

УДК 639.89:546.273.171      Добрянский В.М., Лугаков Н.Ф., Занке-  
вич В.А., Крот О.И., Федоров А.Д.

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМОБАРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА УПРУГИЕ СВОЙСТВА НИТРИДНОЙ КЕРАМИКИ

БИМСХ, БелРНПОПМ

Нитридная керамика используется в качестве термостойкого и высокопрочного конструкционного материала в различных областях техники, в частности, деталей керамических тепловых двигателей [1]. Известно [1-4], что выбор оптимальных режимов формования и синтеза изделий из нитридной керамики зависит от многих факторов, например, размера частиц порошка, его состава и физико-механических свойств, конструкций пресс-форм, среды, передающей давление, сложности изделия, длительности нагружения, режимов тепло- и массопереноса. Одним из наиболее известных методов получения нитридных керамик является формование изделия с последующим длительным спеканием в азотной среде. Для уменьшения пористости нитридных керамик по данному методу обычно используют различные активирующие добавки [1-3]. Без активирующих добавок высокую плотность изделия из нитридных керамик можно получить, используя горячее прессование при высоких давлениях. Упругие свойства керамик из нитридов алюминия, кремния, титана в зависимости от давления прессования и режимов горячего прессования изучены недостаточно.

Значительную информацию об упругих свойствах веществ можно получить, исследуя распространение в них ультразвуковых волн. Измерение скорости ультразвуковых волн проводили импульсным методом [5,6]. Плотность (кажущаяся) определялась методом гидростатического взвешивания по известной методике. Размеры образцов определяли сточностью до 1 мкм. Термобарическую обработку заготовок в виде дисков диаметром 6,0 - 8,0 мм, высотой 4,0 - 6,0 мм проводили с использованием аппаратов высокого давления типа "наковальня с лункой" [8]. В качестве исходных порошков использовали дисперс-

ные порошки размером порядка 0,1 мкм, полученные плазмохимическим способом.

При формировании изделий больших размеров используют импульсное нагружение с длительностью  $10^{-4}$  -  $10^{-3}$  с [7]. В табл. I приводится модуль упругости формованных изделий при длительности нагружения  $10^{-3}$  с в зависимости от давления прессования. Из табл. I видно, что модуль упругости и плотность формованных изделий с повышением давления возрастают.

Наименование материала	AlN			TiN			Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>		
$P$ , ГПа	0,1	0,25	0,4	0,1	0,25	0,4	0,1	0,25	0,4
$\rho$ $10^3$ , кг/м <sup>3</sup>	1,04	1,43	1,57	2,24	2,54	2,7	1,04	1,17	1,38
$E$ , ГПа	5,8	10,1	23	5,6	7,1	8,9	2,4	4,9	8,3

$P$  - давление прессования,  $\rho$  - плотность формованных образцов,  $E$  - модуль упругости.

Формованные заготовки имели равномерную глобулярную микроструктуру. Анизотропии упругих свойств в исследуемых образцах не обнаружено.

Холодное прессование заготовок из порошков AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiN до давлений 8,0 ГПа при длительности нагружения 30 с, 90 с, 180 с со скоростями нагружения 0,7 ГПа/с, 0,2 ГПа/с показали, что расслоение заготовок не наблюдается. Микроструктура полученных образцов при давлении прессования 5,0 ГПа и 8,0 ГПа неравномерная, блочного, "ручьевого" типа, что указывает на наличие внутренних механических напряжений. Сколы образцов указывают на "зернистую" структуру холоднопрессованных образцов, которая наиболее выражена у образцов TiN. В полученных заготовках при давлении прессования 4,0 - 5,0 ГПа наблюдалась слабая анизотропия упругих свойств: скорость продольной ультразвуковой волны вдоль оси диска больше, чем в радиальном направлении. Установлено, что плотность  $\rho$ , модуль упругости  $E$  холоднопрессованных заготовок при высоких давлениях удовлетворительно описываются соотношениями:

