

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА  
ім. І. М. ФРАНЦЕВИЧА

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

Ведель Дмитро Вікторович

(прізвище, ім'я, по батькові)

УДК 666.762.9: 620.193.5: 620.18

Стійкість до окиснення та високотемпературна міцність  
ультрависокотемпературної  
композиційної кераміки на основі  $ZrB_2$  та  $ZrB_2-SiC$

132 Матеріалознавство

(шифр і назва спеціальності)

Технічні науки

(галузь знань)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії \_\_\_\_\_

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



Д.В., Ведель

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник \_\_\_\_\_



Григорьев Олег Миколайович, член.кор. НАН України, д.ф.-м.н.

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

**Київ - 2022**

## АНОТАЦІЯ

Ведель Д.В. **Стійкість до окиснення та високотемпературна міцність ультрависокотемпературної композиційної кераміки на основі  $ZrB_2$  та  $ZrB_2-SiC$ .**  
Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 «Матеріалознавство» (Технічні науки) – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ – 2022.

Дисертаційну роботу присвячено дослідженню закономірностей впливу тугоплавких добавок ( $Cr_3C_2$ ,  $CrB_2$ ,  $Mo_2C$ ,  $MoSi_2$ ,  $WC$ ,  $WSi_2$ ,  $W_2B_5$ ,  $SiC$ ,  $HfC$ ,  $TaC$ ) та технологій отримання (гаряче пресування, вакуумне спікання та комбінована технологія) на формування структурно-фазового складу та властивостей кераміки на основі дибориду цирконію. Особлива увага приділяється системі  $ZrB_2-SiC$ , як найбільш перспективній для практичного використання.

Термодинамічні розрахунки для прогнозування складу композиційної кераміки на основі  $ZrB_2$  показали, що додавання карбідів ( $VC$ ,  $NbC$ ,  $TiC$ ,  $HfC$ ,  $TaC$ ,  $Mo_2C$ ,  $WC$ ) та силіцидів ( $WSi_2$ ,  $MoSi_2$ ) призводить до взаємодії між компонентами. У випадку додавання силіцидів взаємодія відбувається з утворенням стабільного бориду добавки ( $WB$ ,  $MoB$ ). При додаванні карбідної складової взаємодія відбувається, у першу чергу, із оксидами ( $ZrO_2$ ,  $B_2O_3$ ), які знаходяться на поверхні дибориду цирконію, що призводить до утворюється  $ZrC$  та бориду добавки. Здатність до відновлення оксидів зростає в ряді  $VC > NbC > TiC > HfC > TaC > Mo_2C > WC$ .

Результати термодинамічних розрахунків підтверджено експериментальними дослідженнями. У роботі методом гарячого пресування отримували композити на основі дибориду цирконію з добавками  $Cr_3C_2$ ,  $CrB_2$ ,  $Mo_2C$ ,  $MoSi_2$ ,  $WC$ ,  $WSi_2$ ,  $W_2B_5$  у кількості 3–20 об.%. У результаті вивчення структури композиційних матеріалів показано, що додавання вже 5 об.% карбиду ( $Cr_3C_2$ ,  $Mo_2C$ ,  $WC$ ) активує процес спікання за рахунок взаємодії між компонентами з утворенням нових тугоплавких сполук. Карбідні добавки ( $Cr_3C_2$ ,  $WC$ ,  $Mo_2C$ ), які безпосередньо вводились у шихту, відсутні в структурі отриманого матеріалу. Натомість, за рахунок реакції взаємодії

карбіду із оксидом цирконію, який виступає в ролі домішки, утворюються тверді розчини на основі карбіду цирконію, які є найбільш термодинамічно стабільними фазами. При додаванні силіцидних добавок ( $WSi_2$  чи  $MoSi_2$ ) спостерігається утворення  $WB$  чи  $MoB$ ,  $SiC$  та легкоплавких прошарків на основі  $SiO_2$ . При додаванні  $CrB_2$  чи  $W_2B_5$  утворюються тверді розчини на основі  $ZrB_2$ . Незалежно від виду добавки на границі зерен дибориду цирконію відбувається утворення твердих розчинів на його основі з формуванням структури ядро-оболонка, що підтверджено за мікрорентгеноспектральним аналізом (МРСА) та методами рентгенівської дифракції (РФА).

Міцність кераміки  $ZrB_2$ -тугоплавка сполука при кімнатній температурі становила 500–600 МПа. При підвищенні температури випробування до 1800 °С міцність матеріалів знижується до 180 МПа у випадку силіцидних добавок ( $MoSi_2$ ,  $WSi_2$ ), у той час як при введенні карбідних добавок ( $Mo_2C$ ,  $WC$ ) міцність становить від 240 до 600 МПа. Така різниця пов'язана із структурою та фазовим складом: у матеріалах із силіцидними добавками на границях зерен присутні легкоплавкі фази, а додавання карбідів зменшує їх кількість та сприяє утворенню більш тугоплавких сполук  $ZrC$ ,  $MeB$  ( $MoB$ ,  $WB$ ) на границях зерен, що ускладнює рух тріщини під час руйнування.

Встановлено залежність стійкості до окиснення від вмісту добавки для композиційних керамік систем  $ZrB_2$ - $MeC$  та  $ZrB_2$ - $MeB_2$ . Оптимум корозійної стійкості кераміки досягається при ~5 об.% добавки  $MeC$  або  $MeB_2$ . Менший вміст добавки не дозволяє повністю ущільнити матеріал, більший вміст (від 5 об.%) призводить до утворення кратерів та тріщин в окалині за рахунок нижчої стійкості до окиснення добавки  $Cr_3C_2$ ,  $CrB_2$ ,  $Mo_2C$ ,  $WC$  чи  $W_2B_5$ . Силіцидні добавки підвищують стійкість до окиснення кераміки на основі  $ZrB_2$  за рахунок утворення на поверхні стабільного боросилікатного скла, що забезпечує нормальну роботу композиту при температурі 1500 °С протягом 50 год. При введенні до дибориду цирконію добавок карбідів ( $Mo_2C$ ,  $WC$ ) чи боридів ( $CrB_2$ ,  $W_2B_5$ ) на поверхні композитів не утворюється захисна плівка, тому вони можуть працювати при температурі 1500 °С до 5 год.

У роботі апробовано ідею про створення кераміки на основі дибориду цирконію з високими показниками жаростійкості та жароміцності за рахунок одночасного введення добавок силіциду молібдену ( $\text{MoSi}_2$ ), як найбільш жаростійкого компонента, та карбіду вольфраму ( $\text{WC}$ ), як найбільш жароміцного. Виявлено, що в процесі отримання композиційних матеріалів системи  $\text{ZrB}_2\text{--MoSi}_2\text{--WC}$  відбувається хімічна взаємодія між компонентами, що призводить до утворення нових фаз ( $\text{Mo, W} \text{B}$ ,  $(\text{Zr, Mo, W})\text{B}_2$  та присутність оксидів  $\text{ZrO}_2$  та  $\text{SiO}_2$ ). Встановлено, що вміст 15 об.%  $\text{MoSi}_2$  у композиті  $\text{ZrB}_2\text{--MoSi}_2\text{--WC}$  забезпечує стійкість до окиснення ( $10 \text{ мг/см}^2$ ), але при цьому зменшує жароміцність ( $145 \pm 35 \text{ МПа}$ ). У результаті зменшення вмісту  $\text{MoSi}_2$  до 7,5 об.% жароміцність підвищується ( $175 \pm 28 \text{ МПа}$ ), однак це призводить до погіршення жаростійкості ( $15 \text{ мг/см}^2$ ). Вміст 5 об.%  $\text{WC}$  не призводить до повного очищення матеріалу  $\text{ZrB}_2\text{--MoSi}_2\text{--WC}$  від оксидних фаз, а тому не вдається забезпечити необхідний рівень високотемпературної міцності ( $>300 \text{ МПа}$ ).

Для отримання композиційної кераміки на основі  $\text{ZrB}_2$  з одночасно високою стійкістю до окиснення та високою жароміцністю більш перспективною є система  $\text{ZrB}_2\text{--}15 \text{ об. \% SiC}$  із карбідними добавками. Так як  $\text{ZrB}_2\text{--}15 \text{ об. \% SiC}$  володіє відносно високою стійкістю до окиснення. Карбід кремнію не взаємодіє із компонентами карбідних добавок та дибориду цирконію, тому структурно-фазовий склад композиційної кераміки  $\text{ZrB}_2\text{--}15 \text{ об. \% SiC}$  із карбідними добавками ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{HfC}$ ,  $\text{TaC}$ ) подібний до композитів подвійних систем  $\text{ZrB}_2\text{--MeC}$ . Основними фазами розроблених композиційних матеріалів на основі дибориду цирконію є:  $\text{MeB}$  та тверді розчини на основі карбіду цирконію і бориду цирконію  $(\text{Zr, Me})\text{B}_2$ . Показано, що під час гарячого пресування розчинність металу в  $\text{ZrB}_2$  зменшується в ряду:  $\text{W} > \text{Mo} > \text{Ta} > \text{Hf}$ , що підтверджується мікрорентгеноспектральним та рентгенівським аналізами.

Міцність на згин композиційної кераміки  $\text{ZrB}_2\text{--}15 \text{ об. \% SiC}\text{--}5 \text{ об. \% MeC}$  ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{HfC}$ ,  $\text{TaC}$ ) при кімнатній температурі становить  $400\text{--}600 \text{ МПа}$ . Високотемпературна міцність композиційної кераміки при температурі  $1800 \text{ }^\circ\text{C}$  зростає у ряду:  $\text{WC}$  ( $674 \pm 52 \text{ МПа}$ )  $>$   $\text{HfC}$  ( $336 \pm 25 \text{ МПа}$ )  $>$   $\text{TaC}$  ( $308 \pm 19 \text{ МПа}$ )  $>$   $\text{Mo}_2\text{C}$  ( $193 \pm 23 \text{ МПа}$ ). Вивчення поверхні зламів показало, що для композитів  $\text{ZrB}_2\text{--}$



15 об.% SiC–5 об.% Mo<sub>2</sub>C характерною є значна пластична деформація зерен при руйнуванні. У випадку введення добавок TaC чи HfC до ZrB<sub>2</sub>–15 об.% SiC відбувається переважно інтеркристалітне руйнування композитів з зниженою (<30%) долею транскристалітного руйнування. Для системи ZrB<sub>2</sub>–15 об.% SiC–5 об.% WC спостерігається найбільша частка транскристалітного руйнування, що вказує на підвищення зернограничної міцності.

Вивчення структурно-фазового складу композитів у комплексі з фрактографічними дослідженнями поверхні зламу дозволили зробити припущення про визначальну роль вольфрам-вмісних сполук у забезпечення високотемпературної міцності композитів на основі дибориду цирконію. Висока високотемпературна міцність кераміки ZrB<sub>2</sub>–15 об.% SiC–5 об.% WC забезпечується очищенням границь зерен від оксидів та утворенням (Zr, W)B<sub>2</sub> на границях зерен за рахунок взаємодії під час гарячого пресування. Дослідження жароміцності модельного композиту ZrB<sub>2</sub>–15 об.% SiC–5 об.% W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> (489 ± 85 МПа при  $T = 1800$  °C) підтвердили визначальний вплив утворення (Zr, W)B<sub>2</sub> на границях зерен у забезпеченні високої жароміцності при високих температурах. Композит ZrB<sub>2</sub>–15 об.% SiC–5 об.% WC має вищу міцність порівняно з ZrB<sub>2</sub>–15 об. % SiC–5 об.% W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> за рахунок меншої кількості кисню у матеріалі (~0,5%), що пояснюється здатністю WC до відновлення оксидів (ZrO<sub>2</sub> та B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Додаткова термічна обробка у вакуумі перед гарячим пресуванням за температури 1600 °C дозволяє знизити вміст кисню в композиті ZrB<sub>2</sub>–15 об.% SiC–5 об.% WC до 0,1%, внаслідок чого вдається підвищити міцність до 797 ± 45 МПа.

Встановлено, що введення добавок карбідів (Mo<sub>2</sub>C, WC, TaC, HfC) до композиту ZrB<sub>2</sub>–15 об.% SiC призводить до зміни механізму окиснення, що підвищує стійкість до окиснення до рівня найбільш жаростійкого композиту ZrB<sub>2</sub>–15 об.% MoSi<sub>2</sub>. Під час окиснення кераміки формується трирівнева окалина: верхній шар – на основі B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>, середній – на основі ZrO<sub>2</sub> та нижній – збіднений на бор та кремній. На початковій стадії окиснення відбувається взаємодія кисню із оболонкою (Zr, Me)B<sub>2</sub> навколо зерен дибориду цирконію.

У випадку оболонки (Zr, Ta)B<sub>2</sub> у першу чергу відбувається утворення дрібнозернистих оксидів на основі оксиду танталу, оскільки окиснення бориду

танталу є більш енергетично вигідною реакцією порівняно з окисненням бориду цирконію (товщина окалини  $75 \pm 6$  мкм). У випадку оболонок  $(\text{Zr}, \text{Mo})\text{B}_2$  або  $(\text{Zr}, \text{W})\text{B}_2$  окиснення відбувається одночасно та супроводжується утворенням  $\text{MoB}$  і  $\text{W}$ , оскільки енергія активації рівна для добавки та дибориду цирконію (товщина окалини  $134 \pm 15$  та  $128 \pm 12$  мкм відповідно). Внаслідок взаємодії кисню з оболонкою  $(\text{Zr}, \text{Hf})\text{B}_2$  утворюється більш стійка до окиснення оболонка із твердого розчину  $(\text{Zr}, \text{Hf})\text{O}_2$  із ядром оксиду цирконію (товщина окалини  $70 \pm 8$  мкм). Інші фази  $(\text{ZrC}, \text{MeB}$  та  $\text{SiC})$  окиснюються до відповідних оксидів ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Me}_x\text{O}_y$ ,  $\text{SiO}_2$ ).

У роботі встановлено, що фазовий склад окалини, який був сформований в перші хвилини окислення залишається не змінною під час довготривалого окиснення (до 50 год). Методами МРСА та РФА показано, що при розчинності іонів металів в  $\text{B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  із меншим атомним радіусом ( $\text{Mo}, \text{W}, \text{Ta}$ ) призводить до формування тоншого шару за рахунок формування більш щільної структури скла на основі  $\text{B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  і, як наслідок, уповільнення процесу дифузії кисню в глибину матеріалу. Також під час довготривалої витримки збільшується кількість високотемпературної модифікації  $\text{ZrO}_2$ . Тобто, відбувається формування високотемпературної окалини, яка значно знижує дифузію кисню в композиційну кераміку на основі  $\text{ZrB}_2$  і дозволяє використовувати її при температурі окиснення  $1500$  °C з витримкою 50 год.

