

05

Динамическая прочность реакционно-спеченной керамики карбида бора

© А.С. Савиных,^{1,2} Г.В. Гаркушин,^{1,2} С.В. Разоренов,^{1,2} В.И. Румянцев³

¹ Институт проблем химической физики РАН,
142432 Черноголовка, Московская область, Россия
e-mail: savas@icp.ac.ru

² Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050 Томск, Россия

³ ООО „Вириал“,
194156 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 30 июля 2014 г.)

Представлены результаты измерений волновых профилей ударного сжатия трех модификаций керамики карбида бора в диапазоне напряжений сжатия 3–19 ГПа. Определены значения динамических пределов упругости и откольной прочности материалов. Подтверждено, что откольная прочность высокотвердой керамики немонотонно изменяется с увеличением напряжения сжатия в ударной волне.

Введение

Высокотвердые керамики используются в условиях, сопряженных с интенсивными ударными воздействиями, в связи с чем необходимо знать их прочностные свойства при ударных нагрузках с параметрами, сравнимыми с ожидаемыми в реальных ситуациях. На практике применяются керамические материалы, изготавливаемые по различным технологиям и отличающиеся, с одной стороны, плотностью, размером зерна, составом и твердостью, а с другой — стоимостью и возможностью массового изготовления. Для оптимального выбора материала и совершенствования технологии изготовления высокотвердых керамик важно иметь возможность сопоставления не только их интегральных служебных характеристик, таких, как, например, предел пробития, но и первичных механических свойств, в частности динамических пределов упругости и прочности. Модули упругости и скорости звука также являются важными характеристиками высокотвердых керамических материалов, поскольку они определяют скорость делокализации ударной нагрузки и динамический импеданс материала, а следовательно, оказываемое керамической пластиной давление на ударник. Помимо прочего, эти характеристики необходимы для калибровки моделей и определяющих соотношений, используемых в расчетах высокоскоростных соударений. Пример такого использования результатов измерений динамической прочности керамики карбида бора можно найти в работе [1].

Прочностные характеристики материалов в условиях ударных нагрузок малой длительности определяются методами механики ударных волн в твердом теле. Измерения основываются на том, что процессы упруго-пластического деформирования и разрушения приводят к появлению специфических особенностей в структуре интенсивных волн сжатия и разрежения. Обзор резуль-

татов ранних ударно-волновых экспериментов с керамическими материалами можно найти в монографии [2].

В настоящей работе представлены результаты динамических прочностных свойств реакционно-спеченной керамики на основе карбида бора, изготовленной при различных параметрах технологических процессов и несколько различающихся структурой, размером зерна и прочностными характеристиками в обычных условиях, при давлениях ударного сжатия в области упругого деформирования и выше упруго-пластического перехода. Для получения необходимых данных была проведена экспериментальная регистрация волновых профилей ударных волн в керамике на основе карбида бора с помощью лазерного доплеровского измерителя скорости в диапазоне давлений ударного сжатия 3–19 ГПа.

Изучение и практическое применение реакционного спекания карбида бора для получения броневой керамики началось еще в 60–70-е годы 20 века [3–5]. Ренессанс этого направления идет с конца 90-х годов, и главные результаты по механизму образования, структуре и свойствам этого материала обобщены в [6]. Процессы реакционного спекания карбида бора включают обычные стадии процессов получения керамики: смешение определенных фракций исходных карбидов с углеродными компонентами и связующим, формование, сушку-полимеризацию и собственно реакционное спекание, т.е. пропитку сформованных заготовок парами и расплавом кремния. Механизм получения реакционно-спеченного карбида бора включает в себя образование карбидов $B_{12}(B,C,Si)_3$ вокруг исходных зерен карбида бора, формируя структуру типа „ядро-оболочка“ [7,8]. Конечная структура реакционно-спеченного карбида бора включает четыре фазы: B_4C (исходный), $B_{12}(B,C,Si)_3$, SiC и кремний, в которых растворены бор и углерод. Причем соотношение и формы всех этих составляющих могут регулироваться исходным составом и технологическим режимом процесса получения.