$$\rho - \rho' = \rho_0 (1 - A e^{-\alpha P}) \quad (1)$$

$$E - E' = E_0 (1 - B e^{-\beta P}) \quad (2)$$

где  $\rho_0$ ,  $E_0$  - теоретические плотность и модуль Юнга  $AlN$ ,  $TiN$ ,  $Si_3N_4$ ;  $\rho'$ ,  $E'$  - плотность и модуль Юнга исходного материала;  $P$  - давление прессования;  $A$ ,  $B$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  - константы. Константы  $A$ ,  $B$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  зависят, в частности, от размеров частиц порошка, скорости нагружения, времени выдержки под давлением, температуры прессования, пористости. Соотношения (1,2) можно представить к более общему виду:

$$\Delta E = E_0 e^{-\gamma n} \quad (3)$$

$$\Delta \rho = \rho_0 e^{-\delta n} \quad (4)$$

где  $\Delta E = E - E_0$ ,  $\Delta \rho = \rho - \rho_0$ ,  $n$  - пористость,  $\gamma$ ,  $\delta$  - константы. Константы  $\gamma$ ,  $\delta$  являются сложной функцией пористости. Из рис. 1 видно, что процесс холодного прессования до 8,0 ГПа можно разбить на три стадии. На 1-й и 3-й стадиях уплотнения зависимость  $\rho(P)$  линейная. С повышением плотности холоднопрессованных образцов  $AlN$ ,  $TiN$ ,  $Si_3N_4$  возрастает скорость продольной ультразвуковой волны  $V_{np}$  в данных материалах. Например,  $V_{np}$  в формованных образцах из  $AlN$  при давлении 4,5 ГПа при длительности нагружения 30 с и скорости подъема давления 0,12 ГПа/с составляет 7850 м/с. Следует отметить, что значение скорости продольной ультразвуковой волны при 20°C в образцах, формованных при импульсном нагружении 0,25 ГПа (см. табл.1) и спеченных в атмосфере азота при 1850°C в течение 2 часов, составляет:  $AlN$  - 8850 м/с,  $TiN$  - 7500 м/с,  $Si_3N_4$  - 8900 м/с.

Вопросам спекания керамик из нитрида алюминия, кремния, титана при высоких давлениях посвящено значительное число работ, например [9,10]. При данной методике получают однофазные образцы керамик со значениями плотности, близкими к теоретическим. Особенности изменения упругих свойств керамик из нитридов алюминия, титана, кремния от режимов горячего прессования при высоких давлениях практически не изучены. На рис. 2 видно, что с увеличением

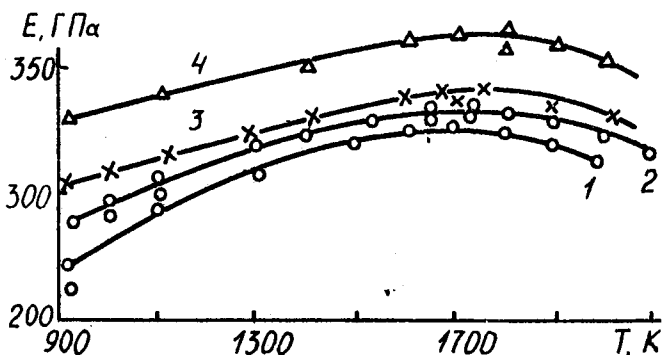


Рис. 1 Зависимости модуля упругости  $E$  от давления прессования при различных температурах: 1 -  $AlN$  -  $T = 300$  К; 2 -  $Si_3N_4$  -  $T = 300$  К; 3 -  $TiN$  -  $T = 300$  К; 4 -  $AlN$  -  $T = 300$  (зависимость относительной плотности  $\rho/\rho_0$  ( $P$ ),  $\epsilon$ ); образцы керамики из  $AlN$  холоднопрессованные при различных давлениях и спеченные в атмосфере азота при 2123 К в течение 2 часов; 6 -  $AlN$  -  $T = 1500$  К ( $\epsilon = 30$  с); 7 -  $Si_3N_4$  -  $T = 1500$  К ( $\epsilon = 30$  с).