Показано, що технологія отримання, яка безпосередньо впливає на структуру, також впливає на стійкість до високотемпературного окиснення. У випадку використання технології вакуумного спікання розмір зерен більший, ніж при застосуванні технологій гарячого пресування та комбінованого гарячого пресування. В той же час товщина окалини на основі оксиду цирконію більша при використанні технології вакуумного спікання, що пов'язане із меншою товщиною боросилікатного скла, яке на початкових стадіях відіграє роль захисту від окиснення. Однак, стійкість до окиснення залишається на рівні між гарячепресованим матеріалом і матеріалом, отриманим комбінованою технологією.

Так як даний клас високотемпературних матеріалів повинен повторно використовуватись, метою цього дослідження було визначення впливу високотемпературного окиснення на залишкову міцність кераміки. Показано, що

залишкова міцність кераміки на основі дибориду цирконію залежить від температури окиснення та може становити 50% від початкового значення. У результаті досліджень показано, що на залишкову міцність впливає 3 основні параметри: однорідність окалини, її товщина та розмір зерен у сформованій окалині. Мінімальне значення залишкової міцності (~50 %) спостерігається в кераміці  $ZrB_2-15$  об. % SiC за рахунок формування неоднорідної окалини та тріщин у ній. Підвищення залишкової міцності до 70–80% базової кераміки  $ZrB_2-15$  об. % SiC можливе за рахунок введення  $Mo_2C$ , WC,  $W_2B_5$ , що дозволить повторно використовувати кераміку після високотемпературного окиснення.

Моделювання процесу окиснення дозволило встановити, що найважливішими параметрами, які визначають стійкість до високотемпературного окиснення, є: а) другий шар в окалині, де зниження дифузійної константи призводить до уповільнення дифузії кисню в глиб окалини і, відповідно, підвищує стійкість до окиснення, як це спостерігається у випадку утворення  $(Zr, Hf)O_2$ ; б) розмір зерна, при зменшенні якого збільшується його питома поверхня, яка призводить до того, що матеріал утворює більш стійкий боросилікатний шар на поверхні.

Таким чином, для створення ультрависокотемпературної кераміки на основі дибориду цирконію із одночасно високими показниками жароміцності та жаростійкості необхідно: формувати структуру (ядро-оболонка) та зменшувати вміст кисню в матеріалі, що контролюється вибором активуючої добавки і технологічними параметрами отримання кераміки.

**Ключові слова:** диборид цирконію, ультрависокотемпературна кераміка, гаряче пресування, вакуумне спікання, окиснення, міцність на згин, залишкова міцність.

## ABSTRACT

Vedel D.V. **“Oxidation resistance and high temperature strength of ultrahigh temperature composite ceramics based on  $ZrB_2$  and  $ZrB_2 - SiC$ ”.**

Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The Ph.D. thesis for achieving a scientific degree of Doctor in Philosophy in the Specialty 132 - Materials Science (Technical Sciences) - Institute for Problems of Materials Science. I.M. Frantsevich National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv - 2022.

The thesis is devoted to the research of the regularities of the influence of refractory compounds ( $Cr_3C_2$ ,  $CrB_2$ ,  $Mo_2C$ ,  $MoSi_2$ ,  $WC$ ,  $WSi_2$ ,  $W_2B_5$ ,  $SiC$ ,  $HfC$ ,  $TaC$ ) and technologies of obtaining (hot pressing, pressureless sintering and combined technology) on the formation of structural phase composition and properties of ceramics based on zirconium diboride.

Thermodynamic calculations for predicting the phase composition of composite ceramics based on  $ZrB_2$  showed that the addition of carbides ( $VC$ ,  $NbC$ ,  $TiC$ ,  $HfC$ ,  $TaC$ ,  $Mo_2C$ ,  $WC$ ) or silicides ( $WSi_2$ ,  $MoSi_2$ ) leads to interactions between components. In the case of the addition of silicides, the interaction occurs with the formation of a stable monoboride ( $WB$ ,  $MoB$ ). The carbide additive interacts with oxides ( $ZrO_2$ ,  $B_2O_3$ ) located on the surface of zirconium diboride, which leads to the formation of  $ZrC$  and monoboride. The ability to reduce oxides increases in the range  $VC > NbC > TiC > HfC > TaC > Mo_2C > WC$ .

The results of thermodynamic calculations were confirmed by experimental studies. Composites based on zirconium diboride with the addition of  $Cr_3C_2$ ,  $CrB_2$ ,  $Mo_2C$ ,  $MoSi_2$ ,  $WC$ ,  $WSi_2$ ,  $W_2B_5$  in the amount of 3–20 vol% were prepared by hot pressing. As a result of studying the structure of composite materials it is shown that the addition of 5 vol.% carbide ( $Cr_3C_2$ ,  $Mo_2C$ ,  $WC$ ) activates the sintering process due to the interaction between the components with the formation of new refractory compounds. The initial carbide additives ( $Cr_3C_2$ ,  $WC$ ,  $Mo_2C$ ), which were present in a charge, are absent in the structure of as-sintered material. Due to the reaction of the interaction of carbide with zirconium oxide, which acts as an impurity, solid solutions based on zirconium carbide are formed, which are the most thermodynamically stable phases. The addition of silicide compounds ( $WSi_2$  or  $MoSi_2$ ), the formation of  $WB$  or  $MoB$ ,  $SiC$  and low-melting layers based on  $SiO_2$  is

observed. The addition of  $\text{CrB}_2$  or  $\text{W}_2\text{B}_5$  lead to formation, solid solutions based on  $\text{ZrB}_2$  are formed. Independent of the type of additive there are formation of core-shell structures, where core is  $\text{ZrB}_2$  and shell solid is solutions based on  $\text{ZrB}_2$ , which is confirmed by energy dispersive spectra (EDS) and X-ray diffraction (XRD).

The flexural strength of “ $\text{ZrB}_2$  – refractory compounds” at room temperature was 500–600 MPa. At 1800 °C flexural strength of materials decreases to 180 MPa in the case of silicide additives ( $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{WSi}_2$ ), while with the carbide additives ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{WC}$ ) the strength is from 240 to 600 MPa. This difference is related to the structure and phase composition: in materials with silicide additives at the grain boundaries there are low-melting phases, while addition of carbides reduces their number and promotes the formation of more refractory compounds  $\text{ZrC}$ ,  $\text{MeB}$  ( $\text{MoB}$ ,  $\text{WB}$ ) at grain boundaries.

The dependence of oxidation resistance on the additive amount for composite ceramics of  $\text{ZrB}_2$  –  $\text{MeC}$  and  $\text{ZrB}_2$  –  $\text{MeB}_2$  systems has been established. The optimum amount of  $\text{MeC}$  or  $\text{MeB}_2$  addition for oxidation resistance is ~ 5 vol.%. The lower content does not allow to fully densify ceramics, the higher content (from 5 vol.%) results in the formation of craters and cracks in the oxide scale due to lower oxidation resistance of the additive  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{CrB}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{WC}$  or  $\text{W}_2\text{B}_5$ . Silicide additives significantly increase the oxidation resistance of  $\text{ZrB}_2$ -based ceramics due to the formation of a stable borosilicate glass on the surface, which ensures the normal operation of the composite at a temperature of 1500 °C for 50 hours. In the same time addition of carbides ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{WC}$ ) or borides ( $\text{CrB}_2$ ,  $\text{W}_2\text{B}_5$ ) to zirconium diboride does not form a protective film on the surface of the composites, which decrease operation time to 5 hours at 1500 °C.

The idea of developing ceramics based on zirconium diboride with high oxidation resistance and high temperature flexural strength due to the simultaneous introduction of additives of molybdenum silicide ( $\text{MoSi}_2$ ) as the most oxidation resistant component and tungsten carbide addition ( $\text{WC}$ ) which significantly increase high temperature flexural strength. It was found that in the process of obtaining composite materials of the  $\text{ZrB}_2$  –  $\text{MoSi}_2$  –  $\text{WC}$  system there is a chemical interaction between the components, which leads to the formation of new phases  $(\text{Mo}, \text{W})\text{B}$ ,  $(\text{Zr}, \text{Mo}, \text{W})\text{B}_2$  and the presence of oxides  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{SiO}_2$ . There is the content of 15 vol.%  $\text{MoSi}_2$  in the composite  $\text{ZrB}_2$  –  $\text{MoSi}_2$  –  $\text{WC}$

provides oxidation resistance ( $10 \text{ mg / cm}^2$ ), but high temperature flexural strength ( $145 \pm 35 \text{ MPa}$ ). As a result of reducing the  $\text{MoSi}_2$  content to 7.5 vol.%, the high temperature flexural strength increases ( $175 \pm 28 \text{ MPa}$ ), but this leads to a decrease of oxidation resistance ( $15 \text{ mg / cm}^2$ ). The content of 5 vol.% WC does not lead to complete purification of the material  $\text{ZrB}_2 - \text{MoSi}_2 - \text{WC}$  from oxide phases, and therefore it is not possible to provide the required level of high temperature strength ( $> 300 \text{ MPa}$ ).

To obtain composite ceramics based on  $\text{ZrB}_2$  with both high oxidation resistance and high temperature strength, the  $\text{ZrB}_2$ -15 vol. SiC with carbide additives is more perspective. Silicon carbide does not interact with the components of carbide additives and zirconium diboride, so the structural-phase composition of composite ceramics  $\text{ZrB}_2$ -15 vol. % SiC with carbide additives ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$ , WC, HfC, TaC) is similar to composites of  $\text{ZrB}_2 - \text{MeC}$  systems. The main phases of the as-sintered composite materials based on zirconium diboride are: MeB, solid solutions based on zirconium carbide and solid solution based on zirconium boride ( $\text{Zr, Me} \text{ B}_2$ ). The solubility of the metal in  $\text{ZrB}_2$  decreases in the following series:  $\text{W} > \text{Mo} > \text{Ta} > \text{Hf}$ , which is confirmed by EDS and XRD.

The flexural strength of composite ceramics  $\text{ZrB}_2$ -15 vol.% SiC - 5 vol.% MeC ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , WC,  $\text{Mo}_2\text{C}$ , HfC, TaC) at room temperature is 400-600 MPa. The high-temperature strength of composite ceramics at a temperature of  $1800^\circ \text{C}$  increases in the range: WC ( $674 \pm 52 \text{ MPa}$ ) > HfC ( $336 \pm 25 \text{ MPa}$ ) > TaC ( $308 \pm 19 \text{ MPa}$ ) >  $\text{Mo}_2\text{C}$  ( $193 \pm 23 \text{ MPa}$ ). The study of the fracture surface showed that  $\text{ZrB}_2$ -15 vol.% SiC - 5 vol.%  $\text{Mo}_2\text{C}$  composites are characterized by significant plastic deformation of grains during fracture. In the case of the addition of TaC or HfC to  $\text{ZrB}_2$ -15 vol.% SiC, the intercrystalline fracture of composites with a reduced (<30%) of transcrystalline fracture occurs. For the  $\text{ZrB}_2$ -15 vol.% SiC - 5 vol.% WC system, the largest amount of transcrystallite fracture is observed, which indicates an increase in grain boundary strength.

The study of the structural-phase composition and fractographic studies of the fracture surface allowed to make assumptions about the determining role of tungsten-containing compounds in increasing high-temperature strength of composites based on zirconium diboride. High high-temperature strength of ceramics  $\text{ZrB}_2$ -15 vol.% SiC - 5 vol.% WC is provided by purifying grain boundaries from oxides and formation  $(\text{Zr, W})\text{B}_2$  due to

interaction during hot pressing. Studies of high temperature strength of the model composite  $\text{ZrB}_2$ -15 vol.% SiC – 5 vol.%  $\text{W}_2\text{B}_5$  ( $489 \pm 85$  MPa at  $T = 1800$  °C) confirmed the determining role of  $(\text{Zr}, \text{W})\text{B}_2$  which form at grain boundaries and provide high temperature strength. Composite  $\text{ZrB}_2$ -15 vol.% SiC – 5 vol.% WC has higher strength in comparison to  $\text{ZrB}_2$ -15 vol. % SiC – 5 vol.%  $\text{W}_2\text{B}_5$  due to less oxygen in as-sintered material (~ 0.5%), which is explained by the ability of WC to reduce oxides ( $\text{ZrO}_2$  and  $\text{B}_2\text{O}_3$ ). The additional heat treatment in vacuum before hot pressing at a temperature of  $1600$  ° C allows more significantly reduce the oxygen content in the composite  $\text{ZrB}_2$ -15 vol.% SiC – 5 vol.% WC to 0.1%, resulting in increased strength to  $797 \pm 45$  MPa.

It was found that the addition of carbide additives ( $\text{Mo}_2\text{C}$ , WC, TaC, HfC) to the composite  $\text{ZrB}_2$ -15 vol.% SiC results in a change of oxidation mechanism, which increases the oxidation resistance to the level of the most oxidation resistant composite  $\text{ZrB}_2$ -15 vol.%  $\text{MoSi}_2$ . During oxidation of ceramics, a three-oxide layer is formed: the upper layer is based on  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , the middle layer is based on  $\text{ZrO}_2$  and the lower layer is depleted of boron and silicon. At the initial stage of oxidation, oxygen interacts with the  $(\text{Zr}, \text{Me})\text{B}_2$  shell around zirconium diboride grains.

In the case of the  $(\text{Zr}, \text{Ta})\text{B}_2$  shell, fine-grained oxides based on tantalum oxide are formed first, because oxidation of tantalum boride is a more energy-efficient reaction compared to oxidation of zirconium boride (scale thickness  $75 \pm 6$   $\mu\text{m}$ ). In the case of  $(\text{Zr}, \text{Mo})\text{B}_2$  or  $(\text{Zr}, \text{W})\text{B}_2$  shells, oxidation occurs simultaneously and is accompanied by the formation of MoB and W, since the activation energy is the same for zirconium additive and diboride (scale thickness  $134 \pm 15$  and  $128 \pm 12$   $\mu\text{m}$ , respectively). Due to the interaction of oxygen with the shell  $(\text{Zr}, \text{Hf})\text{B}_2$ , a more oxidation-resistant shell is formed from a solid solution of  $(\text{Zr}, \text{Hf})\text{O}_2$  with a zirconium oxide core (scale thickness  $70 \pm 8$   $\mu\text{m}$ ). Other phases ( $\text{ZrC}$ , MeB and SiC) are oxidized to the corresponding oxides ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Me}_x\text{O}_y$ ,  $\text{SiO}_2$ ).

