

КОРОЗІЙНА СТІЙКІСТЬ ТА ЧУТЛИВІСТЬ МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КЕРАМІКИ СИСТЕМИ ZrB_2-CrB_2

д.ф.-м. н. О.М. Григор'єв¹, к.т.н. І.П. Нешпор¹, к.т.н. Мосіна Т.В.¹,
професор А.М. Степанчук А.М.², магістрант Д.В. Ведель Д.В.²

¹Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

²Національний технічний університет України «КПІ», Інженерно – фізичний факультет, кафедра ВТМ і ПМ
E-mail: VedelDV@gmail.com

В роботі досліджувався вплив добавки CrB_2 на процес спікання, корозійну стійкість, та деякі механічні характеристики кераміки на основі дибориду цирконію. Зразки отримувалися методом гарячого пресування на установці СПД–120. Фазовий склад досліджувався методом рентгенофазового аналізу, корозійна стійкість вивчалася при температурі $1500^\circ C$ в неізотермічних умовах. Встановлено, що добавка CrB_2 дозволяє зменшити температуру гарячого пресування до $1850^\circ C$, залишкова пористість складає 4%. Введення активуючої спікання добавки CrB_2 підвищує корозійну стійкість кераміки системи $ZrB_2 - CrB_2$ за рахунок утворення цільної багатшарової плівки, зовнішній шар якої складається з високотемпературних оксидів хрому та цирконію, та поліпшує структурні характеристики композиту за рахунок утворення твердих розчинів на основі ZrB_2 та гетерогенних дифузійних зон на границях фаз, що перешкоджає руйнування матеріалу.

Вступ. Однією із важливих проблем науки і техніки, на даний момент, є забезпечення надійних механічних та службових характеристик матеріалів при високих температурах. Використання такого виду матеріалів, як суперсплави, є неможливим, через обмеження їх робочого температурного інтервалу. Тому конструкційна кераміка була використана для роботи в умовах високих температур. До таких матеріалів, відносяться композити перехідних металів IVa-VIa групи з неметалами. Так наприклад серед матеріалів, які працюють при температурах до $1300^\circ C$, добре себе зарекомендував нітрид кремнію, проте вище цієї температури відбувається його поліморфне перетворення і його властивості різко падають [1]. Для робочих температур від $1400^\circ C$ до $1500^\circ C$ такий матеріал, як карбід кремнію з деякими добавками, які підвищують його експлуатаційні можливості є більш перспективним. Проте вище температури $1500^\circ C$ його працездатність погіршується [2]. Тому актуальним є розробка нових та удосконалення існуючих матеріалів з метою підвищення їх температури експлуатації. Перспективними матеріалами у цьому відношенні є композиції на основі дибориду цирконію.

Мета роботи. Дослідити структуру та властивості жаростійкого матеріалу на основі дибориду цирконію легованого карбідом кремнію та силіцидом цирконію.

Експериментальні дані та їх обговорення. Матеріали, що працюють при температурах $1600^\circ C$ і вище відносять до класу ультра високо- температурної кераміки. Серед них слід виділити композити на основі бориду цирконію, що забезпечує працездатність при високих температурах за рахунок утворення оксидних шарів, які підвищують корозійну стійкість та міцність даного матеріалу [3]. Для підвищення його робочих температур, було запропоновано вводити ряд деяких добавок [4].

В наших попередніх роботах [5] досліджувався вплив таких домішок до ZrB_2 , як карбід кремнію, та карбід кремнію з силіцидом цирконію, на процес окислення при температурі $1700^\circ C$. Було показано що пористість кераміки зберігається на рівні 8%, і даний композит є стійким при високих температурах за рахунок утворення склоподібних фаз на поверхні. Найбільшу стійкість до корозії мають матеріали системи $ZrB_2-SiC-ZrSi_2$. Також в роботі [6] було проведено корозійні випробування кераміки ZrB_2-MoSi_2 , при температурі $1600^\circ C$. Встановлено, що даний композиційний матеріал має високі характеристики в середовищі кисню при високих температурах. Приріст маси складає від 3,2 до $5,2 \text{ мг/см}^2$.