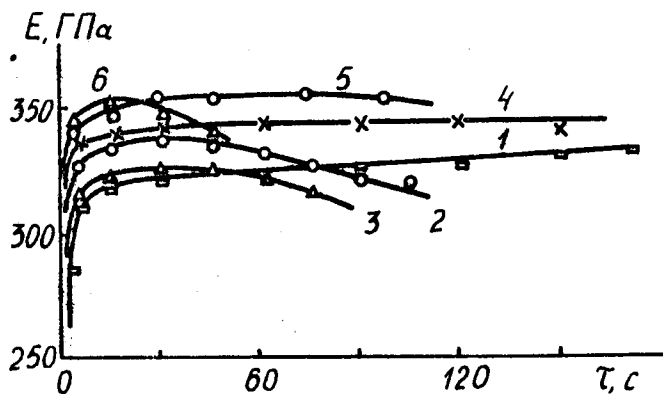


Рис. 2 Зависимости модуля упругости  $E$  от температуры спекания при различных давлениях ( $\epsilon = 30$  с): 1 -  $AlN$  (6,0 ГПа); 2 -  $TiN$  (6,0 ГПа); 3 -  $TiN$  (7,0 ГПа); 4 -  $Si_3N_4$  (6,0 ГПа)

температуры спекания до определенного значения при высоких давлениях модуль упругости возрастает. Уменьшение модуля упругости при более высоких температурах обусловлено уменьшением значения скорости продольной ультразвуковой волны  $V_{np}$ . К причинам уменьшения значений  $V_{np}$  можно отнести изменение микроструктуры и увеличение концентрации дефектов типа замещения, образование оксинитридов и оксидов алюминия, кремния, титана. С повышением давления кривые  $V_{np}(T)_p$  смещаются в сторону более низких температур. Это связано с тем, что вследствие увеличения энергии активации интенсивный процесс масс- и теплопереноса в процессе спекания наблюдается при более низких температурах. Установлено, что получаемая плотность образцов  $AlN$ ,  $TiN$ ,  $Si_3N_4$  достигала 99,5 - 99,9 % от их теоретической плотности. Микроструктура спеченных образцов  $AlN$ ,  $TiN$ ,  $Si_3N_4$  при 1700°C и давлении 7,0 ГПа в течение 90 с неоднородная, "ручьевого" типа, что указывает на наличие внутренних механических напряжений. Характер разрушения хрупкий, преимущественно транскристаллитного типа.

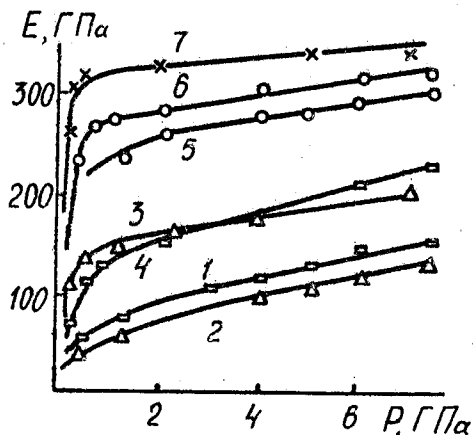


Рис. 3 Зависимости модуля упругости  $E$  от времени спекания при давлении 7,0 ГПа и различных температурах спекания: 1 -  $AlN$  -  $T = 1500$  К; 2 -  $AlN$  -  $T = 1600$  К; 3 -  $AlN$  -  $T = 1700$  К; 4 -  $Si_3N_4$  -  $T = 1500$  К; 5 -  $Si_3N_4$  -  $T = 1700$  К; 6 -  $Si_3N_4$  -  $T = 1800$  К.

При определенных температурах спекания под высоким давлением модули упругости зависят от времени спекания (рис. 3). Уменьшение модуля упругости керамик, полученных при  $T > 1500 - 1700^{\circ}\text{C}$  и давлении 7,0 ГПа, с увеличением времени спекания является следствием процесса диссоциации молекул  $AlN$ ,  $TiN$ ,  $Si_3N_4$ . С уменьшением давления прессования, вероятно, температура, при которой начинается процесс диссоциации данных нитридов, повышается. Для уменьшения процесса диффузии молекул азота из рабочего объема в контейнер образец необходимо помещать в защитный металлический контейнер.