It was found that during long-term oxidation (up to 50 h) of composite ceramics based on  $\text{ZrB}_2$  the structure of oxide scale unchanged. EDS and XRD methods have shown that the solubility of metal ions in  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  with a smaller atomic radius (Mo, W, Ta) leads to the formation of a thinner oxide layer due to the formation of a denser glass structure based on  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  and, consequently, reduce diffusion of oxygen into the depth of the

material. Also, during long-term exposure, the amount of high-temperature modification of  $ZrO_2$  increases. The formation of high-temperature oxide scale, which significantly reduces the diffusion of oxygen into composite ceramics based on  $ZrB_2$  and allows it to be used at an oxidation atmosphere temperature of 1500 °C for 50 hours.

It is shown that the technology of obtaining also influence on the oxidation resistance. In the case of pressureless sintering technology, the grain size is larger than in the case of hot pressing and combined hot pressing technologies. At the same time, the thickness of the scale based on zirconium oxide is greater with the use of pressureless sintering technology, which is associated with a smaller thickness of borosilicate glass, which in the initial stages plays the role of protection against oxidation. However, the oxidation resistance remains at a level between the hot-pressed material and the material obtained by the combined technology.

Since this class of ultra high-temperature materials must be reused, the purpose of the next study was to determine the effect of high-temperature oxidation on the residual strength of ceramics. It is shown that the residual strength of ceramics based on zirconium diboride depends on the oxidation temperature and can be 50% of the initial value. It was shown that the residual strength is influenced by 3 main parameters: the homogeneity of the oxide scale, its thickness and grain size in the formed oxide scale. The minimum value of residual strength (~ 50%) is observed in ceramics  $ZrB_2$ -15 vol. % SiC due to the formation of inhomogeneous oxide scale and cracks in it. Increasing the residual strength to 70-80% of the basic ceramics  $ZrB_2$ -15 vol. % SiC is possible due to the introduction of  $Mo_2C$ , WC,  $W_2B_5$ , which will allow the reuse of ceramics after high-temperature oxidation.

Modeling of the oxidation process revealed that the most important parameters that determine the oxidation resistance to high-temperature are: a) the second layer in scale, where a decrease in diffusion constant slows the diffusion of oxygen deep into the scale in case of formation of  $(Zr, Hf)O_2$ ; b) the size of the grain, the reduction of which increases its specific surface area, which leads to the fact that the material forms a more stable borosilicate layer on the surface.

Thus, to create ultra-high-temperature ceramics based on zirconium diboride with high oxidation resistance and high temperature strength, it is necessary to form a structure



(core-shell) and reduce the oxygen content in the material controlled by the choice of activating additive and technological parameters of ceramics.

**Key words:** zirconium diboride, ultrahigh-temperature ceramics, hot pressing, pressureless sintering, oxidation, flexural strength, residual strength.

### За темою дисертації опубліковані наступні роботи:

1. O.N. Grigoriev, I.P. Neshpor, T.V. Mosina, V.B. Vinokurov, A.V. Koroteev, O.V. Buriachek, **D.V. Vedel**, A.N. Stepanchuk, L. Silvestroni, Behavior of Ultrahigh-Temperature ZrB<sub>2</sub>-Based Ceramics in Oxidation / Powder Metallurgy and Metal Ceramics.-2018. - №56.- 573-580 P. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11106-018-9930-z> (Q3)
2. П.В. Мазур, **Д.В. Ведель**, В.А. Котенко, Т.В. Мосина, О.М. Григорьев, Структура і деякі властивості кераміки ZrB<sub>2</sub>-SiC-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> отриманої вакуумним спіканням / Наукові нотатки. – 2019. – №66., 221-227 С. (Категорія «Б»)
3. П.В. Мазур, О.М. Григорьев, **Д.В. Ведель**, Л.М. Мелак, Властивості кераміки ZrB<sub>2</sub>—SiC—CrB<sub>2</sub>, отриманої вакуумним спіканням / Електронна мікроскопія і міцність матеріалів - Київ: ПІМ ім.І.М.Францевича НАН України, 2019 , #25 , С.43-54
4. **D.V. Vedel**, O.N. Grigoriev, P.V. Mazur, A.E. Osipov, Structure, Strength, and Oxidation Resistance of Ultrahigh-Temperature ZrB<sub>2</sub>-SiC-WC Ceramics / Powder Metall Met Ceram 60, 60–68 (2021). DOI: <https://doi.org/10.1007/s11106-021-00215-3> (Q4)
5. O. Grigoriev, I. Neshpor, **D. Vedel**, T. Mosina, L. Silvestroni, Influence of chromium diboride on the oxidation resistance of ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> and ZrB<sub>2</sub>-SiC ceramics / Journal of the European Ceramic Society, 2021. V. 41 (4). 2207-2214 P. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.12.036> (Q1)
6. **D. Vedel**, O. Grigoriev, P. Mazur, A. Osipov, M. Brodnikovskiy, L. Silvestroni, Effect of Mo<sub>2</sub>C addition on the mechanical properties and oxidation resistance of ZrB<sub>2</sub>-SiC ceramics / Journal of Alloys and Compounds. 2021. V. 879. P. 160398 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160398> (Q1)
7. **Д.В. Ведель**, О.М. Григорьев, А.Є. Осіпов, П.В. Мазур, Вплив високотемпературного окиснення на міцність кераміки на основі ZrB<sub>2</sub> / Фізико-хімічна механіка матеріалів. №.57, № 5.- 2021. 59-68 С. (Категорія «А»)
8. P. Mazur, O. Grigoriev, **D. Vedel**, L. Melakh, I. Shepa Ultra-high temperature ceramics based on ZrB<sub>2</sub> obtained by pressureless sintering with addition of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>,

- Mo<sub>2</sub>C, and WC / Journal of the European Ceramic Society, 2022. V. 45 (4). 2207-2214 P. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.04.043> (Q1)
9. О.М. Григорьев, П.В. Мазур, О.В. Коротеев, **Д.В. Ведель**, А.В. Степаненко, Спосіб отримання високоміцного-корозійно стійкого композиту на основі бориду цирконію / № 202001061 від 19.02.2020. рішення про видачу (Патент на корисну модель)
  10. **Д.В. Ведель**, О.М. Григорьев, П.В. Мазур, Спосіб отримання ультрависокотемпературної композиційної кераміки на основі дибориду цирконію з добавкою карбіду молібдену / № 202006254 від 28.09.2020 (Патент на корисну модель).
  11. А.М. Степанчук, О.М. Григорьев, І.П. Нешпор, **Д.В. Ведель**, О.О Зубарев, Е.І. Берсудський, Корозійна стійкість УВТК кераміки на основі ZrB<sub>2</sub> в інтервалі температур 1300–1500 °С на повітрі. VI-я международная Самсоновская конференция «материаловедение тугоплавких соединений». – 2018. – №9. – 42-43 С. (Доповідь).
  12. **Д.В. Ведель**, О.М. Григорьев, І.П. Нешпор, Вплив CrB<sub>2</sub> на корозійну стійкість кераміки на основі ZrB<sub>2</sub>. Технологія і застосування вогнетривів і технічної кераміки в промисловості X – 28-29 С. (Доповідь)
  13. О. Grigoriev, **D Vedel**, I. Neshpor, A. Osipov, The influence of particular refractory phases on the corrosion resistance of ZrB<sub>2</sub> ceramics. 6th INTERNATIONAL CONFERENCE HighMathTech 2019 October 28-30, 2019 Kyiv. (Доповідь)
  14. P. Mazur, O. Grigoriev, **D. Vedel** Ultra-high temperature ceramic based on ZrB<sub>2</sub> obtain by pressureless sinterin. 7<sup>th</sup> International Samsonov Conference “Materials Science of Refractory Compounds” (MSRC), May 25-27, 2021, Kyiv, Ukraine (Доповідь)

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	1
1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД .....	8
1.1 Обґрунтування вибору бориду цирконію як основи композиційного високотемпературного матеріалу .....	8
1.2 Властивості монофазного дибориду цирконію.....	10
1.3 Вплив легуючих елементів на структуру, фазовий склад та механічні характеристики композиційних матеріалів на основі дибориду цирконію .	14
1.4 Високотемпературна міцність кераміки на основі дибориду цирконію .....	22
1.5 Стійкість до окиснення композиційної кераміки на основі дибориду цирконію .....	24
2 МЕТОДИЧНА ЧАСТИНА .....	37
2.1 Методи атестації вихідних матеріалів .....	37
2.2 Ущільнення методом гарячого пресування.....	38
2.3 Ущільнення методом вакуумного спікання .....	39
2.4 Високотемпературна обробка з наступним гарячим пресуванням.....	41
2.5 Механічна обробка матеріалів .....	41
2.6 Фізичні методи дослідження матеріалів.....	42
2.7 Механічні характеристики матеріалів .....	43
2.7.1 Механічні характеристики, отримані методом індентування .....	43
2.7.2 Випробування на згин при кімнатній температурі та 1800°C .....	44
2.8 Високотемпературне окиснення матеріалів .....	45
3 ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ПРОЦЕСУ ФАЗОУТВОРЕННЯ ТА ОКИСНЕННЯ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ БОРИДУ ЦИРКОНІЮ .....	47
3.1 Обґрунтування методу розрахунку термодинамічних потенціалів та деякі константи .....	47
3.2 Розрахунок можливої взаємодії в кераміці на основі дибориду цирконію з тугоплавкими сполуками.....	49

3.3	Термодинамічний процес окиснення кераміки на основі дибориду цирконію	
		52
3.4	Висновки до розділу .....	56
4	СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ $ZrB_2$ З ДОБАВКАМИ КАРБІДІВ, БОРИДІВ ТА СИЛІЦИДІВ .....	57
4.1	Процеси структуроутворення в системі $ZrB_2$ -тугоплавка сполука.....	57
4.1.1	Вплив сполук на основі хрому на структуроутворення кераміки на основі $ZrB_2$	58
4.1.2	Вплив карбіду та силіциду молібдену на структуроутворення кераміки $ZrB_2$	61
4.1.3	Вплив силіциду, карбіду та бориду вольфраму на структуроутворення кераміки на основі $ZrB_2$ .....	63
4.1.4	Механічні властивості композиційної кераміки систем $ZrB_2$ -тугоплавка сполука .....	67
4.1	Визначення стійкості до окислення матеріалів на основі $ZrB_2$ в діапазоні 1400-1600°C на повітрі.....	69
4.1.1	Вплив швидкості нагріву.....	69
4.1.2	Стійкість до окиснення в подвійних системах.....	70
4.1.5	Властивості системи $ZrB_2$ - $MoSi_2$ - $WC$ .....	80
4.2	Узагальнення для композитів на основі $ZrB_2$ -тугоплавка сполука .....	83
4.3	Висновки до розділу .....	84
5	СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЇ НА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНОЇ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ $ZrB_2$ - $SiC$ .....	86
5.1	Структуроутворення в потрійній системі $ZrB_2$ - $SiC$ - тугоплавка сполука ....	86
5.1.1	Механічні властивості $ZrB_2$ -15% $SiC$ - 5% $MeC$ .....	92
5.2	Вплив методу отримання на структуроутворення в потрійній системі $ZrB_2$ - $SiC$ - $Mo_2C$ та $ZrB_2$ - $SiC$ - $WC$ .....	98
5.2.1	Вплив технології отримання на механічні властивості композиційної кераміки на основі $ZrB_2$ .....	105
5.2.2	Стійкість до високотемпературного окиснення кераміки .....	109

ZrB <sub>2</sub> -SiC-MeC.....	109
5.2.3 Стійкість до окиснення при температурі 1500°C з витримкою 50 годин..	119
5.2.4 Вплив технології на стійкість до окиснення .....	123
5.3 Вплив окиснення на міцність кераміки на основі ZrB <sub>2</sub> .....	128
5.4 Узагальнення високотемпературної міцності та стійкості до окиснення композитів на основі ZrB <sub>2</sub> та ZrB <sub>2</sub> -SiC.....	136
5.5 Висновки до розділу .....	137
<b>6 МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ОКИСНЕННЯ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ ДИБОРИДУ ЦИРКОНІЮ .....</b>	<b>139</b>
6.1 Опис моделі, яка використовується в роботі .....	139
6.2 Вплив температури на дифузійні та хімічні константи в трьох шаровій окалині.....	141
6.3 Моделювання кінетичного процесу окиснення при температурі 1500 °C з витримкою 50 годин .....	146
6.4 Висновки до розділу .....	149
<b>ВИСНОВКИ.....</b>	<b>150</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ .....</b>	<b>153</b>
<b>ДОДАТОК.....</b>	<b>169</b>

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Науково-технічний прогрес в галузі авіа-космічної техніки в значній мірі визначається успіхами матеріалознавства. Зокрема, актуальною задачею є розробка ультра високотемпературних керамічних матеріалів, які здатні працювати за температур вище 1600 °С. Ультра високотемпературна кераміка (УВКТ) необхідна для виробництва обтікачів літальних апаратів, конструктивних елементів авіаційних та ракетних газотурбінних та турбореактивних двигунів [1]–[3].

Дослідженню властивостей УВТК, а саме механічних властивостей та стійкості до високотемпературного окислення, присвячено роботи багатьох авторів: П.С. Кислого, А.Д. Панасюк, Е. Опіли, О.М. Григор'єва, Л. Сильвестроні, Ф. Монтеверде та Д. Занга [4], [5], [14], [6]–[13]. Недоліком цих робіт є відсутність комплексних досліджень високотемпературної міцності та стійкості до окислення за температур 1600°C і вище. З огляду на це, в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України під керівництвом чл.–кор. НАН України О.М. Григор'єва було розпочато цикл робіт по створенню ультра високотемпературної кераміки на основі дибориду цирконію із одночасно високою жаростійкістю та жароміцністю.

Диборид цирконію є перспективним матеріалом для створення УВТК, оскільки характеризується високою температурою плавлення, стійкістю до окислення та термоудару, теплопровідністю [1], [15], [16]. Досягнути одночасно високої жаростійкості та жароміцності можна шляхом введення до дибориду цирконію добавок інших тугоплавких сполук. З одного боку, введення добавок тугоплавких карбідів, боридів та силіцидів до дибориду цирконію сприяє формуванню на поверхні композиційних матеріалів захисних оксидних плівок, які перешкоджають подальшому окисленню матеріалу при високих температурах [8], [17]–[19]. З іншого боку, в процесі експлуатації при високих температурах ( $\geq 1600$  °С) добавки тугоплавких сполук перешкоджають поширенню тріщин в структурі композиційних матеріалів на основі дибориду цирконію [20], що сприятиме підвищенню жароміцності [21]. За рахунок вибору структурних складових і варіювання технологічними параметрами отримання композиційних матеріалів з'являється

можливість керувати структурно-фазовим складом та властивостями УВТК на основі дибориду цирконію.