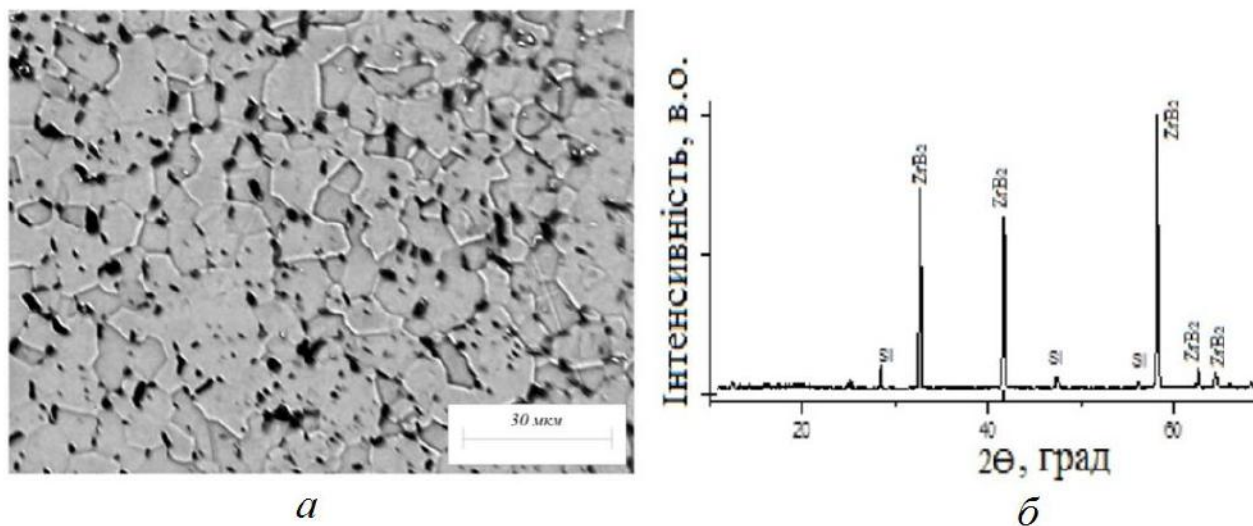
Про стійкість до високих температур повідомляється в роботі [7], в якій матеріал ZrB_2 –20 об.% SiC не піддався тотальному окисленню при температурі 2200 °С протягом 10 хвилин.

Також в цьому році в роботах [8,9] було представлено ряд високотемпературних систем на основі дибориду цирконію, які мають місце в застосуванні для гіперзвукової літальної техніки. Як відомо, більшість матеріалів має зберігати працездатність в умовах впливу концентрованого сонячного опромінення, тому нами було досліджено цю проблематику в роботі [10].

Мето даної роботи є дослідження впливу домішки CrB_2 на процес спікання, високотемпературну стійкість та механічні властивості композиту ZrB_2 –20 об. % CrB_2 , в порівнянні із чистим диборидом цирконію.

В роботі використовувалися ДЗХР порошки дибориду цирконію та дибориду хрому, з розміром частинок 1,0 мкм та 7,9 мкм, відповідно. Хімічний аналіз матеріалів показав наявність домішок кисню не більше 1,1 %. Композит ZrB_2 –20 об. % CrB_2 , змішувався в кульовому млині в середовищі ацетону протягом 3 годин. Наступними етапами були сушка шихти та її пресування. Пресування відбувалося на установці гарячого пресування СПД 120 в атмосфері CO/CO_2 . Температури пресування для чистого ZrB_2 становили 2530°С, а для композиту ZrB_2 –20 об. % CrB_2 – 1850°С. Окислення зразків проводили на установці VMK 1600 (виробництва компанії Linn High Term) в неізотермічних умовах зі швидкістю нагріву 3–4 град/хв при температурі 1500 °С, з часом витримки 60 та 180 хв. Аналіз поверхні зразків та структури проводився на мікроскопі MIM – 10. В рентгенографічних дослідженнях використовувались $\text{Cu K}\alpha$ – випромінювання ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,154187$ нм з кроком пересування детектора 0,020) на установці HZG-4М.