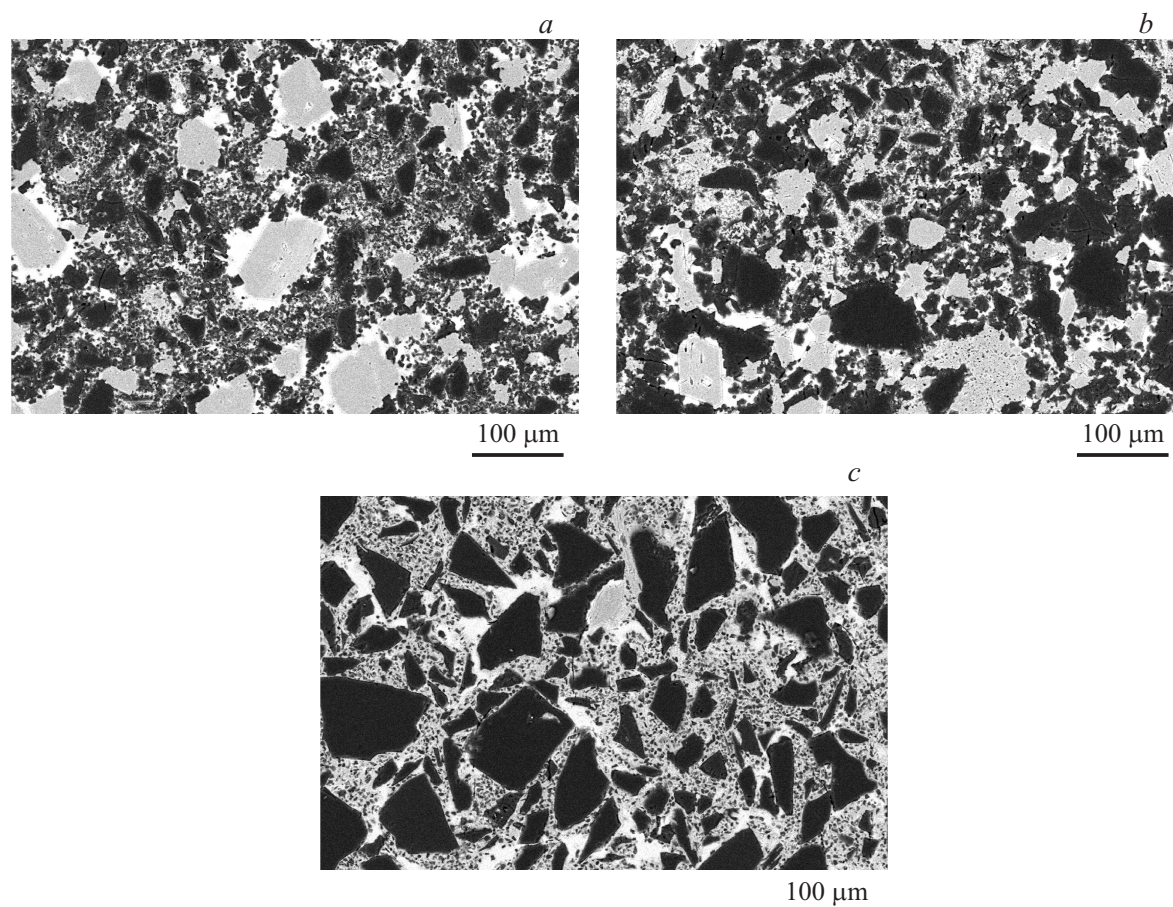


Рис. 1. Шлифы образцов керамики карбида бора в отраженных электронах: *a* — B₄C-1, *b* — B₄C-2, *c* — B₄C-3.

Структуру реакционно-спеченных материалов можно охарактеризовать безразмерным параметром Z [9]:

$$Z = \langle H \rangle / \alpha l,$$

где α — объемная доля бора, $\langle H \rangle$ — средняя хорда карбидного каркаса, включающего в себя карбид бора, сложный карбид бора и вторичный карбид кремния, l — средний линейный размер зерен бора.

