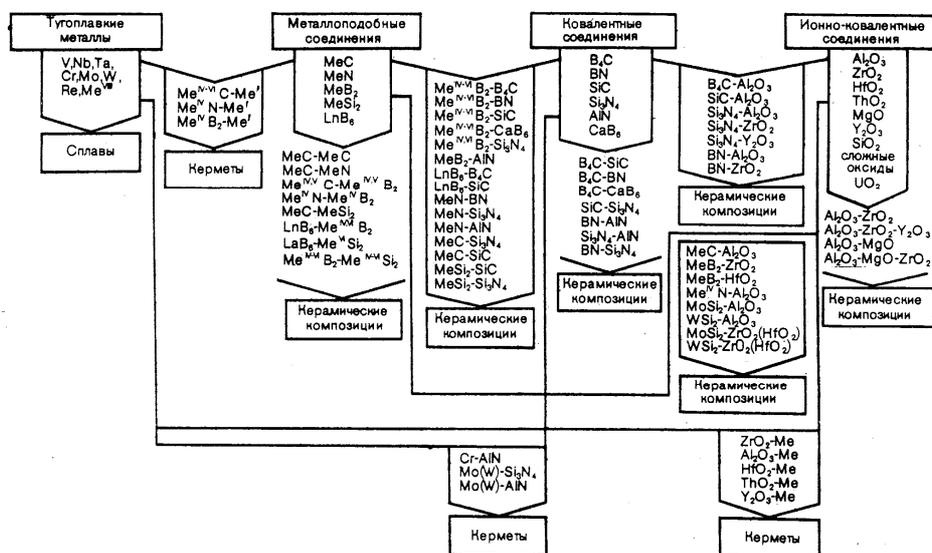


Рис. 1. Систематика систем сосуществующих тугоплавких веществ.

В эту систематику внесены эвтектические системы (их преимущественное количество), системы с не взаимодействующими компонентами до Тпл. и системы с термодинамически не совместимыми компонентами, но Т начала реакций в которых лежит выше реальных температур спекания (уплотнения). Первая большая группа систем представляет интерес для создания материалов типа «керметов», т.е. систем, представляемых тугоплавкими веществами и переходным металлом –  $Me^dC-Me''$ ,  $Me^dN-Me''$ ,  $Me^dB_2-Me''$ ,  $Me''_nO_m-Me''$ . Анализ строения соответствующих тройных систем  $Me'-(B, C, N, O)-Me''$  позволил установить термодинамические критерии существования указанных квазибинарных разрезов, триангулирующих эти системы (табл.). Следует отметить, что представляющие интерес для техники дисилициды  $Me^dSi_2$  не сосуществуют с тугоплавкими металлами. Большинство из указанных квазибинарных разрезов изучено нами; эти политермические разрезы описываются эвтектическими диаграммами состояния. Показано, что относительная устойчивость систем в твердом состоянии ( $T_{эвт}/T_{пл}$ ) связана с параметрами электронного строения как  $Me'$ , так и  $Me''$  (рис. 2).

Установлено, что при переходе от систем на основе боридов к системам на основе оксидов относительная устойчивость систем в твердом состоянии повышается.