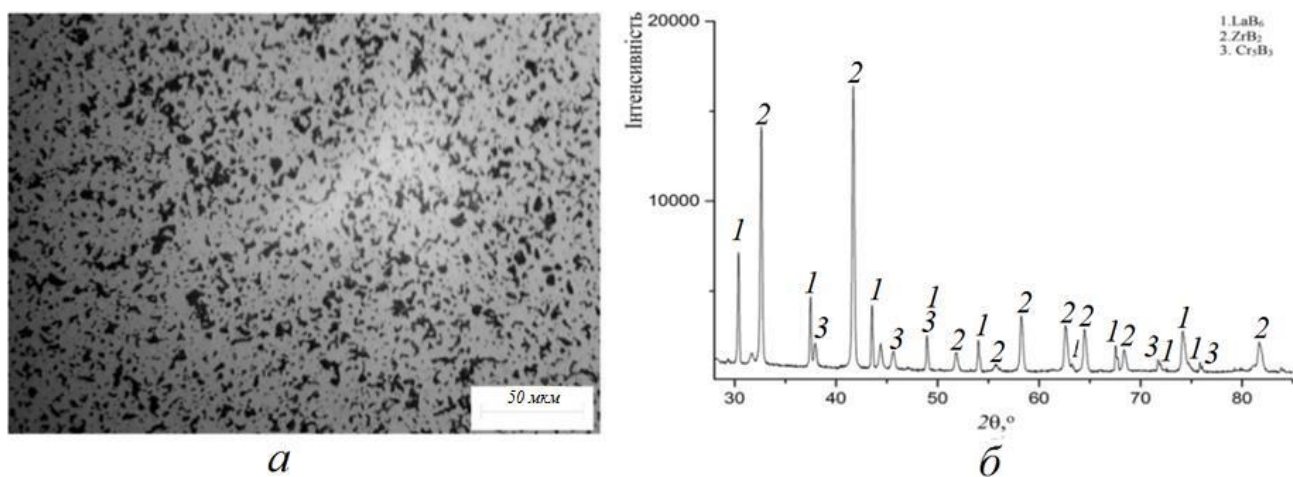
При температурі 2530°С для чистого дибориду цирконію ущільнення до безпористого стану є неможливим. Пористість залишається на рівні 8-11%. Тобто, при високих температурах, не відбувається повного ущільнення матеріалу. Проте спостерігається суттєвий ріст зерна який складає 10-15 мкм. Рентгенофазовий аналіз гарячепресованого дибориду цирконію наведено на рисунку 1.



а) структура б) рентгенограма кераміки

Рис. 1. – Структура та фазовий аналіз чистого дибориду цирконію

Аналізуючи рентгенограму та структуру матеріалу показану на рисунку 2 можна відмітити, що структура є однорідною, відсутність чітких ліній дибориду хрому на рентгенограмі свідчить про зменшення його вмісту, а уширення ліній дибориду цирконію, свідчить про взаємодію цих двох компонентів та утворення твердих розчинів. Наявність оксиду цирконію пов'язана із взаємодією матеріалу з середовищем отримання даного композиту. Пористість композиту залишається на рівні 4 %, при розмірі зерна ≈ 10 мкм.



а) структура б) рентгенограма кераміки

Рис. 2. – Структура та фазовий аналіз композиту ZrB_2 –20 об. % CrB_2

Для встановлення міцності на границях фаз, було розраховано значення зернограничної міцності матеріалу, згідно методик описаних в роботах [11,12]. Навантаження на індентер становило 20 кг, отримані результати наведено в таблиці 1.

Аналіз отриманих результатів показує суттєве збільшення зернограничної міцності (S) композиту. Отримані результати для системи ZrB_2 –20 об. % CrB_2 є значно вищими ніж для інших систем, вказаних в роботі [13]. Це можна пояснити утворенням твердих розчинів на основі дибориду цирконію, що має місце в цих системах [14]. Зазвичай можливе утворення на границі фаз гетерофазних дифузійних зон, які мають склад ZrB_2 – ZrC , ZrB_2 – CrB_2 . Ці фактори можуть перешкоджати розповсюдженню тріщин, та руйнуванню матеріалу, що підтверджується значеннями тріщиностійкості.