Динамический предел упругости керамики карбида бора лежит в диапазоне от 9.5 до 19.6 GPa в зависимости от плотности, которая в проведенных экспериментах варьировалась от 2.13 до 2.6 g/cm³ [10–18]. Откольная прочность керамики B₄C измерялась [10,16,19] при значениях напряжения ударного сжатия, предшествующего откольному разрушению, не превышающих динамический предел упругости керамики. В этом диапазоне откольная прочность горячепрессованных, спеченных и реакционно-спеченных керамик варьируется от 0.3 GPa до 1.2 GPa. В работе [16] найдено, что с увеличением интенсивности ударного сжатия и приближением к динамическому пределу упругости откольная прочность реакционно-спеченной керамики карбида бора падает до нуля. По другим измерениям [10,19] откольная прочность остается практически неизменной вплоть до предела упругости.

Материал и постановка экспериментов

Исследовались три типа керамик карбида бора, изготовленных с использованием различных вариантов процесса реакционного спекания и отличающихся размером зерна и морфологическими особенностями структуры. В табл. 1 представлены измеренные значения плотности, продольной скорости звука, прочности на изгиб, модуля Юнга и безразмерного комплексного параметра Z исследованных материалов. Образцы представляли собой плоскопараллельные пластины с размерами 6 × 50 × 50 mm со шлифованными поверхностями. Поперечные размеры пластин были достаточными для обеспечения условия одномерной деформации в течение всего времени регистрации.

Таблица 1. Исходные характеристики исследуемых образцов керамики

Материал	ρ_0 , g/cm ³	c_l , km/s	σ_{flex} , MPa	E , GPa	Z
B ₄ C-1	2.65	12.255 ± 100	260	410	25
B ₄ C-2	2.640	12.323 ± 50	245	400	19
B ₄ C-3	2.650	12.351 ± 50	270	415	50

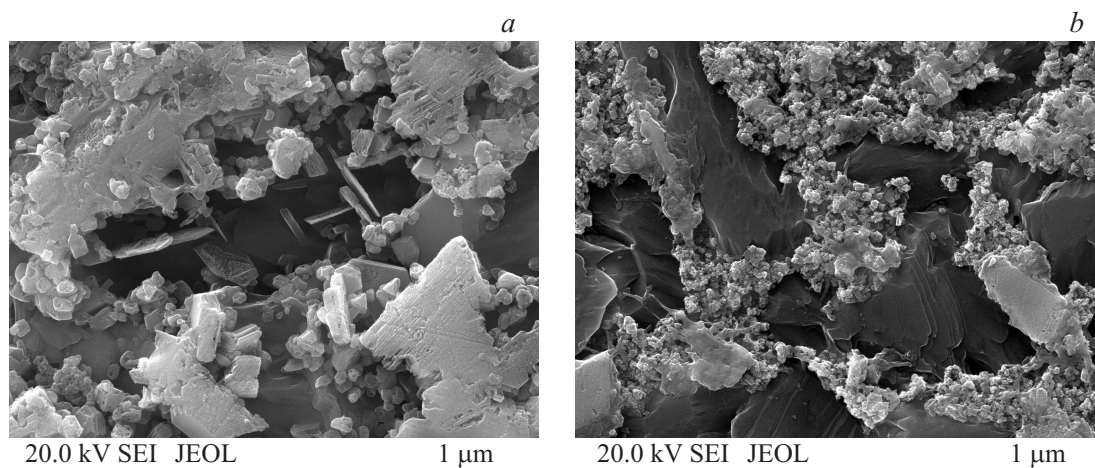


Рис. 2. Шлифы образцов керамики карбида бора в отраженных электронах: *a* — V_4C-1 , *b* — V_4C-3 .

На рис. 1 и 2 показаны шлифы образцов в отраженных электронах. Травление выполнялось раствором Мураками, т.е. смесью растворов 20% NaOH и 20% $K_3(Fe(CN)_6)$ в соотношении 50/50, при этом удаляется кремниевая фаза и частично $B_{12}(B,C,Si)_3$. Объемное содержание кремния в материале V_4C-3 составило 7%, в материале V_4C-2 — 10% и в материале V_4C-1 — 15%, что при небольшом различии в плотности означает некоторую разницу в соотношении составляющих структуру карбидных фаз и их морфологии.