Тому ключовим моментом створення УВТК на основі дибориду цирконію є вивчення впливу тугоплавких добавок та технологічних параметрів отримання композиційних матеріалів на формування їх структурно-фазового складу та експлуатаційних властивостей. Для вирішення науково-технічної задачі розробки високотемпературних матеріалів на основі дибориду цирконію з одночасно високими жароміцністю та жаростійкістю доцільно застосовувати комплексний підхід, який включає термодинамічні розрахунки для прогнозування фазового складу УВТК та вибору добавок, експериментальне вивчення впливу добавок на структурно-фазовий склад, механічні та корозійні властивості композиційних матеріалів в діапазоні температур 1400-1600 °С та моделювання процесу окислення композиційних матеріалів з різними добавками. Для покращення стану границь зерен композиційної кераміки на основі  $ZrB_2$  також необхідна оптимізація технологічних параметрів отримання УВТК методами гарячого пресування та спікання без прикладання тиску.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами.** Дисертаційну роботу виконано в рамках наукових програм Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України:

1. П-6-20 «Дослідження процесів деформації і руйнування кераміки на основі бориду цирконію до 1800 °С і розробка нових ультрависокотемпературних матеріалів», № держреєстрації 0120U101175, 2020-2021 рр.
2. Ш-5-19 «Наукові основи створення нового класу волокнистих та матричних композитів, включаючи спрямовано-закристалізовані евтектичні матеріали на основі боридних та карбідних систем», № держреєстрації 0119U100784, 2019-2021 рр.
3. Ш-17-18 (Ц) «Розробка складів і технологій одержання конструкційної, ультрависокотемпературної кераміки на основі бориду цирконію з підвищеними значеннями високотемпературної міцності, ерозійної стійкості і стійкості до окислення», № держреєстрації 0118U006290, 2017-2019 рр.



4. III-23-17(Ц) «Фізико-хімічні та технологічні основи отримання високотемпературної кераміки та in-situ композитів на базі безкисневих тугоплавких сполук для авіа-космічної техніки та газотурбінних двигунів», № держреєстрації 0117U001059, 2017-2021 рр.

**Мета роботи полягає у розробці** композиційної кераміки на основі дибориду цирконію з добавками тугоплавких сполук ( $\text{SiC}$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{HfC}$ ,  $\text{TaC}$ ,  $\text{CrB}_2$ ,  $\text{W}_2\text{B}_5$ ,  $\text{MoSi}_2$ ) з одночасно високим рівнем міцності та стійкості до високотемпературного окислення за температур 1600 °C шляхом дослідження особливостей впливу тугоплавких добавок та технологічних параметрів отримання композиційних матеріалів на їх структурно-фазовий склад та експлуатаційні властивості.

Для досягнення поставленої мети в рамках виконання дисертаційної роботи вирішуються наступні **завдання**:

1. Термодинамічні розрахунки можливості утворення нових фаз в процесі отримання та окислення кераміки на основі дибориду цирконію з добавками тугоплавких сполук IV-VII групи ( $\text{CrB}_2$ ,  $\text{W}_2\text{B}_5$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{WSi}_2$ ).
2. Дослідження процесів формування структурно-фазового складу композиційних матеріалів систем « $\text{ZrB}_2$  - тугоплавка сполука» та вивчення особливостей впливу технологій отримання на структуру композитів системи  $\text{ZrB}_2$ - $\text{SiC}$ - $\text{MeC}$ .
3. Дослідження впливу структурно фазового складу композиційної кераміки на основі  $\text{ZrB}_2$  на процеси окислення в діапазоні 1400-1600 °C та механічні властивості при кімнатній температурі та 1800 °C
4. Встановлення взаємозв'язку між міцністю на згин, зерно-граничною міцністю та стійкістю до високотемпературного окислення УВТК на основі бориду цирконію.
5. Вивчення впливу високотемпературного окислення на залишкову міцність композиційної кераміки на основі  $\text{ZrB}_2$  при температурах 1500-1600°C

6. Моделювання процесів окислення композиційної кераміки на основі  $ZrB_2$  в діапазоні температур 1400-1600 °C та кінетичного процесу окислення при температурі 1500 °C (50 годин).

**Об'єкт дослідження** – процеси формування структури та властивостей композиційної УВТК на основі бориду цирконію з добавками ( $CrB_2, W_2B_5, Cr_3C_2, Mo_2C, WC, HfC, TaC, SiC, MoSi_2, WSi_2$ ) при їх отриманні методами гарячого пресування, вакуумного спікання та комбінованої технології.

**Предмет дослідження** – закономірності впливу структури УВТК на основі бориду цирконію на стійкість до високотемпературного окислення та жароміцність

**Методи дослідження** – композиційні матеріали на основі дибориду цирконію отримували методами гарячого пресування на установці СПД-120, вакуумного спікання на установці СШВЛ 6/025 та з застосуванням комбінованої технології (вакуумний відпал з наступним гарячим пресуванням); структурно-фазовий склад досліджували методами скануючої електронної мікроскопії на обладнанні MIRA3 з енергодисперсійним датчиком (INCA X-Max, OxfordInstruments, Abingdon-on-Thames, UK), оптичної мікроскопії (МИМ-10), рентгенівської дифрактометрії (HZG-4M); стійкість до високотемпературного окислення вивчали на установці ЛНТ 01/17 D (Nabertherm, Німеччина), для визначення механічних властивостей застосовували методи індентування (Falcon 500), визначення міцності на згин проводили при кімнатній температурі та при 1800 °C (НДКІМА 126).

#### **Наукова новизна:**

1 Вперше проведено систематичне дослідження закономірностей впливу структурно-фазового складу композиційної кераміки на основі  $ZrB_2$  з добавками тугоплавких сполук ( $CrB_2, W_2B_5, Cr_3C_2, Mo_2C, WC, HfC, TaC, SiC, MoSi_2, WSi_2$ ) на стійкість до високотемпературного окислення та жароміцність. Введення тугоплавких добавок ( $SiC, Mo_2C, WC, HfC, TaC, W_2B_5$ ) до кераміки на основі дибориду цирконію призводить до формування структури «кільце-оболонка» та очищення міжзеренних границь від кисню, що сприяє підвищенню жаростійкості та жароміцності композитів. Варіюванням складом тугоплавкої добавки та технологічними режимами отримання композитів можна керувати структурно-

фазовим складом композиційної кераміки на основі дибориду цирконію та створювати матеріали з одночасно високою стійкістю до окислення та міцністю на згин при високих температурах ( $T=1600-1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

- 2 Встановлено, що кількістю добавок боридів чи карбідів перехідних металів IV-VI групи можна впливати на стійкість до окислення композитів систем  $\text{ZrB}_2-(\text{Cr}_3\text{C}_2, \text{Mo}_2\text{C}, \text{WC})$  та  $\text{ZrB}_2-(\text{CrB}_2, \text{W}_2\text{B}_5)$ . Введення добавок ( $\text{Mo}_2\text{C}, \text{WC}, \text{W}_2\text{B}_5$ ) в кількості 5 об.% забезпечує одночасно високу стійкість до окислення при температурі  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  та максимальну щільність композиту ( $>98\%$ ) за рахунок взаємодії під час гарячого пресування.
- 3 Вперше досліджено процеси окислення композиційних матеріалів на основі  $\text{ZrB}_2$  з добавками 15 об.% SiC- 5 об.% карбиду ( $\text{Mo}_2\text{C}, \text{WC}, \text{HfC}, \text{TaC}$ ) при температурі  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  з витримкою 50 годин для визначення довготривалої корозійної стійкості (стійкості до окислення) та впливу окислення на залишкову міцність. Показано, що після окислення при температурі  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  з витримкою 50 годин мінімальна міцність кераміки на основі  $\text{ZrB}_2$  становить  $\sim 60\%$  від початкової, а після окислення при температурі  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  з витримкою в 5 годин -  $\sim 50\%$  від початкової.
- 4 В роботі вперше запропоновано комбіновану технологію отримання високотемпературної УВТК на основі  $\text{ZrB}_2$ , яка поєднує в собі попередній вакуумний відпал з подальшим гарячим пресуванням. Застосування розробленої технології дозволяє отримувати композити на основі  $\text{ZrB}_2$  з вищою в 1,5 рази стійкістю до окислення та міцністю при температурах  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  порівняно з композитами, отриманими методами гарячого пресування та спікання.
- 5 Для прогнозування процесу окислення кераміки на основі дибориду цирконію при температурі  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  розвинуто модель Галанова В.Б. для структур поверхневих окислених шарів кераміки на основі бориду цирконію, яка відрізняється тим, що використовується реальна трьох шарова структура окалини по перетину (перший шар- $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ / другий шар – на основі  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ / третій шар – збіднений на бор та кремній).

**Практичне значення отриманих результатів.** На основі проведених досліджень було обрано склади та розроблено технологію отримання композиційних керамічних матеріалів систем  $ZrB_2-15\%SiC-5\%Mo_2C$  та  $ZrB_2-15\%SiC-5\%WC$ , що мають одночасно високі показники високотемпературної міцності та стійкості до високотемпературного окислення (Патент №143727 та Патент № 146510).

Для ДП «Івченко-Прогрес» виготовлено зразки кераміки на основі дибориду цирконію для виготовлення дослідних деталей газотурбінного двигуна. За результатами дослідно-виробничих випробувань встановлено, що розроблені керамічні матеріали можуть бути використані для виготовлення конусів та сегментів (Акт від 14.09.2021 р.)

Показано, що керамічні матеріали на основі дибориду цирконію можна повторно використовувати після високотемпературного окислення при температурі 1500 °С за рахунок формування на їх поверхні бездефектної окалини.

**Особистий внесок здобувача.** Основні наукові результати дисертаційної роботи, які виносяться на захист, належать особисто здобувачу. Здобувачу належить проведення експериментальних випробувань, обробка результатів досліджень, підготовка статей до друку, участь у вітчизняних та міжнародних конференціях. Вибір об'єктів дослідження, постановка наукової мети, планування експериментів та обговорення отриманих результатів виконано під керівництвом наукового керівника чл.-кор. НАН України О. М. Григор'єва.

Дисертаційну роботу виконано в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України. Композиційні керамічні матеріали на основі дибориду цирконію отримано сумісно з технологіями: П.В. Мазуром, А.Є. Осиповим та к.т.н. О. В. Коротєєвим. Рентгеноструктурні дослідження виконано спільно з к.ф.–м.н. М. Д. Бегой. Дослідження структури зразків методами електронної мікроскопії проведено разом із Скориком М.А. Виміри міцності на згин керамічних матеріалів виконано з к.ф.–м.н. М.П. Бродніковським. Моделювання процесу окислення проведено за участю д.ф.–м.н. Галанова Б.О.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати роботи доповідались на вітчизняних та міжнародних конференціях: VIII Міжнародній науковій конференції «Нові матеріали і технології в машинобудуванні» (м.Київ, 2016),

Міжнародній науковій конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах-б» (м. Київ, 2016), X Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів» (м. Київ, 2017), VI Міжнародній Самсонівській конференції «Матеріалознавство тугоплавких сполук і компонентів» (Україна, Київ, 22–24 травня 2018 р.), Міжнародній науковій конференції «Технологія і застосування вогнетривів и технічної кераміки в промисловості» (м. Дніпро, 2019), 7th International Samsonov conference "Materials science of refractory compounds" (Kyiv, 2021)

Дисертаційна робота було представлено та схвалено на науковому семінарі відділу «Конструкційної кераміки та керметів» Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича України в 2021 р.

**Публікації.** За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 14 наукових праць: 8 наукових статей у фахових виданнях, що індексуються міжнародними наукометричними базами даних (Scopus, Web of Science), 2 патенти на корисну модель, 4 публікації за матеріалами доповідей на конференціях.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 6 розділів, висновків та переліку посилань. Вона містить 13 таблиці, 92 рисунки та список літератури у кількості 141 джерел. Загальний об'єм дисертації 171 сторінок.

## 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

### 1.1 Обґрунтування вибору бориду цирконію як основи композиційного високотемпературного матеріалу

Починаючи з 50 років 20 століття стоїть задача розробки високотемпературних матеріалів, які для вказаних цілей отримали назву ультрависокотемпературної кераміки (УВТК). Поставлена задача вирішувалась за допомогою високотемпературних боридів ( $ZrB_2$ ,  $HfB_2$ ) та карбідів ( $ZrC$ ,  $HfC$ ). Складності отримання щільних матеріалів на їх основі потребують додавання активаторів спікання таких як  $SiC$ ,  $Si_3N_4$ ,  $B_4C$ ,  $C$  та інші. Підвищення стійкості до окиснення  $ZrB_2$ ,  $HfB_2$ ,  $ZrC$ ,  $HfC$  досягалась додаванням кремній вмісних добавок ( $SiC$  і  $MoSi_2$ ). Тому майбутній розвиток робіт спрямований на удосконалення технологій та складу таких матеріалів для роботи в екстремальних умовах експлуатації, що є предметом дослідження даної роботи.

#### 1.1.1. Загальні вимоги до ультрависокотемпературної кераміки

Для матеріалів авіаційної та космічної техніки, які працюють в екстремальних умовах експлуатації ставлять жорсткі вимоги. Так, наприклад, в сучасних авіакосмічних літальних апаратах температура на поверхні може досягати  $2000\text{ }^\circ\text{C}$  і вище, за рахунок тертя фюзеляжу об повітря. Ця температура зосереджена на носовій кромці літального апарату, а також на гострих кромках крил. Тобто, матеріали, які використовуються в даних цілях, приймають на себе найбільше теплове навантаження. Таким чином, існує ряд властивостей, якими повинен володіти матеріал, працюючий в даних умовах експлуатації [15], [22]:

- Температура плавлення вище  $3000\text{ }^\circ\text{C}$
- Робоча температура до  $2500\text{ }^\circ\text{C}$  в залежності від ресурсу та середовища
- Висока теплопровідність  $\sim 100\text{ Вт/м К}$
- Термостійкість: показники  $R > 60\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $R' > 4000\text{ Вт/м}$

- Корозійна стійкість до  $10 \text{ мг/см}^2$  на повітрі при температурі  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$
- Високотемпературна міцність при  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  не нижче  $300 \text{ МПа}$

Ранні роботи вказують на перспективність використання абляційних матеріалів. Типовим представником абляційних матеріалів є сплави системи W–Ag. Однак, враховуючи, що новітні літальні апарати повинні бути багаторазового призначення, використання даних сплавів обмежене. Це перш за все пов'язане із зміною геометричних параметрів деталей, а саме їх зменшенням в процесі експлуатації. Також, через високу щільність вольфраму, збільшується вага конструкції, що негативно впливає на тягову силу.