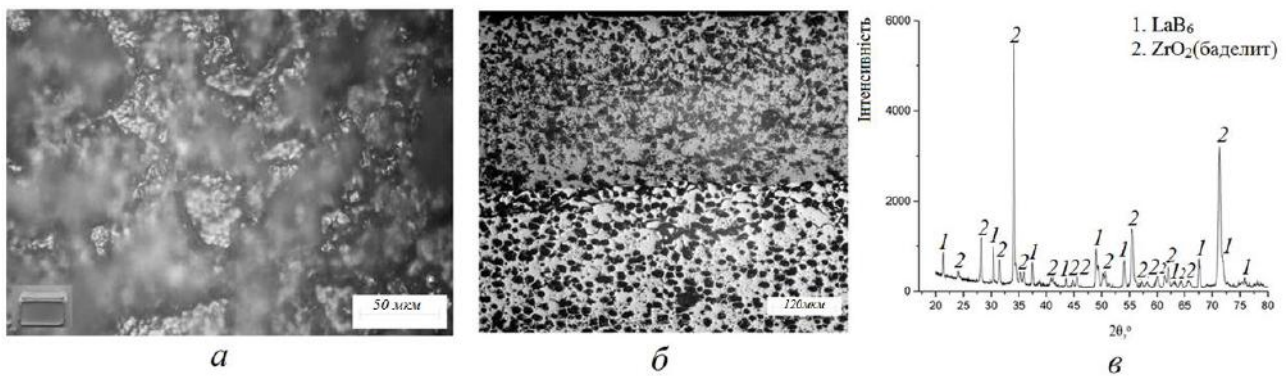
Таблиця 1

Порівняння структурно чутливих характеристик ZrB_2 та ZrB_2 –20 об. % CrB_2

Матеріал	$HV_{200H}, ГПа$	$K_{Ic}, МПа \cdot м^{1/2}$	$\sigma_f, МПа$	$Y, ГПа$	$S_{MS}, МПа$
ZrB_2	$12,4 \pm 0,2$	$3,6 \pm 0,15$	196 ± 9	$1,67 \pm 0,01$	222 ± 2
ZrB_2 –20 об. % CrB_2	$10,76 \pm 0,2$	$5,74 \pm 0,2$	460 ± 32	$1,24 \pm 0,04$	720 ± 30

Стійкість чистого дибориду цирконію при $1500^\circ C$, є обмеженою що обумовлено такими факторами: при високих температурах відбувається випаровування B_2O_3 , який спричиняє розтріскування високотемпературного шару ZrO_2 [15]. Крім того, цей інтервал температур відповідає фазовим перетворенням ZrO_2 . Приріст маси протягом однієї години окислення складає $12,96 \text{ мг/см}^2$, а товщина утвореної окалини складає $367,15 \text{ мкм}$. Структура та фазовий аналіз поверхні зображено на рисунку 3.

Вигляд поверхні підтверджує випаровування B_2O_3 , про що свідчить утворення кратерів на поверхні. Поперековий шліф показує, що окалина є одношаровою. Це ж було зафіксовано в статті [16], при температурі $1600^\circ C$. Приріст маси змінювався від 20 до 30 мг/см^2 протягом 60–180 хв. Також було показано, що при витримці до 3 годин плівка повністю відділилася від матеріалу основи. Тобто відбувається суттєва деградація матеріалу, яка призводить до геометричних змін зразку.