Таким образом, в работе показано, что, используя методику горячего прессования при высоких давлениях 5,0 - 7,0 ГПа с временами спекания порядка 60 - 120 с, можно получить однофазную керамику из нитридов алюминия, титана и кремния со значениями модулей упругости близкими к теоретическим [10].

#### Л и т е р а т у р а

1. Гнесин Г.Г. Бескислородные керамические материалы.-Киев: Наукова думка.-1988.-151 с.
2. Химия и физика нитридов /Под ред. Самсонова Г.В.- Киев: Наукова думка.-1969.-179 с.
3. Самсонов Г.В. Неметаллические нитриды.-Киев:Наукова думка.-1982.-286 с.
4. Тонкая техническая керамика /Под ред. Ямагида Х.-М.:Металлургия.-1986.-280 с.
5. Труэлл Р., Эльбаум Ч., Чик В. Ультразвуковые методы в физике твердого тела.-М.:Мир.-1972.-307 с.
6. Ультразвук /Под ред. Голяминой И.П. - М.:Сов.энциклопедия.-1979.- 400 с.
7. Порошковые материалы и напыленные покрытия /Под ред. Митина Б.С.-М.:Металлургия.-1987.-791 с.
8. Циклис Д.С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях.-М.:Химия.-1966.-371 с.
9. Анизотропия структурных изменений тугоплавких соединений под действием высоких давлений /Быкова А.И., Ключков Л.А., Рогачинская А.А. и др. //Тезисы докладов XI Международной конферен-

соединения некоторых биметаллов при ударном нагружении и их влияние на механические свойства // В кн.: Металловедение и прочность материалов, Труды Волгоградского политехнического института, вып. У.-Волгоград.-1972.-С.214-219.

2. Эпштейн Г.Н. Стрoение металлов, деформированных взрывом.- М.: Металлургия.-1980.-254 с.

3. Волчков В.М., Козлов А.А., Кулаков И.А. Влияние подвижных дислокаций на диффузию в металлах // В кн.: Металловедение и прочность материалов: Труды Волгоградского политехнического института, вып. У1.-Волгоград.-1974.-С.250-253.

4. Альшиц В.И., Инденбом В.Л. Динамическое торможение дислокаций.-УФН, 1975.-Т.115.-С.3-39.

5. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов.-Л.:Наука, 1975.-527 с.

6. Cowan G.R.//Trans. Met. Soc. AIME.-1965.-V. 253.-P. 1120.

УДК 546.273.171 + 661.659:536.46

Добрянский В.М., Занкевич В.А.  
Ракицкий Э.Б., Ракицкая Л.И.  
Степень А.Р.

#### УПРУГИЕ СВОЙСТВА ПЛОТНЫХ МОДИФИКАЦИЙ НИТРИДА БОРА

БИМСХ, ИФТТН АН БССР

Теоретически модули упругости плотных модификаций кубического нитрида бора в ряде работ, например [1], оценивали по известным значениям модулей упругости материала стандарта, используя соотношения:

$$E_x = E_o \left( \frac{1-2\sigma_x}{1-2\sigma_o} \right) \frac{T_{sx}}{T_{so}} \left( \frac{V_{ax}}{V_{ao}} \right) \left( \frac{C_o}{C_x} \right)^{2/3} \quad (1)$$

где  $E_x$ ,  $E_o$  - модуль Юнга исследуемого и эталонного вещества;  $T_{sx}$ ,  $T_{so}$  - температуры плавления;  $V_{ax}$ ,  $V_{ao}$  - атомный объем. Используя соотношение (1) в [1], рассчитаны модули упругости кубического нитрида бора со сфалеритной структурой при использовании в качестве эталона алмаз, а при определении значения  $E$  кубического нитрида бора со структурой вюрцита в качестве эталона