Відповідно до рисунку 1.1, найвищу температуру плавлення мають тугоплавкі метали та тугоплавкі сполуки IV-VI групи перехідних металів. Так як матеріали повинні працюють в окислювальному середовищі, доцільно використовувати оксиди цирконію чи гафнію. Однак, ці оксиди мають поліморфне перетворення [23] і часткова чи повна їх стабілізація  $\text{Y}_2\text{O}_3$  не дозволить повністю уникнути даних ефектів [23], [24]. Тому, особливу увагу звертають на себе тугоплавкі сполуки на основі цирконію та гафнію, так як бориди, карбіди та оксиди цих металів мають температуру плавлення вище  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

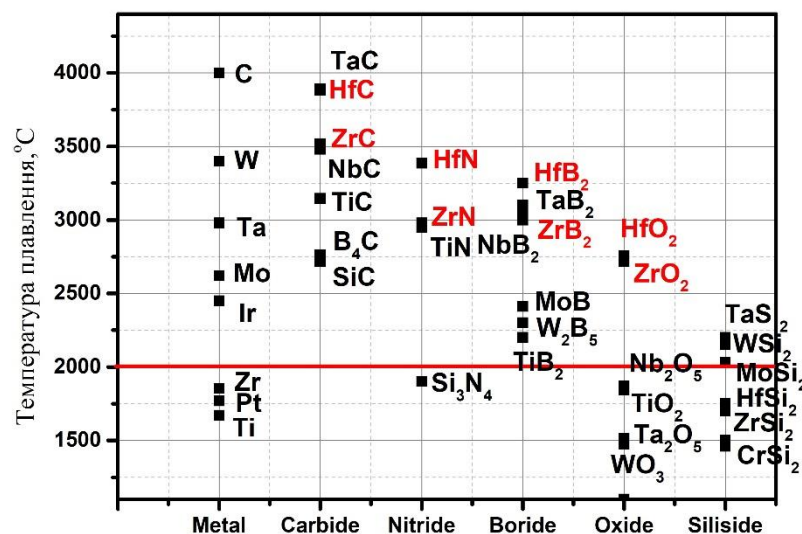


Рисунок 1.1 – Температури плавлення тугоплавких металів та їх сполук

З іншого боку показано, що кераміка на основі бориду цирконію має високу теплопровідність на рівні 100 Вт/м К [25], що дозволяє зменшити внутрішні термічні напруги в матеріалі за рахунок зменшення температурного градієнту по перетину матеріалу [26].

Як стверджують автори роботи [27], стійкість боридів IV групи до окиснення при температурі до 1100 °С є найвищою та зменшується в ряду  $\text{HfB}_2 > \text{ZrB}_2 > \text{TiB}_2$ . Висока корозійна стійкість обумовлена утворенням захисної плівки  $\text{B}_2\text{O}_3$  на поверхні матеріалу. Ці дані підтверджуються авторами [28], [29], які вказують на найвищу стійкість до окиснення двох боридів- Zr та Hf, причому диборид гафнію має більшу стійкість до окиснення.

Враховуючи всі фактори, а саме температуру плавлення, теплопровідність, стійкість до окиснення, ми бачимо що перспективним матеріалом в якості УВКТ є використання дибориду цирконію чи гафнію. Враховуючи те що дані матеріали використовуються в якості обтікачів літальних апаратів одним із важливих критеріїв є їх питома вага. Так, диборид гафнію має вищу питому вагу (11,3 г/см<sup>3</sup>), чим диборид цирконію (6,1 г/см<sup>3</sup>), що дозволяє зменшити вагу конструкції. Також висока вартість (~1000 \$/ кг) та дефіцит дибориду гафнію ускладнює його використання в авіаційній та космічній техніці.

Таким чином, борид цирконію є найбільш перспективною високотемпературною сполукою з точки зору створення на його основі високотемпературних композиційних багатофункціональних матеріалів.

## 1.2 Властивості монофазного дибориду цирконію

Для початку слід розглянути діаграму стану цирконій-бор (рис.1.2). В системі цирконій – бор існує два евтектичних перетворення та ряд хімічних сполук  $\text{ZrB}_2$ ,  $\text{ZrB}_{12}$ ,  $\text{ZrB}$ . Найбільш термодинамічно стійкою хімічною сполукою є диборид цирконію ( $\text{ZrB}_2$ ). Властивості  $\text{ZrB}_2$  відповідно до [30] наступні: а) температура плавлення: 3245°C; б) густина:  $6,1 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$ ; в) гексагональна ґратка типу  $\text{AlB}_2$ , з періодом



a=0,317 нм; c=0,354 нм; г) електропровідність  $\sim 11 \cdot 10^{-6}$  См/м; д) модуль Юнга 500 ГПа; е) міцність на згин 550 МПа; з) твердість 21,9 ГПа.

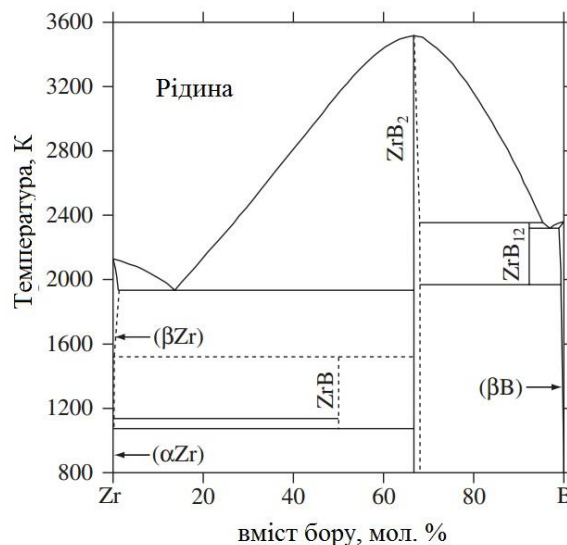


Рисунок 1.2– Діаграма стану цирконій – бор [31]

Маючи таку високу температуру плавлення, за рахунок ковалентного типу зв'язку, отримання щільних матеріалів традиційними технологіями є неможливим. Технології отримання щільної кераміки детально описані в джерелах [30], [32]–[34], до цих технологій відносять: гаряче пресування (ГП), гідростатичне пресування, методи класичної порошкової металургії (спікання без прикладання тиску) та іскроплазмового спікання (ІПС).

В роботі [34] було отримано щільний монофазний борид цирконію методом ІПС при прикладанні високого одноосного тиску 100 МПа та температури 2200 °С, структура отриманого матеріалу зображена на рисунку 1.3. Відповідно до структури, пористість складає 20 об.%. Тобто, навіть при таких високих тисках та температурі отримання щільного диборид цирконію ускладнене. Механічні властивості отриманої кераміки мали наступні характеристики: міцність на згин 416 МПа,  $K_{Ic} - 5,46$  МПа·м<sup>1/2</sup>

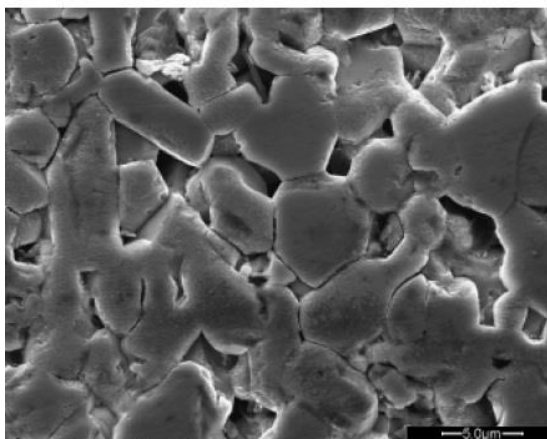


Рисунок 1.3– Структура  $ZrB_2$ , отриманого методом СПС [34]

Так як отримати безпористий монофазний матеріал при таких умовах не можливо, основною задачею є досягнення щільного стану введенням інших тугоплавких з'єднань в якості спікаючих добавок. До добавок, які можуть виступати в ролі активаторів ставляться ряд вимог, а сам: зменшення температури отримання композиту, збільшувати міцність при кімнатній та високій температурах, підвищення стійкості до окиснення та зберігати значення теплопровідності не менше ніж 60 Вт/м К. До таких добавок відносять карбіди, нітриди, силіциди, в деяких випадках навіть бориди та їх поєднання [6], [10], [35]–[37]. Головним фактором, який визначає механічні і високотемпературні властивості, є структура отриманого матеріалу, яка контролюється технологією і добавками, що буде розглянуто нижче, загальний опис яких представлений на рисунку 1.4.

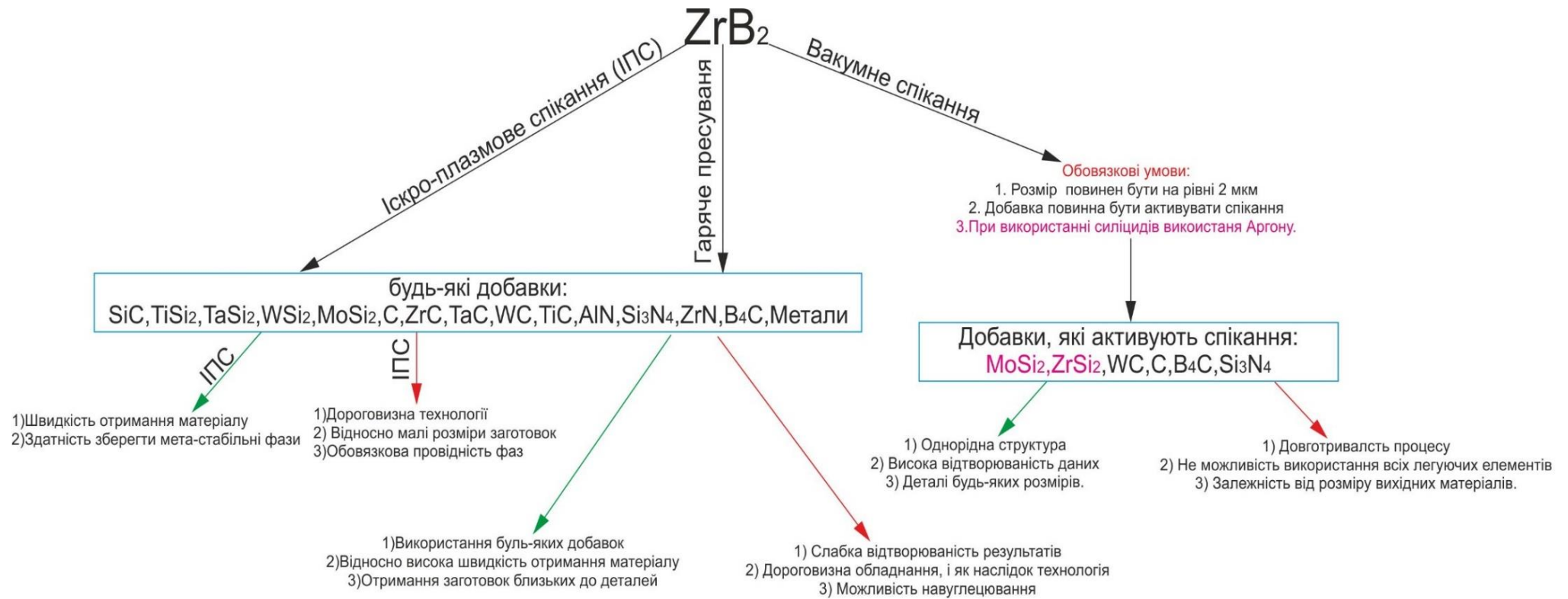


Рисунок 1.4 – Загальна характеристика методу отримання і введення легуючих елементів

### 1.3 Вплив легуючих елементів на структуру, фазовий склад та механічні характеристики композиційних матеріалів на основі дибориду цирконію

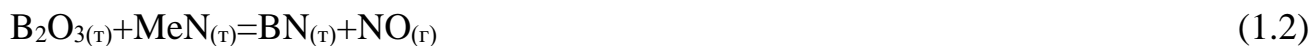
Найбільш відомим способом зниження температури отримання тугоплавких з'єднань є введення металів, які в процесі спікання утворюють легкоплавкі евтектики. Яскравим прикладом є введення чистого нікелю [38]–[40] чи хрому [39]. Однак, введення відносно легкоплавких металів погіршує експлуатаційні характеристики матеріалу, знижуючи робочу температуру матеріалу до  $\sim 1000$  °С. З іншого боку, введення тугоплавких металів, таких як W, Nb, Mo, потребує температур спікання приблизно  $2100$  °С, дозволяючи отримати кераміку з підвищеною стійкістю до окиснення внаслідок легування  $B_2O_3$  тугоплавкими оксидами W, Nb, Mo [37], [41]. Однак, за цих температур отримання доцільно використовувати в якості активаторів тугоплавкі сполуки, які значно покращують властивості композиту ніж W, Nb, Mo.

Найкращими активаторами спікання серед нітридних добавок є  $Si_3N_4$ , AlN, які за своєю природою взаємодіють з киснем, зменшуючи їх вміст, очищаючи границі зерен кераміки. Через зменшення вмісту кисню відбувається активація поверхні розділу атомів бору на границі, які в свою чергу підвищують його дифузію, про що свідчать дослідження авторів [30]. Матеріал, який містив від 5% об.  $Si_3N_4$ , отриманий гарячим пресуванням при температурі  $1700$  °С та тиску 30 МПа з витримкою протягом 15 хвилин, мав відносну щільність 98%, міцність на згин 419 МПа та тріщиностійкість  $3,8$  МПа·м<sup>1/2</sup>. Збільшення вмісту до 20 об. %, призводить до підвищення температури гарячого пресування  $\sim 1850$  °С, за рахунок утворення більш тугоплавких сполук: BN ( $T_{пл}=3273$  °С), ZrSi<sub>2</sub>, ZrN ( $T_{пл} 2980$  °С) [11].