В материале V_4C-2 вторичный карбид кремния представлен зернами от субмикронных до размеров, сопоставимых с крупной фракцией исходного V_4C — около $100\ \mu m$ (рис. 1, *b*), причем наряду с этими зернами в расплаве кремния образуются пластичные кристаллы. В отличие от материала V_4C-2 в образцах серии V_4C-1 карбид кремния преимущественно образует крупные хорошо ограниченные кристаллы размером до $100\ \mu m$ (рис. 1, *a*) при том, что карбид бора имеет значительно меньшие размеры от нескольких микрон до $30-40\ \mu m$ (рис. 2, *a*). В противоположность материалам V_4C-1 и V_4C-2 в структуре материала V_4C-3 практически не встречаются крупные зерна карбида кремния (рис. 1, *c*), и он представлен субмикронными и наноразмерными частицами в кремниевой фазе (рис. 2, *b*). Последнее обстоятельство, так же как и образование пластичных кристаллов карбида кремния в кремниевой фазе, в дополнение к предположению о повышении в ней плотности дислокаций и увеличению пластичности [20] приводит к значительному увеличению коэффициента интенсивности напряжений у реакционно-спеченного карбида бора ($5.0-5.3\ MPa\ m^{1/2}$) относительно карбида кремния ($3.5-4.0\ MPa\ m^{1/2}$).

В табл. 2 приведены количественные характеристики условий ударно-волнового нагружения, такие как толщины ударника, экрана и скорость ударника. Интенсивные волны сжатия в образцах генерировались ударом пластины из алюминия или полиметилметакрилата (PMMA) через промежуточный экран из того же

Таблица 2. Параметры экспериментов

h_{imp}, mm	h_{bp}, mm	$V_{imp}, m/s$
Al/2	Al/2	1800
PMMA/1.1	—	650 ± 50
Al/2	Al/2	600

материала. Экран использовался для отсекающей воздушной волны, образующейся перед летящим ударником. Метание ударников осуществлялось с применением взрывных устройств [21]. Используемые конфигурации разгонных устройств позволили получать напряжения сжатия в исследуемых керамиках в диапазоне 3–19 GPa. Этот диапазон включает параметры значительно ниже предела упругости керамик и область неупругого деформирования при напряжениях, близких или значительно выше предела упругости.

В экспериментах регистрировались профили $u_{fs}(t)$ скорости свободной поверхности образца как функции времени. Измерения проводились с использованием лазерного доплеровского измерителя скорости VISAR [22], имеющего в использовавшейся конфигурации временное разрешение 0.8 ns. В качестве отражателя лазерного излучения использовался слой алюминия, нанесенный на поверхность образца вакуумным напылением.

Результаты измерений

На рис. 3 измеренные значения продольной скорости звука сопоставлены с известными из литературы данными в зависимости от начальной плотности керамики V_4C . Результаты измерений скорости звука реакционно-спеченных композитных керамик выпадают из общей зависимости, построенной по данным для спеченных и горячепрессованных материалов. В числе примесей реакционно-спеченная керамика V_4C содержит

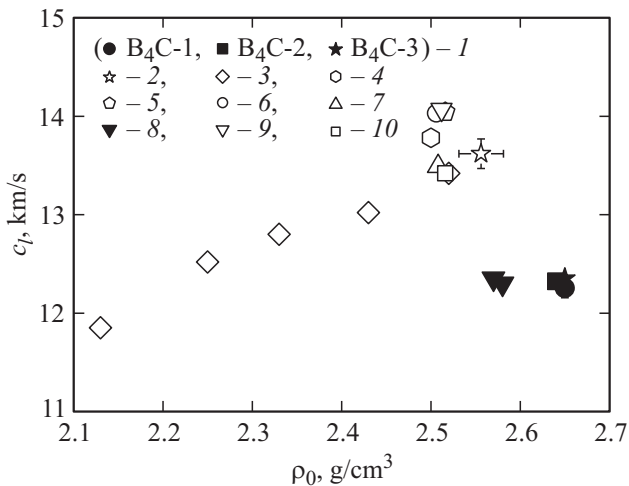


Рис. 3. Зависимость продольной скорости звука керамики B_4C от начальной плотности: 1 — данные, полученные в настоящей работе; 2 — горячепрессованный, размер зерна $1-10\ \mu m$ [12]; 3 — Dow Chemical, размер зерна $2.5\ \mu m$ [13]; 4 — горячепрессованный, Norton Co., 99.7% B_4C [14]; 5 — размер зерна $10\ \mu m$ [11]; 6 — Dow Chemical, размер зерна $3\ \mu m$ [15]; 7 — горячепрессованный, размер зерна $15\ \mu m$, Cersom, 99.7% B_4C [18,19]; 8 — реакционно-спеченный композит на основе B_4C с добавкой SiC [16]; 9 — горячепрессованный [10]; 10 — горячепрессованный [17].