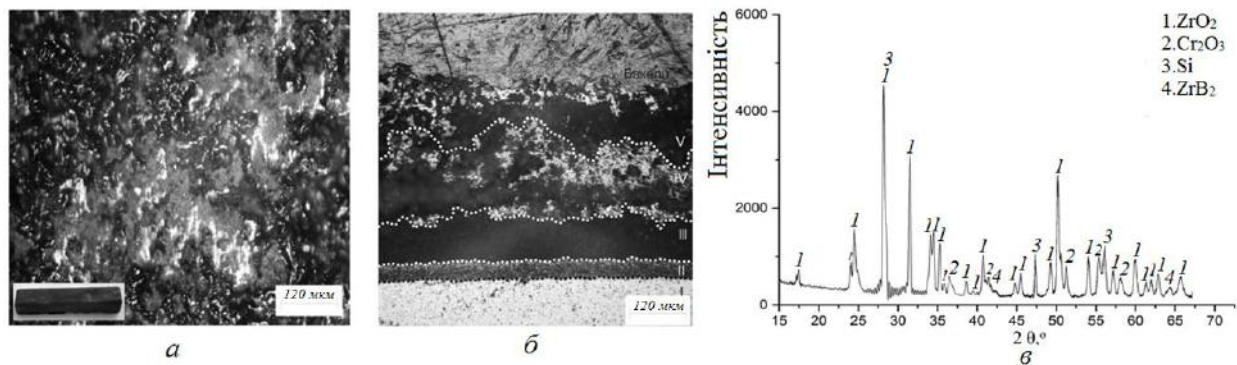


а) поверхня зразку; б) поперечний шліф; в) рентгенофазовий аналіз поверхні

Рис. 3.– Структура та фазовий склад окисленого дибориду цирконію

Суттєво відрізняється поведінка дибориду цирконію, коли додають домішки дибориду хрому (рис. 4). Приріст маси при температурі 1500 °С, протягом 3 годин складає 34,1 мг/см². Як видно із рисунку, плівка має багатшарову структуру і складається приблизно з 4 шарів, 397,37 мкм завтовшки. Зовнішній шар містить високотемпературні оксиди хрому та цирконію, що підтверджується рентгенографічними дослідженнями. Проміжні шари, є пористими, можливо, через випаровування В₂О₃.

Аналіз поверхні зразку показує утворення напливної структури, та її рівномірне розподілення по поверхні.



а) поверхня зразку; б) поперечний шліф; в) рентгенограма поверхні

Рис. 4.– Структура та фазовий склад окисленого композиту ZrB_2 -20 об. % CrB_2

Аналізуючи діаграму стану $ZrO_2 - Cr_2O_3$ [17] можна побачити, що розчинність діоксиду цирконію в оксиді хрому складає 40%, а оксиду хрому в діоксиді цирконію до 8%. За діаграмою стану, в системі не відбувається ніяких перетворень до температур 1800 °С (окрім поліморфного перетворення $mZrO_2 \rightarrow tZrO_2$). Тобто оксид цирконію забезпечує високотемпературну стійкість композиту.

ВИСНОВКИ

1. Отримання щільної кераміки із чистого дибориду цирконію є практично неможливим, пористість залишається на рівні 8%, що пов'язано з низькою дифузійною рухливістю атомів ZrB_2 . Ущільнення відбувається при високих температурах, що супроводжується суттєвим зростанням зерен до 15-20 мкм.

2. Введення активуючої спікання добавки CrB_2 , дозволяє знизити температуру гарячого пресування композиту до 1850 °С. При цьому, залишкова пористість складає 4% (розмір зерен ≈ 10 мкм).

3. Введення активуючої спікання добавки CrB_2 підвищує корозійну стійкість кераміки системи $\text{ZrB}_2 - \text{CrB}_2$ за рахунок утворення багатшарової плівки, зовнішній шар якої складається з високотемпературних оксидів хрому та цирконію, та поліпшує структурні характеристики композиту за рахунок утворення твердих розчинів на основі ZrB_2 та гетерогенних дифузійних зон на границях фаз, що перешкоджає руйнуванню матеріалу.