**Системы Me'-X-Me'' (X - B, C, N, O), в которых реализуются керметы Me'X-Me''**

Системы Me'-B-Me''	Системы Me'-C-Me''	Системы Me'-N-Me''	Системы Me'-O-Me''
Sc-B-Fe Me <sup>IV</sup> -B-Fe Me <sup>IV</sup> -B-Re (Zr, Hf)-B-V (Zr, Hf)-B-Me <sup>VI</sup> U-B-Re Th-B-Re (?)	Me <sup>IV, V</sup> -C-Me <sup>VIII</sup> (Zr, Hf)-C-V Me <sup>IV</sup> -C-Me <sup>VI</sup> Cr-C-Ni W-C-Co Me <sup>IV-VI</sup> -C-Re (U, Th)-C-Fe (U, Th)-C-Me <sup>VI</sup> (U, Th)-C-Re	Me <sup>IV</sup> -N-Me <sup>VIII</sup> Me <sup>IV</sup> -N-Me <sup>V, VI*</sup> Me <sup>IV</sup> -N-Re (U, Th)-N-(Mo, Re, W) Me <sup>V</sup> -N-Re (?) Al-N-Me <sup>VI</sup> Al-N-Re	Al-O-Me <sup>V-VIII</sup> Ti-O-Cr (Zr, Hf)-O-Me <sup>V-VIII</sup> Y-O-Me <sup>VI-VIII</sup> Cr-O-Me <sup>VI</sup> (U, Th)-O-Me <sup>V-VIII</sup>

\* Исключая систему Ti-N-Ta.

Изученные диаграммы состояния легли в основу создания большой группы конструкционных керметов для высокотемпературного применения. С помощью предложенной систематики были разработаны новые материалы инструментального назначения, в частности, на основе систем TiB<sub>2</sub>-Fe, BN<sub>кыб</sub>-(ZrB<sub>2</sub>-Cr) и др., внедренные в производство.

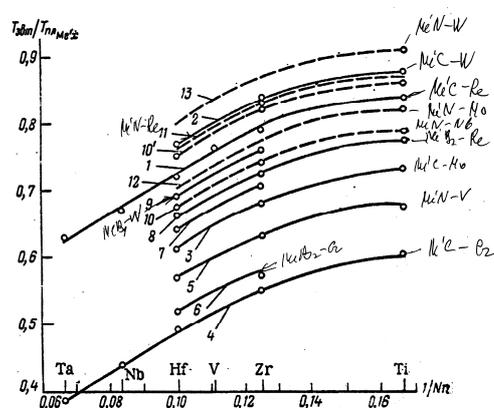


Рис. 2. Взаимосвязь устойчивости систем в твердом состоянии с параметрами электронного строения (донорно-акцепторными свойствами металлов; N – главное квантовое число d уровня; n – число электронов на d уровне).

Вторая большая группа систем отражает сосуществующие тугоплавкие соединения, относящиеся к различным классам веществ и лежащие в основе технологии композиционных керамических материалов машиностроительного назначения – Me<sup>d</sup>C-Me<sup>d</sup>B<sub>2</sub>, Me<sup>d</sup>N- Me<sup>d</sup>B<sub>2</sub>, LnB<sub>6</sub>- Me<sup>d</sup>B<sub>2</sub>, Me<sup>d</sup>C-Me<sup>d</sup>Si<sub>2</sub>, Me<sup>d</sup>B<sub>2</sub>-Me<sup>d</sup>Si<sub>2</sub> и др. Важной особенностью перечисленных систем с

участием тугоплавких компонентов является их эвтектический характер (рис. 3) с весьма высоким уровнем Тэвт.

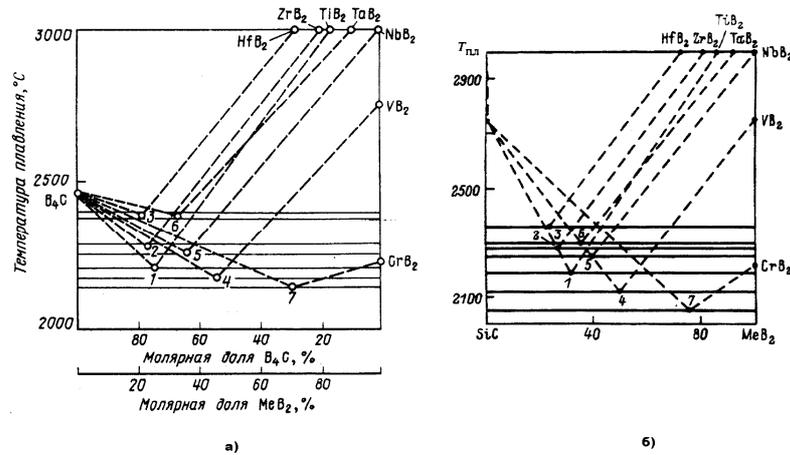


Рис. 3. Диаграммы систем  $V_4C-Me^dV_2$  (а) и  $SiC-Me^dV_2$  (б).