более плотный карбид кремния, что повышает среднюю плотность композитного материала, но наряду с другими примесями понижает скорость звука в ней.

На рис. 4 представлены профили скорости свободной поверхности образцов B_4C трех типов, полученные при ударно-волновом нагружении разной интенсивности. При максимальных параметрах нагрузки (рис. 4, *a*) волновые профили фиксируют выход на поверхность упругого предвестника с резким скачком напряжения до величины динамического предела упругости (HEL). За областью относительно медленного нарастания или постоянства параметров за фронтом упругого предвестника следует четко выраженная пластическая ударная волна с малым временем нарастания. После отражения импульса сжатия от свободной поверхности внутри образца генерируются растягивающие напряжения, что приводит к его откольному разрушению. Величина откольной прочности пропорциональна декременту скорости от ее максимального значения до минимума перед фронтом откольного импульса; малое уменьшение скорости до момента откольного разрушения и практически неразличимый откольный импульс указывают на низкое сопротивление откольному разрушению (откольную прочность) керамики.

При скорости алюминиевого ударника около $600\ m/s$ (рис. 4, *b*) на профилях скорости свободной поверхности наблюдается выход на поверхность упругой волны, после которого скорость свободной поверхности практически постоянна. В момент ожидаемого выхода на поверхность волны разрежения и откольного импульса,

указанного на фигуре стрелкой, регистрируется выход на свободную поверхность слабой волны разрежения. Откольная прочность керамики карбида бора также невелика и имеет наибольшую величину в области параметров существенно ниже динамического предела упругости (рис. 4, *c*).

Величина динамического предела упругости σ_{HEL} определялась по измеренному профилю скорости свободной поверхности как $\sigma_{HEL} = \rho_0 U_e u_{HEL}/2$, где u_{HEL} — значение скорости свободной поверхности за фронтом упругого предвестника, U_e — скорость упругой ударной