ЛІТЕРАТУРА

1. Самсонов Г.В. Нитриды /Г.В. Самсонов, К.: «Наукова думка». – 1969. – 380 с.
2. Самсонов Г.В. Физическое материаловедение карбидов / Г.В. Самсонов, Г.Ш. Упадхья, В.С. Нешпор. – К.: «Наукова думка». – 1974. – 455 с.
3. Matthew J. Gasch Ultra High Temperature Ceramic Composites /Matthew J. Gasch Donald T. Ellerby, Sylvia M. Johnson // Handbook of Ceramic Composites – 2006. – P. 197-223.
4. Inna G. Talmy High-Temperature Chemistry and Oxidation of ZrB_2 Ceramics Containing SiC , Si_3N_4 , Ta_5Si_3 , and TaSi_2 /Inna G. Talmy, w James A. Zaykoski, and Mark M. Opeka //The American Ceramic Society – 2008. – V.91. – P.2250–2257.
5. Особливості високотемпературного окиснення на повітрі до 1700°C керамік систем $\text{ZrB}_2 - \text{SiC}$ ТА $\text{ZrB}_2 - \text{SiC} - \text{ZrSi}_2$ /Лавренко В.О., Панасюк А.Д., Григор'єв О.М. [та інші] //Порошкова металургія. – 2012.– №03/04. – С. 110–116
6. Особливості процесу високотемпературного (до 1600°C) окиснення на повітрі керамічних матеріалів системи $\text{ZrB}_2 - \text{MoSi}_2$ /Лавренко В.О. Панасюк А.Д. Григор'єв О.М.[та інші] // Порошкова металургія. – 2012. – №01/02. – С. 131–137.
- 7.Oxidation-resistant $\text{ZrB}_2 - \text{SiC}$ composites at 2200°C / Ham Jiecai, Hu Ping, Zhang Xinghng, Meng Songhe, Han Wenbo // Composites Science and Technology. – 2008. – V.68. – P. 799–806.
8. M. Parco Camacaro, I. Fagoaga, O.Grigoriev,L.Silvestroni, I. Neshpor ZrB_2 -based ceramic thermal sprayed coatings /E-MRS Fall Meeting, 15–18th September, 2015 Warsaw University of Technology, Poland, abstract, p.140
9. O.Grigoriev, L.Silvestroni, I. Neshpor The study of ZrB_2 -based ultra-high temperature ceramics oxidation resistance/ E-MRS Fall Meeting , 15–18th September, 2015 Warsaw University of Technology, Poland, abstract, – P.144
10. Дослідження корозійної стійкості ультрависокотемпературної кераміки на основі бориду цирконію під впливом концентрованого сонячного опромінення / Т.В. Мосіна, І.П. Нешпор, О.М. Григор'єв // Порошкова металургія. – 2015.– № 3/ 4. – С. 77–83
11. Галанов Б.А. Аналитическая модель индентирования хрупких материалов / Б.А. Галанов, О.Н. Григор'єв // Электронная микроскопия и прочность материалов. – 2006. – №10. – С. 4–42.
12. Контактная прочность и трещиностойкость хрупких материалов./ О.Н. Григор'єв, Б.А. Галанов, В.А. Котенко [та інші] // Металлофизика и новейшие технологии. – 2006. – №8. – С. 1001–1018.
13. Структурообразование и механические свойства диборида циркония в присутствии активирующих спекание добавок /О. Н. Григор'єв, Б. А. Галанов, А. В. Коротеев, [та інші] // Электронная микроскопия и прочность материалов. Сер. : Физическое материаловедение, структура и свойства материалов. – 2015. – № 21. – С. 110–127.
14. Григор'єв О.Н. Влияние Cr_3C_2 на процес уплотнения диборида циркоия / О.Н. Григор'єв, В.Б. Винокуров, Н. Д. Бега [та інші] // Порошковая металургія. – 2016. – №05/06. – С.1–11
15. William G. Fahrenholtz The ZrB_2 Volatility Diagram / William G. Fahrenholtz // Materials Science and Engineering. – 2005. – V.88. – P. 3509 – 3512.
16. Oxidation of Zirconium Diboride with Tungsten Carbide Additions / Shi C. Zhang, Greg E. Hilmas [та інші] // Jornal of the American ceramic society. – 2010. – V.94. – P. 1198–1205.
17. Jerebtsov D.A. Phase diagram of the system: $\text{ZrO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ /D.A. Jerebtsov,. G.G. Mikhailov, S.V. Sverdina // Ceramics International. – 2001. – V.27. – P. 247–250.