При исследовании свойств эвтектик установлен эффект существенного снижения твердости в сравнении с аддитивной величиной (рис. 4): в зависимости от размера фазовых составляющих  $H_v=11,0-13,0 ГПа$  в сравнении с аддитивной величиной в системе  $TiC-TiB_2 \approx 30 ГПа$ . При совместной кристаллизации из расплава энергия межзеренных границ должна минимизироваться, что, вероятно, связано с формированием специальных границ, представленных дислокациями несоответствия (например, при сопряжении плоскости  $(111)_{куб}$  и  $(0001)_{гек}$  соответственно частиц карбида и диборида).

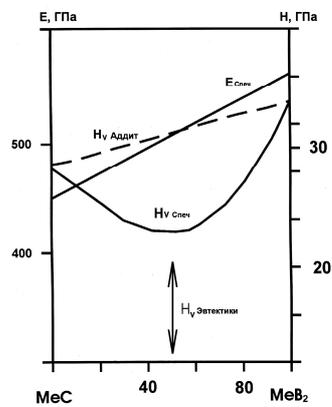


Рис. 4. Концентрационная зависимость твердости и модуля упругости в эвтектических системах  $Me^dC-Me^dV_2$ .

Следовательно, при индентировании акты пластической деформации осуществляются по межфазным границам при существенно более низких напряжениях сдвига дислокации (объем частиц практически не содержит таковых). Следовательно, гетерофазные композиции из идеально хрупких компонентов по достижении критического размера частиц проявляют эффекты микропластической деформации. Такой эффект установлен нами практически для

всех эвтектик (более 100) в системах с участием тугоплавких бескислородных соединений, описываемых эвтектическими диаграммами состояния. Свойство проявлять микропластичность лежит в основе повышения таких параметров, как прочность, термостойкость, трещиностойкость и др. Сложность получения эвтектических композиций через расплав ( $T_{эвт} \gg 2000^\circ\text{C}$ ) ставит проблему создания «моделей» эвтектик, т.е. спеченных композиций с сопоставимой дисперсностью фазовых составляющих, развитостью и строением межфазных границ.

Используя высокоэффективный вибропомол, позволяющий получать порошки тугоплавких соединений в наноразмерном диапазоне, в системах  $\text{Me}^d\text{C}-\text{Me}^d\text{B}_2$  были получены высокоплотные керамики для эксплуатации в качестве высокотемпературных конструкционных, износостойких материалов. Специфика концентрационной зависимости прочности и твердости (наличие экстремумов) является функцией характерного изменения дисперсности фазовых составляющих в спеченной керамике – прочность и твердость изменяются по различным законам от размера зерен в керамике (эффект Петча) (рис. 4 и 5).

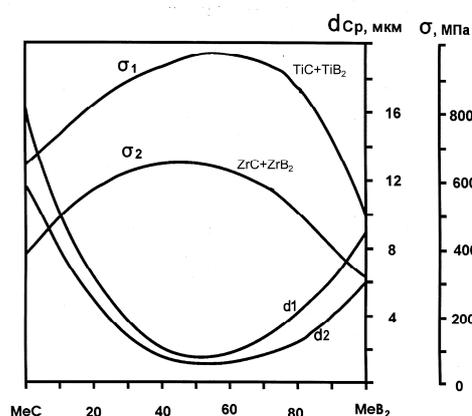


Рис. 5. Концентрационная зависимость прочности и размера зерна в спеченных материалах систем  $\text{TiC}-\text{TiB}_2$  и  $\text{ZrC}-\text{ZrB}_2$ .