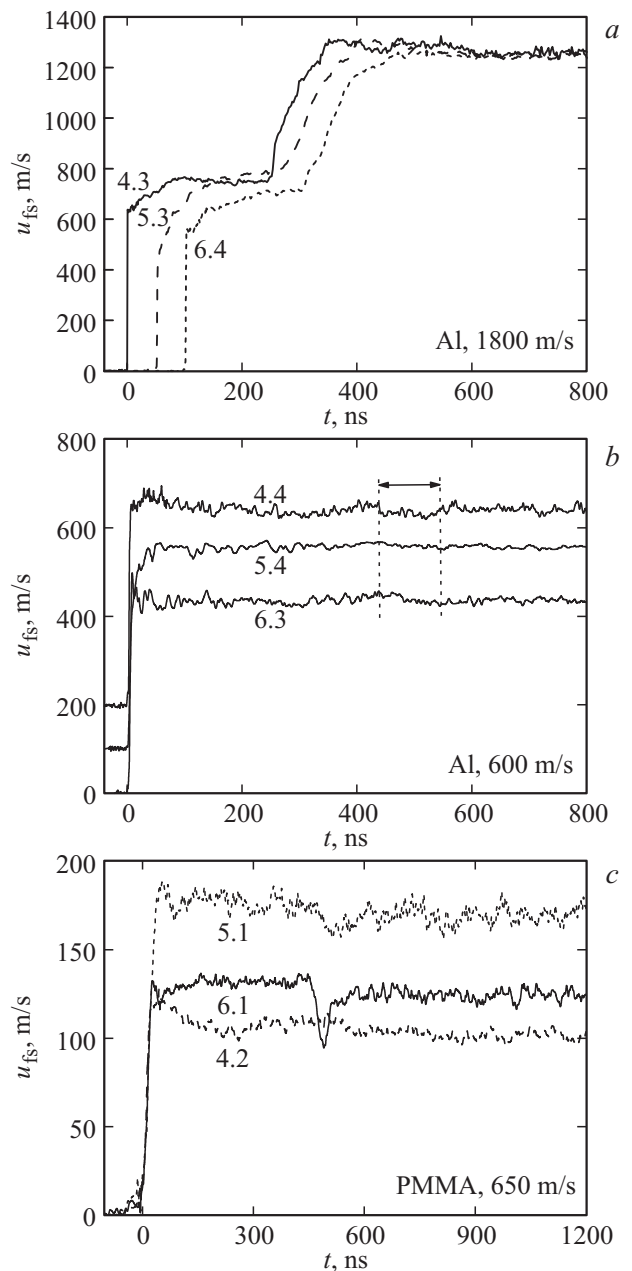


Рис. 4. Профили скорости свободной поверхности образцов керамики B_4C при нагружении ударной волной различной амплитуды. На рисунках указаны материал и скорость ударника. Стрелкой на фрагменте *b* указано время выхода ожидаемого откольного импульса.

Таблица 3. Прочностные характеристики керамики на основе карбида бора

Материал	№	h_{sample}, mm	$c_l, km/s$	$\rho_0, g/cm^3$	σ_{max}, GPa	$u_{HEL}, m/s$	σ_{HEL}, GPa	$\Delta u_{fs}, m/s$	σ_{sp}, GPa
B ₄ C-1	4.2	5.983	12.160	2.650	1.8	—	—	9	0.15
	4.3	5.942	12.329		17.7	630	10.29	53	0.87
	4.4	5.991	12.277		7.1	—	—	10	0.16
B ₄ C-2	5.1	5.941	12.275	2.640	2.85	—	—	19	0.31
	5.3	5.964	12.373		17.7	475–	7.76–	52	0.85
					627	10.24			
5.4	5.946	12.322	7.4	—	—	0	0		
B ₄ C-3	6.1	5.979	12.303	2.650	2.1	—	—	37	0.60
	6.3	5.957	12.358		7.1	—	—	12	0.20
	6.4	5.979	12.404		17.5	553	9.09	22	0.36

волны, которую принимали равной продольной скорости звука c_l . Откольная прочность рассчитывалась по измеренной величине Δu_{fs} как $\sigma_{sp} = \rho_0 c_l \Delta u_{fs} / 2$, где Δu_{fs} — регистрируемый начальный участок волны разрежения перед фронтом откольного импульса.

Результаты расчета динамического предела упругости и откольной прочности, а также максимального напряжения ударного сжатия, полученных из обработки волновых профилей, зарегистрированных в экспериментах с образцами керамики на основе карбида бора, представлены в табл. 3. Величины динамического предела упругости и откольной прочности варьируются

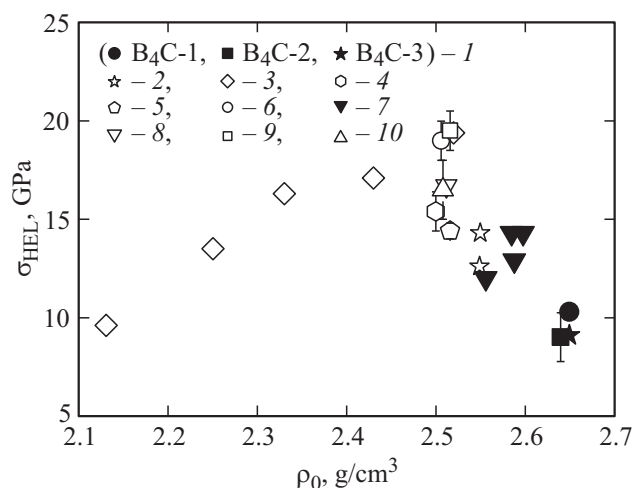


Рис. 5. Зависимость динамического предела упругости керамики B₄C от начальной плотности: 1 — данные, полученные в настоящей работе; 2 — горячепрессованный, размер зерна 1–10 μm [12]; 3 — Dow Chemical, размер зерна 2.5 μm [13]; 4 — горячепрессованный, Norton Co., 99.7% B₄C [14]; 5 — размер зерна 10 μm [11]; 6 — Dow Chemical, размер зерна 3 μm [15]; 7 — реакционно-спеченный композит на основе B₄C с добавкой SiC [16]; 8 — горячепрессованный [10]; 9 — горячепрессованный [17]; 10 — горячепрессованный, размер зерна 15 μm, Cercom, 99.7% B₄C [18].