Нітрид алюмінію абсорбує з поверхні матеріалу кисень, виконуючи ті самі функції, що і нітрид кремнію. Тому матеріал на основі ZrB<sub>2</sub>, який був отриманий при температурі  $1850$  °С, тиску 30 МПа, з витримкою 30 хвилин, мав відносну

щільність 92%, міцність на згин – 508, тріщиностійкість –  $3,1 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ , вміст AlN склав 4,6 об. % [42].

Таким чином, введення нітридів в борид цирконію можна описати наступними рівняннями:



Дані рівняння реакції вказують на те, що відбувається зменшення кількості оксидних сполук і тим самим очищення границь зерен отриманого матеріалу. Разом із тим кількість нітриду не повинна перевищувати 20 об. % так як в результаті реакції відбувається утворення більш тугоплавких сполук, що призводять до підвищення температури гарячого пресування.

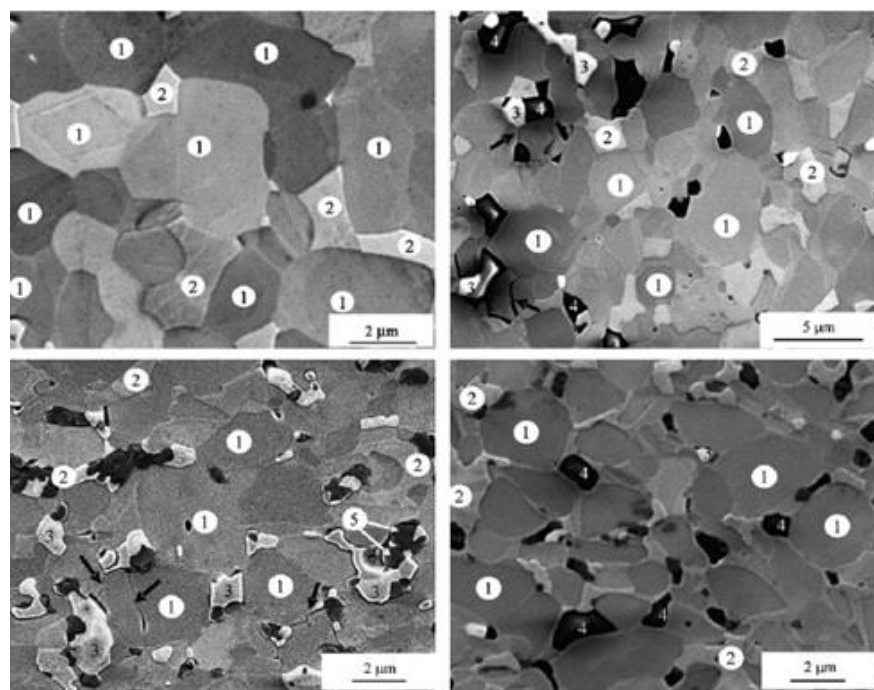
Розглядаючи вплив силіцидних добавок можна прослідкувати загальну тенденцію, яка відмічена в роботах [10], [30]. Всі силіциди ( $\text{ZrSi}$ ,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{Ta}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{TaSi}_2$ ,  $\text{WSi}_2$ ), які застосовуються в якості добавок, є більш пластичними, ніж диборид цирконію. Тому при температурах  $> 800 \text{ }^\circ\text{C}$  відбувається ущільнення, яке супроводжується пластичною деформацією силіциду, а отже відбувається затікання матеріалу в пори. Іншим важливим фактором є утворення склоподібної фази, яка займає проміжне положення між силіцидом та диборидом цирконію. Виходячи з вище сказаного, кераміка на основі дибориду цирконію із силіцидною добавкою має щільність 98%.

Найбільш відомою силіцидною добавкою до  $\text{ZrB}_2$  є дисиліцид молібдену ( $\text{MoSi}_2$ ), який забезпечує найвищу корозійну стійкість серед керамік на основі бориду цирконію [6], [10], [43], [44]. Оптимальна температура отримання композиту системи  $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$  складає  $1800^\circ\text{C}$ . Як відомо, на структурний стан та властивості впливає не тільки активатор а і метод отримання. Так в роботі [45] розглядали вплив технології на мікроструктуру та механічні властивості кераміки  $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ , результати дослідження наведено в таблиці 1.1 Як видно з таблиці 1.1, всі матеріали були ущільнені майже до теоретичної щільності, тож вплив пористості на властивості був мінімізовано.

Таблиця 1.1– Умови отримання композиту  $ZrB_2$ –20%  $MoSi_2$  [45]

Метод отримання	Режим отримання	Відносна щільність, %	Розмір зерна, мкм	Міцність на згин T-23 °C, МПа	Міцність на згин T-1500 °C, МПа
Ізотстат прес. та спікання	1850°C/30хв./аргон	99,1	2,5	531	500
ГП	1750°C/20хв./вакуум	97,7	1,8	704	333
ГП	1800°C/5хв./вакуум	98,1	1,8	552	388
ГП	1780°C/12хв./вакуум	99,2	1,5	498	479
ШС	1750°C/7хв./вакуум	98,1	1,4	643	357

Фазовий склад матеріалу: диборид цирконію, дисиліцид молібдену, а також незначна кількістю  $SiO_2$  (рисунок 1.5). Діоксид кремнію на початкових стадіях ущільнення виступає в ролі фази, яка інтенсифікує перегрупування частинок зменшуючи сили тертя між ними. У свою чергу  $MoSi_2$  пригнічує ріст зерна  $ZrB_2$ , що, поліпшує механічні властивості, таблиця 1.



1 – диборид цирконію; 2 – дисиліцид молібдену; 3 – діоксид цирконію; 4 – діоксид кремнію; 5 – карбід кремнію

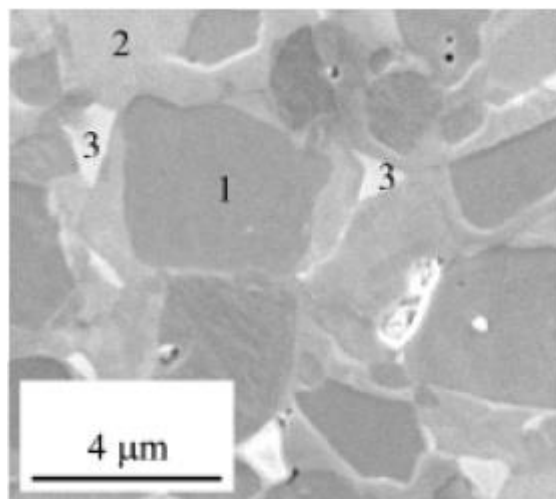
Рисунок 1.5– Структура кераміки  $ZrB_2$  – 20 об. %  $MoSi_2$ , отриманої різними методами [45]

Аналізуючи ці дані, можна побачити, що при кімнатній температурі найбільшу міцність (704 МПа) має матеріал, отриманий гарячим пресуванням при найдовшій ізотермічній витримці 20 хв. Однак, при підвищенні температури до 1500 °С міцність матеріалу отриманого даним способом різко зменшується, майже в половину. Це пов'язано із наявністю низькотемпературних фаз ( $\text{SiO}_2$ ), які зменшують міцність при високій температурі. Матеріал, отриманий гарячим пресуванням з додаванням невеликої кількості вуглецю, показав, збереження механічних властивості, як при кімнатній так і підвищеній температурі за рахунок відновлення, в процесі ущільнення, легкоплавких складових на основі  $\text{SiO}_2$ . Тобто, на міцність при кімнатній температурі основним фактором є розмір зерна, при підвищених температурах-стан границь зерен. В роботі [46] показано, що при збільшенні вмісту  $\text{MoSi}_2$  (від 20 об.%) дозволяє отримати щільні матеріали при менших температурах (~1700 °С).

В роботах Фаренгольца [47], [48] було повністю відпрацьовано технологію отримання композиту системи  $\text{ZrB}_2$ -15 об.%  $\text{MoSi}_2$ , показано, що зменшення початкового розміру зерна бориду цирконію та дисиліциду молібдену дозволить отримати високоміцні композити. Іншим важливим досягненням є те що в процесі ущільнення на границі зерен відбувається утворення твердих розчинів складу  $(\text{Zr},\text{Mo})\text{B}_2$ , які впливають не тільки на міцність кераміки, а і на стійкість до високотемпературного окиснення, яка детально була описана в роботах [17], [49].

Таким чином,  $\text{MoSi}_2$  інтенсифікує процес ущільнення за рахунок пластичної деформації та позитивно впливає на міцність як при кімнатній так і підвищеній температурі.

Іншою силіцидною добавкою, яка привертала увагу вчених є дисиліцид танталу ( $\text{TaSi}_2$ ). Детальний аналіз композиту  $\text{ZrB}_2$ - $\text{TaSi}_2$ , технологія отримання, структура та властивості було проведено в роботі [50]. Так як дисиліцид танталу має вищу температуру плавлення ( $T_{\text{пл}} = 2200$  °С) чим дисиліцид молібдену ( $T_{\text{пл}} = 2030$  °С), температура ущільнення  $\text{ZrB}_2$ -15 об. %  $\text{TaSi}_2$  становить 1850 °С. Однак, процес структуроутворення подібний. В структурі було виявлено  $\text{ZrB}_2(1)$ , тверді розчини  $(\text{Zr},\text{Ta})\text{B}_2(2)$ , та  $\text{TaSi}_2(3)$ , рисунок 1.6.



1 – диборид цирконію; 2– твердий розчин  $(Zr,Ta)B_2$ ;

3– дисиліцид танталу

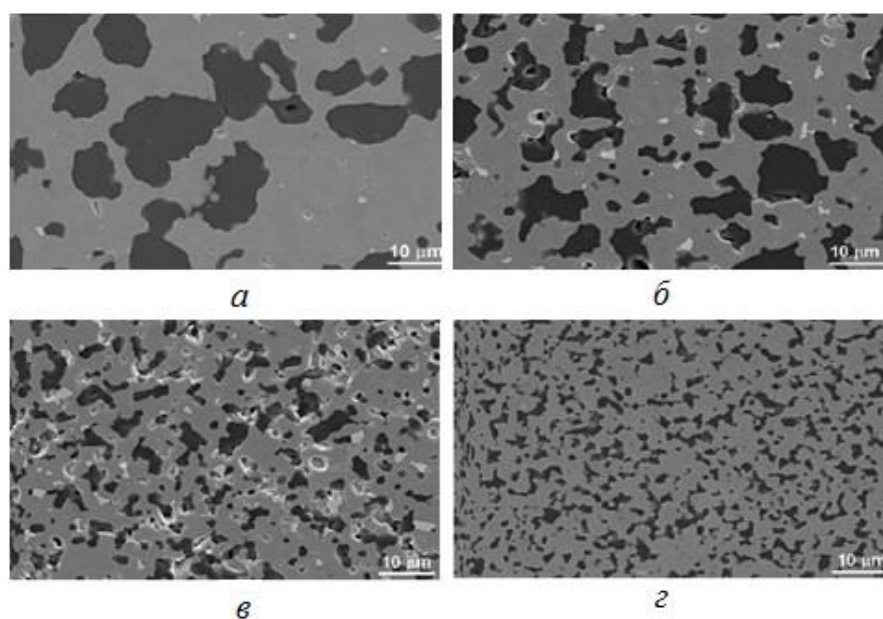
Рисунок 1.6– Структура композиційного матеріалу  $ZrB_2$ –15 об. % $TaSi_2$ , отриманого вакуумним гарячим пресуванням [50]

На думку авторів, утворення твердого розчину  $(Zr,Ta)B_2$  пов'язане із розкладанням дисиліциду танталу та його можливою взаємодією з  $CO$ ,  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ . Механічні властивості наступні: міцність на згин при кімнатній температурі  $800 \pm 33$  МПа, твердість 17,8 ГПа, при температурі в  $1500^\circ C$  міцність складає  $374 \pm 5$  МПа. Однак, маючи найвищі показники міцності серед силіцидних добавок, даний композит має найгірші показники високотемпературної корозійної стійкості за рахунок утворення фаз, які при температурах експерименту випаровуються з поверхні [51].

Базовим композитом в класі УВТК вважається  $ZrB_2$ - $SiC$ . Дана система була досліджена в багатьох роботах [20], [32], [52]–[54]. Встановлено, що оптимальний вміст карбіду кремнію з точки зору ущільнення кераміки коливається в межах від 15 до 30 об.%. Введення карбіду кремнію не тільки інтенсифікує процес ущільнення, а також зменшує рекристалізацію дибориду цирконію під час ущільнення, що як було показано вище, позитивно впливає на міцність. Тому, на композиті складу  $ZrB_2$ –30 об. % $SiC$  було досягнуто максимальну міцність при



кімнатній температурі майже в 1 ГПа [20], це стало причиною дослідження вплив розмірного ефекту карбиду кремнію на міцність кераміки на основі  $ZrB_2$ . В даній роботі [54] підсумовано, що регулювати розмір частинок можливо двома способами: використанням порошків, які мають малі розміри частинок, чи зменшенням їх розмірів під час отримання матеріалу. Всі матеріали було отримано розмелом у атриторному млині з використанням куль з карбиду вольфраму протягом 2 годин в середовищі ацетону, висушуванням та подальшим холодним формуванням при тиску 6 МПа. Гаряче пресування відбувалося в декілька етапів: підйом температури до  $1450^\circ\text{C}$  в вакуумі з подальшою витримкою (1 година), під час якої камеру заповнювали аргоном. Далі підйом температури до  $1650^\circ\text{C}$  та прикладання тиску в 32 МПа. Після досягнення температури  $1900^\circ\text{C}$  відбувалося охолодження. Структура даного композиту представлена на рисунку 1.7.