Минимизация размера зерен в области эквивалентных составов свидетельствует о проявлении экранирующего эффекта: чистые компоненты при спекании характеризуются диаметром зерен  $\approx 12-18 \text{ мкм}$  (рост в 120-180 крат), а двухфазные имеют диаметр  $\approx 2-4 \text{ мкм}$  (рост в 20-40 крат). Размер зерен высокоплотных керамик не влияет на динамический модуль упругости. И для спеченных композиций в области эвтектических составов фиксируется  $Hv_{\min}$ , что свидетельствует об образовании специальных межфазных границ. Изучение концентрационной зависимости теплопроводности позволило установить ее неординарность: вместо ожидаемой аддитивной зависимости  $\lambda$  в спеченных объектах фиксируется «подростание»  $\lambda$  к значениям, условно аддитивным для монокристаллов. Такой эффект следует связывать с особенностями аккомодационных процессов на межфазной границе в композитах (конкретно  $\text{TiC}-\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrC}-\text{ZrB}_2$ ,  $\text{TiN}-\text{AlN}$  и др.), идущих на фоне активной граничной диффузии, стимулирующей для частиц с  $d < d_{кр} < 0,1 \text{ мкм}$  проявление таких механизмов, как проскальзывание под действием капиллярных сил, ротационных вкладов.

Идеология «моделирования» эвтектик была распространена и на другие системы, представляющие интерес для создания машиностроительной керамики, применяемой в экст-

ремальных условиях эксплуатации – бронекерамика, керамика для атомной энергетики, износостойкая керамика, подшипники скольжения, уплотнительные элементы, термоэмиссионные материалы и т.д.

Исследования систем, представляющих интерес для разработки машиностроительной керамики, а именно, на основе  $W_4C$ ,  $SiC$ ,  $LaB_6$ , подтвердили существование квазибинарных разрезов, описываемых эвтектическими диаграммами состояния. После опубликования данных об эвтектической системе  $W_4C-TiB_2$  (1986 г.) существенно увеличилось число работ, посвященных созданию керамик различного назначения на ее основе. Аналогичное развитие имело место и после опубликования информации о системе  $SiC-TiB_2$  (1987 г.). Для установления закономерностей взаимодействия ковалентных карбидов  $W_4C$  и  $SiC$  с сосуществующими классами тугоплавких соединений изучены диаграммы состояния систем  $W_4C-Me^d B_2$ ,  $SiC-Me^d B_2$ ,  $SiC-Me^d C$ ,  $SiC-Me^d Si_2$ ,  $Me^d B_2-Me^d Si_2$  и др. Важным является факт строения этих систем по эвтектическому типу. Для всех систем установлены корреляционные связи состава и  $T_{эвт}$  с термодинамическими параметрами сосуществующих компонентов (рис. 6).

На основе этих систем для различных областей разработана большая группа композиционных материалов с реализацией технологических преимуществ, проявляющихся в композициях при спекании, если они относятся к эвтектической системе. Так, были разработаны ударо- и износостойкие материалы на основе  $W_4C$ ,  $SiC$ , высокотермостойкие, высокопрочные конструкционные материалы на основе систем  $Me^d C-Me^d B_2$ , в системах  $LaB_6-Me^d B_2$  создана группа термокатодов для сильноточной техники, электроники, характеризующихся высокой термостойкостью, пониженной работой выхода электронов, высокой плотностью тока эмиссии; разработаны в системе  $SiC-MoSi_2(WSi_2)$  конструкционные материалы с высокой жаростойкостью, включая электронагреватели для работы в окислительной среде.