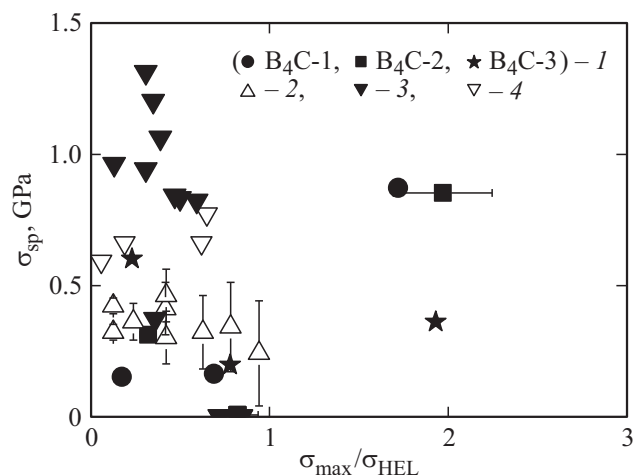


Рис. 6. Зависимость откольной прочности керамики B₄C от начальной плотности: 1 — данные, полученные в настоящей работе; 2 — горячепрессованный, размер зерна 15 μm, 99.7% B₄C [19]; 3 — реакционно-спеченный композит на основе B₄C с добавкой SiC [16]; 4 — горячепрессованный [10].

от материала к материалу. Нерегулярные осцилляции на волновых профилях свидетельствуют о существенно гетерогенном характере неупругой деформации.

На рис. 5 и 6 представлены результаты измерений прочностных характеристик керамических образцов на основе карбида бора всех трех типов — динамического предела упругости в зависимости от плотности образцов и откольной прочности в зависимости от интенсивности давления ударного сжатия. Там же представлены данные динамических измерений других авторов для аналогичных или близких по составу керамик.

Измеренные значения динамического предела упругости реакционно-спеченных керамик карбида бора варьируются в пределах 7.8–10.3 GPa и выпадают из общей зависимости $\sigma_{HEL}(\rho_0)$. Откольная прочность в области упругого сжатия варьируется от 0 до 0.6 GPa,

близка к нулю после ударного сжатия вблизи предела упругости. Интересно, что после значительного превышения предела упругости откольная прочность не только восстанавливается, но в некоторых случаях становится даже более высокой, чем в области упругого деформирования. Сопоставление с литературными данными затруднено тем, что использовались различные способы определения откольной прочности, имеющие различную систематическую погрешность. Этим объясняется также и большой разброс экспериментальных данных на рис. 6.

Заключение

Проведенные измерения продемонстрировали чувствительность динамических пределов упругости и прочности к особенностям структуры реакционно-спеченных керамик, связанных с технологическими параметрами процесса их изготовления. Это дает основание утверждать, что ударно-волновые измерения могут быть полезны для контроля качества и оптимизации технологии изготовления высокотвердых керамик.

Показано, что относительно недорогая реакционно-спеченная керамика карбида бора имеет динамические прочностные характеристики, вполне сравнимые с таковыми для горячепрессованных керамик. Подтверждено, что сопротивление откольному разрушению высокотвердой керамики немонотонным образом изменяется с увеличением напряжения за фронтом волны сжатия, предшествующей возникновению растягивающих напряжений и разрушению материала. Для керамики карбида бора это показано впервые. Вероятно, падение откольной прочности с приближением к динамическому пределу упругости вызвано микроразрушениями в окрестности пор и низкомолекулярных включений в материале при одноосном сжатии [23]. При дальнейшем сжатии образовавшиеся микротрещины должны закрываться, а материал „залечиваться“ под действием высоких давлений.