$a - 18 \text{ мкм}; б - 12 \text{ мкм}; в - 8,2 \text{ мкм}; г - 4,4 \text{ мкм}$

Рисунок 1.7– Структура  $ZrB_2-30 \text{ об. \% SiC}$  в залежності від розміру карбиду кремнію [20]

Як видно з рисунку 1.7, всі структурні елементи розподілені рівномірно. Методом РФА було виявлено утворення твердих розчинів на основі компонентів  $Zr-W-C$  джерело  $W$  були розмельні тіла виготовленні із  $WC-Co$ , механічні

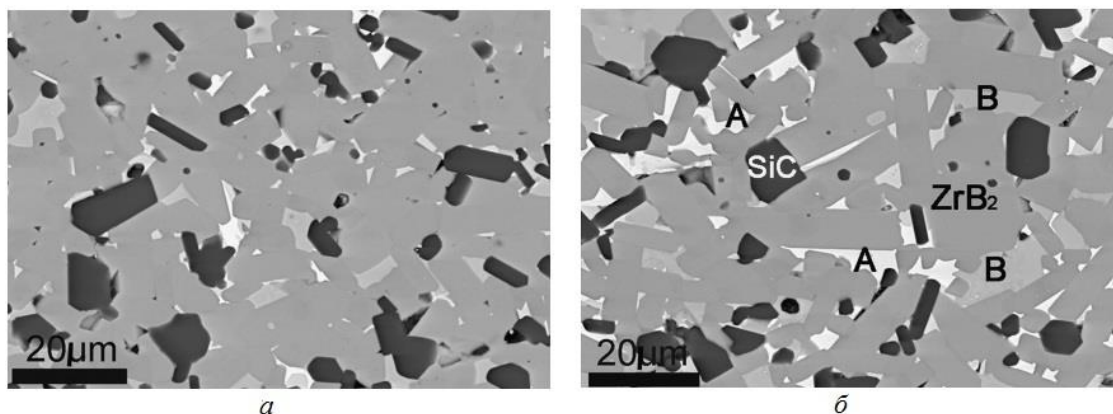
властивості наведено в таблиці 1.2. При підвищенні температури випробувань до 1800 °С композиційна кераміка не зберігає значення міцності в 1 ГПа, значення міцності становить 214 МПа [21].

Таблиця 1.2 – Механічні властивості  $ZrB_2-15\%SiC$  залежно від вмісту карбіду кремнію [20]

Розмір зерна, мкм	Міцність, МПа	Модуль Юнга, МПа	Твердість, ГПа
6,4	924 ± 100	532 ± 13	21,73 ± 0,64
8,2	892 ± 120	534 ± 20	21,20 ± 0,38
11,5	825 ± 118	531 ± 14	21,24 ± 0,55
11,8	724 ± 83	520 ± 12	19,27 ± 1,78
12,0	460 ± 47	518 ± 16	18,64 ± 0,54
13,0	280 ± 34	505 ± 7	18,35 ± 1,26
18,0	245 ± 23	484 ± 6	17,28 ± 1,24

Тому починаючи з 2012 року, все більше робіт приділяють максимізації високотемпературної міцності. Було становлено, що в системі  $ZrB_2-SiC-WC$  зберігається міцність, як при кімнатній температурі так і при температурі 1600 °С [55]. В той же час, авторами іншої статті показано, що значення міцності при температурі в 1000 °С становило 1200 МПа, що було рекордом на той час [56]. Тому все більше робіт було спрямовано на дослідження процесів зміцнення в системі  $ZrB_2-WC$  та  $ZrB_2-SiC-WC$  [19]. Матеріал складу  $ZrB_2-30$  об.%  $SiC - 5-10$  об. %  $WC$  було отримано вакуумним гарячим пресуванням. На першому етапі прикладався тиск 30 МПа та нагрів до температури 2200°С, після досягнення цієї температури тиск збільшували до 40 МПа та витримували під цим тиском 35 хвилин. Структура матеріалу складається з твердих розчинів  $(W,Zr)B$ ,  $(W,Zr)C$ ,  $(Si,Zr)C$ , вільного вуглецю,  $WB$  та дибориду цирконію з розміром зерна 1,8 мкм, рисунок 1.8. Пояснення причин підвищення міцності авторами було наступним під час спікання відбувається утворення твердих розчинів  $(Zr,W)B_2$ , границі між якими є чистими від домішок чи інших м'яких зернограничних фаз, а процес руху дислокацій через

кільцеву структуру ускладнений, тому міцність композиту зростає при підвищенні температури, що також підтверджувалось роботами [9], [57].



*a* –  $ZrB_2$ –20 об. % SiC–5 об. % WC; *б* –  $ZrB_2$ –20 об. % SiC–10 об. % WC

Рисунок 1.8– Структура композиційного дибориду цирконію з добавками карбіду вольфраму [19]

З іншого боку на границі між  $(Zr,W)B_2$  відбувається утворення сегрегованого чистого вольфраму, який виник в результаті того, що максимальна кількість вольфраму, яка може розчинитися в дибориді цирконію, складає всього лише 5 моль% [13]. При випробуванні на високотемпературну міцність відбувається розм'якшення вольфраму і він виступає у ролі поглинача дислокацій, так як відповідно до результатів трансмісійної електронної мікроскопії дислокації знаходяться тільки в  $ZrB_2$  [13].

Дані теорії мають спільне думку, яка полягає в тому що в процесі спікання матеріалу відбувається очищення границь зерен від оксидів за реакцією, що в свою чергу позитивно впливає на високотемпературну міцність:



Однак, володіючи високими показниками міцності при підвищеній температурі, матеріал складу  $ZrB_2$ -WC демонструє низьку стійкість до окиснення в порівнянні із базовою композиційною керамікою  $ZrB_2$ -SiC за рахунок активного окиснення сполук вольфраму [58].

З іншого боку в роботі [59] «in situ» було отримано композити  $ZrB_2$ -15% SiC-MeC, де Me: Nb, Hf, Ta, W. Показано, що процес структуроутворення не

відрізняється від системи  $ZrB_2$ -WC. Особливість даних композитів є утворення структури ядро-оболонка, де кількість розчиненого металу в оболонці зростає від вольфраму до ніобію. Автори це пов'язують із розміром атомів впровадженого металу, які впроваджуються у металеву підрешітку бориду цирконію.

Таким чином, існує різноманітна кількість робіт, які показують, що додавання тугоплавких з'єднань призводить до отримання щільної кераміки. Однак, рівень фізико-механічних властивостей різний, що в першу чергу пов'язане із структурним станом. Не менш важливим фактором, який впливає на структуру є технологія отримання композиту. На ряду із основною технологією вакуумного гарячого пресування та іскро плазмового спікання існують методи спікання без прикладання тиску [30], [44], [45], [60]–[63] .

#### **1.4 Високотемпературна міцність кераміки на основі дибориду цирконію**

Як відомо, механічні властивості матеріалів залежні від структурного стану, що не є виключенням для керамічних матеріалів. Так як борид цирконію має гексагональну решітку, для початку потрібно визначити, чи присутня анізотропія механічних властивостей, і у випадку присутності, який її вклад. В роботі [64] отримано текстурований борид цирконію та порівняно його механічні властивості при кімнатній температурі та 1650 °C із не текстурованим. Показано, що анізотропія механічних властивостей становить 26,4 %, а на показники міцності більше впливає розмір зерен бориду цирконію, ніж фактор анізотропії.

Монофазний диборид цирконію відповідно до роботи [65] починає втрачати механічні властивості, в особливості модуль Юнга, вже при температурі 1400 °C. Така ж ситуація (зменшення модулю Юнга із підвищенням температури) спостерігається і в системі  $ZrB_2$ -30 об.% SiC [66]. Вперше систематизацію залежності механічних властивостей від температури було проведено в роботі [30]. Доповнення цих результатів та залежність механічних властивостей від температури показано на рисунку 1.9.

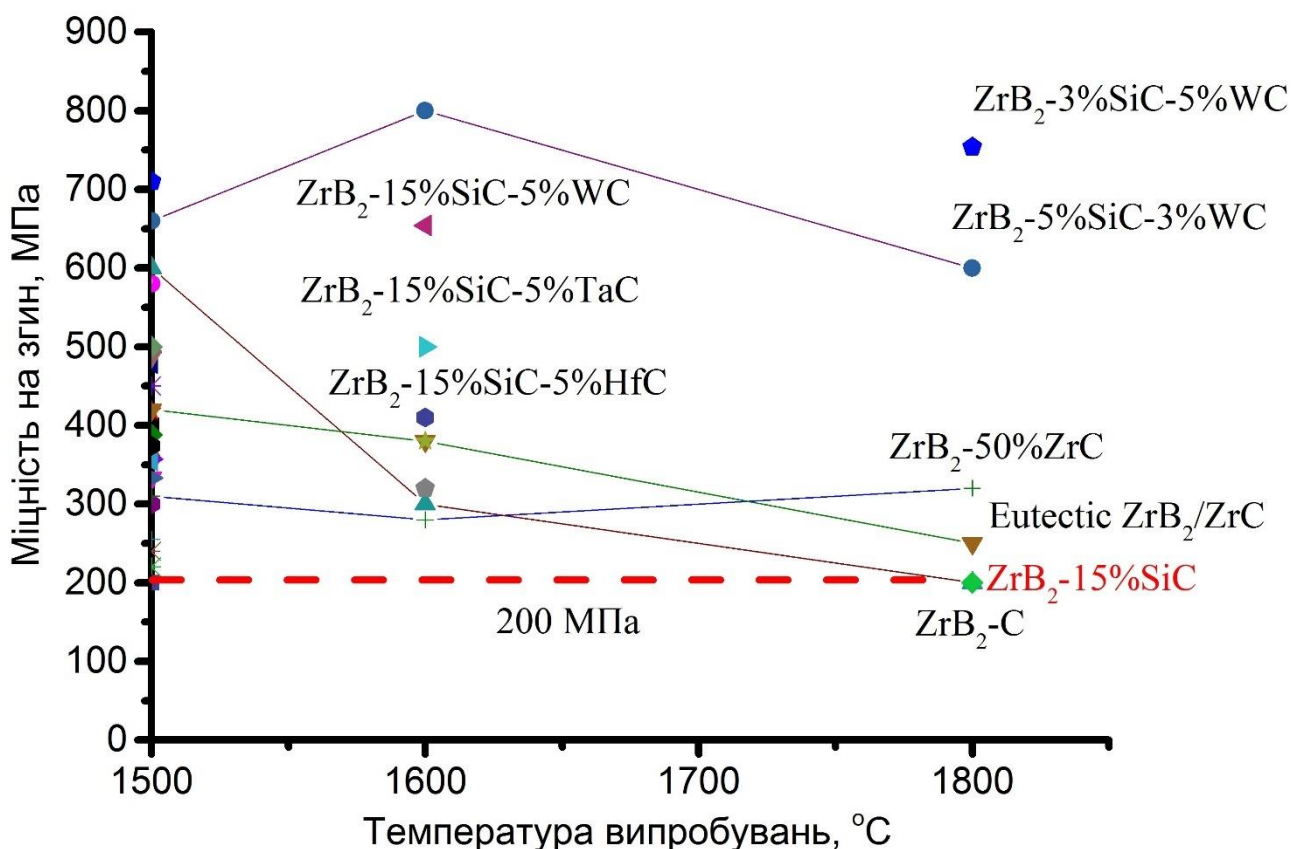


Рисунок 1.9– Температурна залежність міцності на згин кераміки на основі дибориду цирконію [9], [30], [32], [55], [59], [67]

Для всіх композитів на основі ZrB<sub>2</sub> температурою початку розміщення є 1250 °C, за температур вищих 1400 °C відбувається значна втрата міцності матеріалів [30]. Базовими значеннями міцності на сьогоднішній день для кераміки на основі ZrB<sub>2</sub> є **при температурі 1500 °C більше 400 МПа, при температурі 1800 °C більше 200 МПа**. В першу чергу процес розміщення пов'язаний із процесами, які відбуваються в матеріалі та чистотою границь зерен. Як відомо, даний клас матеріалів (кераміка) руйнується переважно по границі зерна, тому чим більше напружений стан границі, тим легше тріщина проходить через матеріал. Особливу увагу слід приділити матеріалу системи ZrB<sub>2</sub>-SiC-WC, де варіюючи складом компонентів в системі, можна отримати високоміцні композити за рахунок бездефектних та чистих від легкоплавких границь зерен.

Залежність міцності від температурної представлено на рисунку 1.9. Із отриманих результатів слідує, що найбільш стабільним матеріалом, до температур

1200 °C є  $ZrB_2$ – $MoSi_2$  [32]. Автори робіт [12, 41] стверджують, що це можливо через те, що в даному матеріалі при високих температурах спостерігаються процеси пластичної деформації  $MoSi_2$ , які запобігають утворенню та розповсюдженню тріщини по об'єму кераміки. Проте, підвищення температури випробувань за 1600 °C призводить до значного падіння міцності за рахунок сильного розякшення зернограничних фаз в матеріалі.

Також в роботі [68] були спроби промодельовати поведінку кераміки на основі  $ZrB_2$  при підвищеній температурі, враховуючи залежності зменшення модулю та інших механічних характеристик. Відповідно до моделі, максимальна можлива міцність кераміки системи  $ZrB_2$ –30% SiC при температурі 1800°C може бути на рівні 400-450 МПа. Однак, експериментальні дані по системі  $ZrB_2$ –30% SiC показують максимальну міцність всього лиш в 200 МПа, при температурі 1800 °C [21]. Також оптимальною, з точки зору високотемпературної міцності, є добавка карбіду вольфраму, рис.1.9. Підвищення міцності відбувається за рахунок очищення границь зерен кераміки від легкоплавких ( $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ ) та тугоплавких оксидів ( $ZrO_2$ ) на поверхні, що відповідно і дозволяє отримати високоміцний матеріал.

Таким чином, головними факторами які впливають на високотемпературну міцність є: розмір зерна, стан границь зерен, кількість активатору спікання, а саме головне жорсткість утворених фаз, де формування вільних від кисню шарів дозволяє забезпечити високу міцність при підвищеній температурі.

### **1.5 Стійкість до окиснення композиційної кераміки на основі дибориду цирконію**

Для розуміння процесів, які лежать в основі окиснення композиційної кераміки на основі бориду цирконію, для початку слід розглянути, як відбувається окиснення чистого дибориду цирконію. Модель окиснення чистого дибориду

цирконію було досліджено в роботах [27], [28], яка представлена наступною схемою, рисунку 1.10).