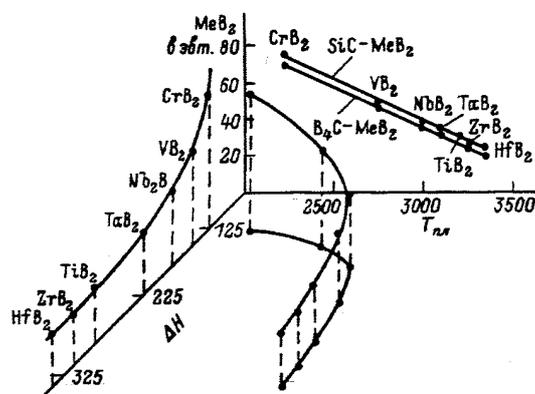


Рис. 6. Взаимосвязь параметров эвтектик с термодинамическими характеристиками компонентов.

В предложенной классификации есть системы, не относящиеся к эвтектическим, но представляющие интерес для создания спеченных композиций с уникальными свойствами. Так, в системе  $Al_2O_3-TiN$  с использованием субмикронного порошка  $\alpha-Al_2O_3$  и плазмохимического  $TiN$  с  $d_{чac}=200-600\text{ \AA}$  горячим прессованием при  $T \approx 1700^\circ C$  (ниже начала реакции между компонентами) получена высокоплотная керамика, также относимая нами к «модели» эвтектики в силу высокой дисперсности фазовых составляющих. Высокая плотность и дисперс-

ность структуры определили высокую прочность и твердость ( $\sigma_{изг} \approx 900 \text{ МПа}$ ,  $H_R = 93 \text{ HRA}$ ), что обеспечило этой керамике «кортинит» превосходные режущие свойства и внедрение в промышленности для обработки широкого спектра сталей и сплавов.

В трех типах систем – эвтектических, с не взаимодействующими и термодинамически не совместимыми компонентами – при получении керамики формируются специфические межфазные границы, вносящие свой вклад в свойства керамики.

На рис. 7 представлены температурные зависимости прочности при изгибе для керамик  $\text{MeC-MeB}_2$ ,  $\text{SiC-TiB}_2$  (эвтектика),  $\text{TiN-AlN}$  (не взаимодействующие компоненты с различным типом химической связи),  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiN}$  (термодинамически не совместимые компоненты). Анализ этих данных позволяет констатировать следующее: керамики в системах эвтектических проявляют при сохранении высокой прочности переход в вязкое состояние при температурах 0,8 от  $T_{эвт}$ ; керамики с не взаимодействующими компонентами сохраняют прочность  $\approx 10\text{-}20\%$  от исходной до температур, соизмеримых с  $T_{спек}$ ; керамика в системах с термодинамически не совместимыми компонентами катастрофически теряет прочность при температуре, соизмеримой с  $T_{сп}$ . Деграция прочности в изученном интервале температур связана с состоянием межфазных границ зерен, и это обстоятельство нужно иметь в виду при проектировании материалов различного назначения.

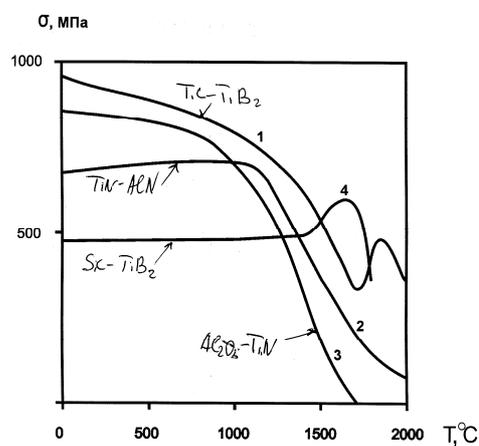


Рис. 7. Температурная зависимость прочности гетерофазных керамик.

Следовательно, при разработке большой группы гетерофазных керамических материалов установлены следующие закономерности.

1. Модели эвтектик, реализуемые в истинно эвтектических системах сохраняют достаточно высокую прочность, и при температурах, приближающихся к температуре эвтектики ( $0,75\text{-}0,8T_{эвт}$ ), проявляют переход от хрупкого разрушения к вязкому с повышением разрушающего напряжения (системы  $\text{MeC-MeB}_2$ ,  $\text{SiC-MeB}_2$  и аналогичные).