Список литературы

- [1] *Holmquist T.J., Johnson G.R.* // J. Appl. Phys. 2006. Vol. 100. P. 093 525.
- [2] *Kanel G.I., Razorenov S.V., Fortov V.E.* Shock-wave phenomena and the properties of condensed matter. NY: Springer, 2004. 320 p.
- [3] *Propper P.* // Special Ceramics. London: British ceramics research association, 1960. P. 209–219.
- [4] *Propper P.* Production of dense bodies of silicon carbide. Патент США № US3275722 от 27.09.1966.
- [5] *Taylor K., Palicka R.* Dense carbide composite bodies and method of making same. Патент США № US3796564 от 12.03.1974.
- [6] *Dariel M.P., Frage N.* // Adv. Appl. Ceram. 2012. Vol. 111. N 5–6. P. 301–310.
- [7] *Hayun S., Frage N., Dariel M.P.* // J. Solid State Chem. 2006. Vol. 179. N 9. P. 2875–2879.
- [8] *Hayun S., Weizmann A., Dariel M.P., Frage N.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2010. Vol. 30. N 4. P. 1007–1014.
- [9] *Румянцев В.И., Бойков С.Ю., Осмаков А.С., Фищев В.И.* // Огнеупоры и техническая керамика. 2007. Т. 12. С. 29–34.
- [10] *Winkler W.D., Stimp A.J.* // In: Shock compression of condensed matter–1991 / Ed. by S.C. Schmidt, R.D. Dick, J.W. Forbes, D.G. Tasker. Amsterdam: North-Holland, 1992. P. 475–478.
- [11] *Kipp M.E., Grady D.E.* // In: Shock Compression of Condensed Matter–1989 / Ed. by S.C. Schmidt, J.N. Johnson, L.W. Davison. Amsterdam: North-Holland, 1990. P. 377–380.
- [12] *Savinykh A.S., Kanel G.I., Razorenov S.V., Rajendran A.* Shock compression of condensed matter–2005 / Ed. by M.D. Furnish, M. Elert, T.P. Russell, C.T. White. AIP CP 845. 2006. P. 888–891.
- [13] *Brar N.S., Rosenberg Z., Bless S.J.* Compression of Condensed Matter–1991 / Ed. by S.C. Schmidt, R.D. Dick, J.W. Forbes, D.G. Tasker. Amsterdam: North-Holland, 1992. P. 467–470.
- [14] *Gust W.H., Royce E.B.* // J. Appl. Phys. 1971. Vol. 42. P. 276–295.
- [15] *Grady D.E.* // In: High-Pressure Science and Technology–1993 / Ed. by S.C. Schmidt, J.W. Shaner, G.A. Samara, M. Ross. NY: American Institute of Physics, 1994. P. 741–744.
- [16] *Hayun S., Frage N., Dariel M.P., Zaretsky E.* Shock compression of condensed matter–2007 / Ed. by M. Elert, M.D. Furnish, R. Chau, N. Holmes, J. Nguyen. AIP CP 955, 2007. P. 747–750.
- [17] *Zhang Y., Mashimo T., Uemura Y., Uchino M., Kodama M., Shibata K., Fukuoka K., Kikuchi M., Kobayashi T., Sekine T.* // J. Appl. Phys. 2006. Vol. 100. P. 113 536.
- [18] *Vogler T.J., Reinhart W.D., Chhabildas L.C.* // J. Appl. Phys. 2004. Vol. 95. N. 8. P. 4173–4183.
- [19] *Bartkowski P.T., Dandekar D.P., Grove D.J.* Shock Compression of Condensed Matter–2001 / Ed. by M.D. Furnish, N.N. Thadhani, Y. Horie. AIP CP 620, 2002. P. 779–782.
- [20] *Aghajanian M., Morgan B., Singh J., Mears J., Wolffe B.* // Ceram. Trans. 2002. Vol. 134. P. 527–540.
- [21] *Канель Г.И., Разоренов С.В., Уткин А.В., Фортвов В.Е.* Ударно-волновые явления в конденсированных средах. М.: Янус-К, 1996. 407 с.
- [22] *Barker L.M., Hollenbach R.E.* // J. Appl. Phys. 1972. Vol. 43. P. 4669–4675.
- [23] *Гольдштейн П.В.* // Успехи механики. 2003. Т. 2. Вып. 2. С. 3–20.