2. Композиции в системах с несовместимыми компонентами, в которых нагрев сопровождается возможными изменениями состояния межфазных границ, катастрофически разрушаются с приближением  $T$  к  $T_{спек}$ .

В связи с повышением интереса к керамкам с наноразмерными структурными составляющими остро стоит проблема разработки таких методов консолидации порошков, которые

нивелировали бы такой негативный процесс, как интенсивный рост зерен при спекании. В этом плане ведутся разработки т.н. импульсных методов уплотнения (высокие давления, электроплазменное спекание и др.), которые проблематично использовать при изготовлении реальных изделий из планируемых для каждого конкретного применения керамик. Естественно, привлекательным становится решение этой задачи для наиболее технологически обеспеченного метода – технологии свободного спекания. Установлено, что введение второй фазы с соизмеримой дисперсностью существенно изменяет картину структурообразования при спекании керамики. Введение дополнительного компонента (см. схему) существенно удлиняет диффузионный путь переноса массы между одноименными фазами, что с учетом механизмов и масштабов переноса массы по межфазным границам на порядки удлиняет время, необходимое для объединения массы одноименных частиц. Экспериментально это подтверждено при разработке износостойких керамик в тройных системах SiC-TiC-TiB<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C-SiC-TiB<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C-W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>-TiB<sub>2</sub> и др.

Из приведенной классификации систем, лежащих в основе создания двухфазной керамики различного назначения, следует, что граничные системы – эвтектические, т.е. наиболее вероятным является эвтектический тип отмеченных тройных систем. Изучение фазовых соотношений, структуры, температуры плавления различных составов подтвердили их эвтектический характер и закономерное изменение температуры плавления тройных эвтектик, например, в системах B<sub>4</sub>C-SiC-Me<sup>d</sup>B<sub>2</sub> (рис. 8). В настоящее время ведутся разработки большой группы керамик с комплексом высоких прочностных, трибологических, электрофизических свойств и их промышленное производство (например, фирмой ВИРИАЛ).

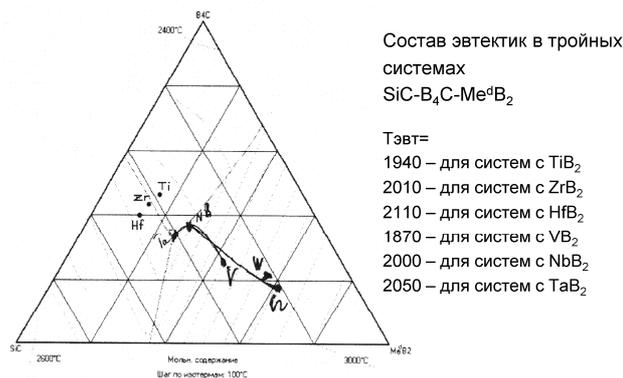
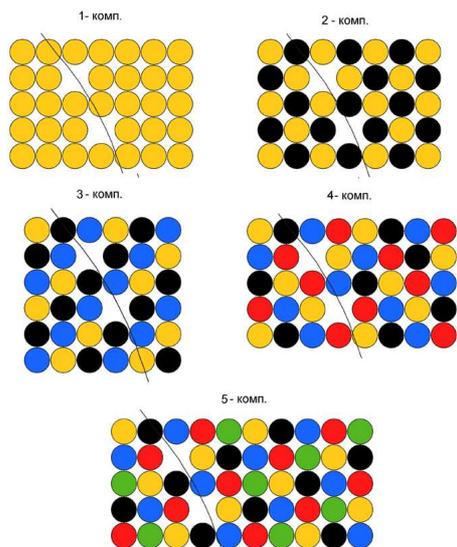


Рис. 8. Эвтектики в тройных системах B<sub>4</sub>C-SiC-Me<sup>d</sup>B<sub>2</sub>.

Керамики, производимые в производственных условиях в зависимости от конкретного применения, могут быть изготовлены в широких пределах структурных характеристик (рис. 9).



- 1 комп – 12-14 част  
 2 комп – 6-7 част  
 3 комп – 4-5 част  
 4 комп – 3-4 част  
 5 комп – 2-3 част
1. Увеличивается диффузионный путь  $\bar{X}=\sqrt{2Dt}$   
 2. Уменьшается объём «сгущаемой массы»  
 3. Замедлен рост частиц по времени на 1,5-2 порядка

Рис. 9. Схема распределения компонентов в гетерофазных смесях с сосуществующими фазами.

Анализ возможных сочетаний тугоплавких веществ из различных классов, образующих эвтектические системы, позволил дифференцировать большой массив систем с числом компонентов  $n \geq 3$  (рис. 10).

- I.  $Me^dC-Me^dB_2$ ;  $Me^dN-Me^dB_2$ ;  $Me^dC-Me^dSi_2$ ;  $Me^dB_2-Me^dSi_2$   
 Системы, перспективные для создания керамики для машиностроения
- II.  $SiC-B_4C-Me^dB_2$  (7)     $SiC-Si_3N_4-Me^dB_2$  (7)  
 $SiC-B_4C-W_2B_5$  (1)     $SiC-Me^dC-Me^dB_2$  (49)  
 $SiC-B_4C-LnB_6$  (14)     $SiC-Si_3N_4-Me^dC_2$   
 $SiC-B_4C-C$  (1) (для композиций с пирографитом!)  
 $B_4C-LnB_6-Me^dB_2$  (98)  
 $SiC-LnB_6-Me^dB_2$  (98)  
 $MeC-W_2B_5-MeB_2$  (42)  
 $B_4C-W_2B_5-Me^dB_2$  (7)  
 $SiC-W_2B_5-Me^dB_2$  (7)
- III.  $SiC-Me^dC-Me^dB_2-W_2B_5$   
 $SiC-Me^dC-Me^dB_2-Me^dSi_2$   
 $SiC-B_4C-Me^dB_2-W_2B_5$   
 $SiC-B_4C-Me^dB_2-W_2B_5-LnB_6$

Рис. 10. Перспективные системы для создания машиностроительной гетерофазной керамики.

Следует обратить внимание на то, что все отмеченные системы – эвтектические. Имеющиеся данные позволяют оценить влияние изменения гетерофазности на ожидаемую температуру плавления эвтектики в таких системах (рис. 11). Имеет место почти двухкратное падение температуры появления жидкой фазы, что очень важно для проведения термообработки в существующих печных агрегатах; с использованием наноразмерных компонентов и комби-

наций их с микронными позволяет в широких пределах регулировать структуру и свойства планируемых к разработке керамик машиностроительного назначения.

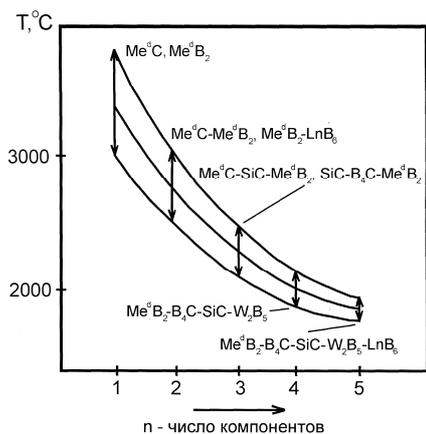


Рис. 11. Влияние многокомпонентности на температуру появления расплава в системе.

Приведенные системы и имеющиеся методы синтеза всех выделенных классов веществ в наномасштабных размерах обеспечивают надежный физико-химический базис и перспективу развития машиностроительной керамики с регулируемой структурой для экстремальных условий службы.