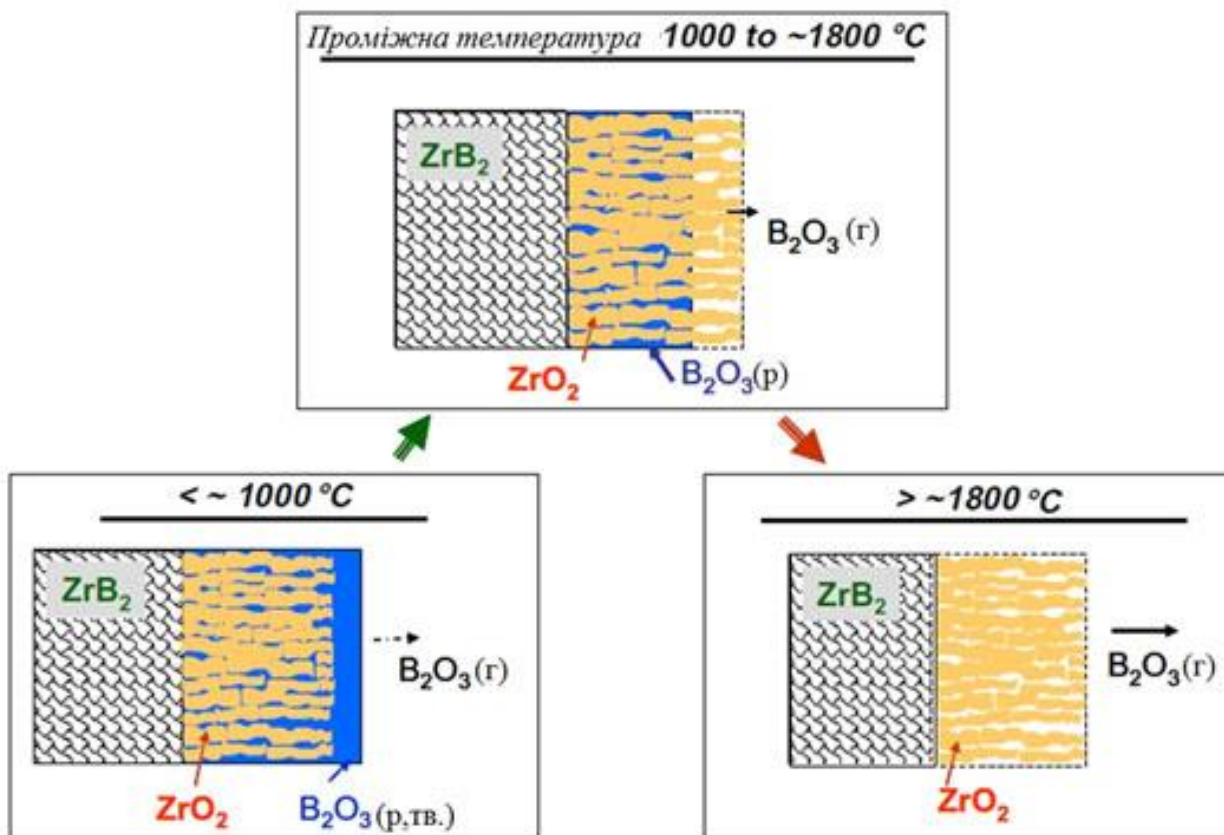


Рисунок 1.10– Модель поведінки дибориду цирконію в середовищі кисню при високих температурах [27]

Як видно із даного рисунку, при відносно низьких температурах (до  $1000 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) відбувається блокування руху кисню в середину матеріалу через наявність рідкого чи кристалічного борного ангідриду ( $B_2O_3$ ). Проте, при підвищенні температури ( $\sim 1650 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) відбувається повне випаровування борного ангідриду, так як початкова температура випаровування  $B_2O_3$  складає  $1400 \text{ } ^\circ\text{C}$  [69]. Також, під час окислення  $ZrB_2$  відбувається формування  $ZrO_2$ . Іншою проблемою є поліморфне перетворення в діоксиді цирконію при температурі  $1165 \text{ } ^\circ\text{C}$ , яке спричинює виникнення на поверхні матеріалу напружень, які можуть спричинити відкол плівки. В роботі [28], процес окиснення  $ZrB_2$  відбувався на повітрі при температурі  $1500 \text{ } ^\circ\text{C}$ , встановлено, що має місце суттєва деградація матеріалу, так як товщина окалини становить більше  $100 \text{ } \mu\text{m}$ , а адгезія між окалиною і керамікою низька, рисунок 1.11.



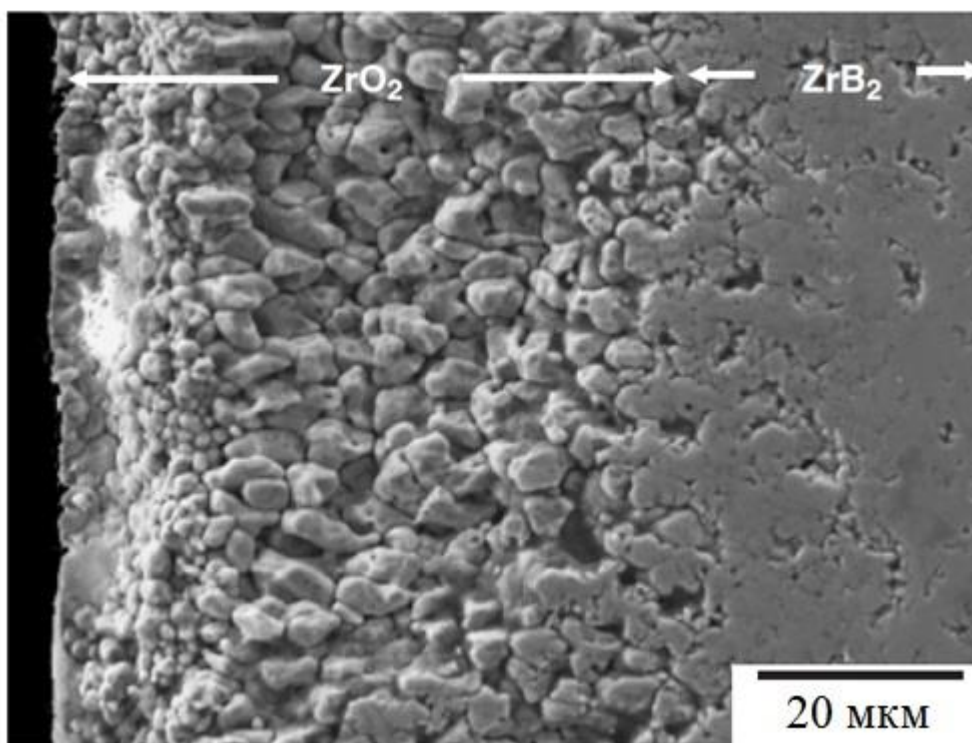


Рисунок 1.11 – Поперечний шліф  $ZrB_2$ , окисленого при температурі  $1500^\circ\text{C}$  протягом 30 хвилин [28]

Перші роботи по вивченню високотемпературної стійкості до окислення композиційних матеріалів на основі дибориду цирконію було розпочато приблизно наприкінці минулого століття і освітлено такими вченими, як Е. Опіла та С. Левін [8] в міжнародній літературі та В.О. Лавренком у вітчизняній [70]–[72]. Метою цих робіт була демонстрація високотемпературної корозійної стійкості чистого дибориду цирконію та композитів на його основі. В якості легувальних сполук було використано карбід кремнію, дисиліцид танталу, силіциди цирконію та карбід танталу. Кількість легуючих елементів складала 20 об.% від всієї композиції. Окиснення проводили при температурі  $1673^\circ\text{C}$  протягом 100 хвилин. На рисунку 1.12 зображено кінетичні криві окиснення кераміки [8].

Аналізуючи результати, можна побачити, що добавкою яка значно підвищує корозійну стійкість є 20 % дисиліциду танталу. В даному матеріалі утворюється захисний шар на поверхні, який блокує подальшу дифузію кисню в середину. Для встановлення дійсного фазового та хімічного складу оксидного шару проводили



локальний хімічний аналіз плівки. Було встановлено, що в деяких місцях є залишки бориду танталу, який не був знайдений рентгенофазовим аналізом.

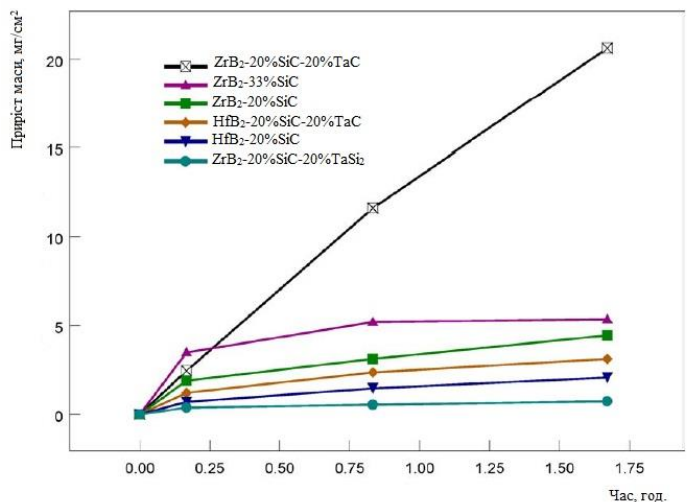


Рисунок 1.12– Залежність приросту маси від часу при температурі 1627°C для УВТК на основі дибориду цирконію [8]

В роботі [60] виявлено утворення склоподібної фази, яка має склад  $Ta_2O_5 \cdot 6ZrO_2$ . Ця фаза є стійкою аж до температур 1973 °C, а утворюється при невисоких температурах (~1450 °C). Однак в роботі [51] було показано, що введення танталовміщуючих добавок погіршує корозійну стійкість кераміки при температурах 1600 °C через високу летучість сполук на основі танталу.

У роботі Л. Сільвестроні [10] було досліджено вплив силіцидів ( $ZrSi_2$ ,  $MoSi_2$ ,  $TaSi_2$ ,  $WSi_2$ ) в кількості 15% на високотемпературну стійкість до окислення в інтервалі температур 1200–1800 °C протягом 15 хв. Матеріал із добавкою дисиліцид молібдену, має найвищу стійкість до окислення на повітрі до температур 1500 °C через утворення на поверхні  $SiO_2$ , який повністю вкриває керамічний матеріал. На рисунку 1.13 представлено залежність приросту маси від температури для систем  $ZrB_2$ –15%  $MeSi_2$ .

В свою чергу, автор виділяє наступні процеси, які протікають при відповідних температурах. При 1200 °C відбувається утворення склоподібних фаз на основі оксиду кремнію та оксиду бору.

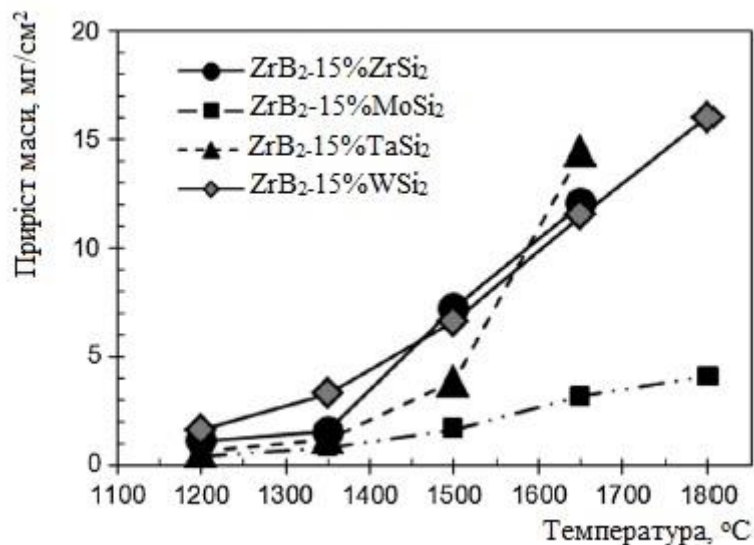


Рисунок 1.13– Приріст маси від температури протягом 15 хвилин для композитів на основі дибориду цирконію [10]

При температурі 1500 °C найбільшу стійкість до окиснення демонструють композити за участю TaSi<sub>2</sub> і MoSi<sub>2</sub>, які мають незначний приріст ваги під час окиснення. Найгірше себе зарекомендував дисиліцид цирконію через утворення легкоплавких силікатів цирконію. При окисненні дисиліциду вольфраму утворюється евтектика ZrO<sub>2</sub>–WO<sub>3</sub>, яка має точку плавлення за температури 1300 °C [73], [74]. Утворена рідина розтікаючись по поверхні матеріалу рівномірно вкриває його захищаючи від подальшого окислення. В цьому випадку процес окиснення описується наступним рівнянням реакції:



Також відомо, що при даних температурах процес окиснення дисиліциду молібдену протікає за наступною реакцією:



При цьому утворюються вторинні фази, які є теж високотемпературними і тому стійкість до окиснення не змінюється. В структурі спеченого дисиліциду танталу відбувається утворення твердих розчинів (Zr,Ta)B<sub>2</sub> на границях зерен, а процес окиснення відбувається з утворенням проміжної окисної фази:



Нажаль даний оксид не вивчено досконало, проте відомо, що він має нижчу температуру плавлення, ніж діоксид цирконію.

В роботах, які присвячені впливу силіцидних добавок на стійкість до окислення можна підкреслити наступні висновки [6], [10], [17], [35], [58]:

Вид добавок не впливає на фазовий склад скла, яке утворюється на поверхні матеріалу, окрім добавки із дисиліциду танталу. Процес окиснення дибориду цирконію з добавками дисиліциду вольфраму та цирконію схожий. Найкращою добавкою є дисиліцид молібдену, який дозволяє матеріалу працювати при температурі 1800 °С.

Проте в даних роботах процес окиснення відбувався всього 15 хвилин. Тому, як відомо, при таких коротких витримках процес окиснення скоріше всього залежить від якості поверхні матеріалу та пористості, ніж від стійкості до окиснення даного матеріалу.

У роботі [75] повідомляється про окиснення  $\text{ZrB}_2$ -20%  $\text{MoSi}_2$  протягом 10 і 100 годин. Встановлено, що до температури 1000 °С не відбувається зміни маси та геометрії зразку. При температурі 1200°С починається збільшення маси, яке складає 100 мг/см<sup>2</sup>. При температурі 1400°С приріст маси становить 300 мг/см<sup>2</sup>. Процес окислення автори пояснюють так: на початкових стадіях  $\text{MoSi}_2$  починається розкладатися до термодинамічно стабільного силіциду  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  з виділенням невеликої кількості кремнію, який взаємодіючи з киснем утворює кремнезем ( $\text{SiO}_2$ ). Таким чином, утворюється захисний шар, який блокує процес потрапляння кисню всередину матеріалу. Підвищення температури та часу витримки призводить до повного розкладання  $\text{MoSi}_2$  та формування щільної окалини. Однак, витримка в 100 год. при температурі 1400 °С призводить до суттєвої деградації матеріалу та падіння міцності на 80 %.

Як було описано вище, введення таких легуючих елементів, як  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{TaSi}_2$ ,  $\text{Ta}_5\text{Si}_3$ , підвищує механічні характеристики та сприяє більш інтенсивному ущільненню. Тому авторами роботи [35] було проведено ряд

дослідів, які допомогли встановити вплив цих елементів на стійкість до окиснення. Випробування проводили при температурах 1200°C–1500°C протягом 2 годин.

Першим слід розглянути вплив вмісту  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Аналізуючи рисунок 1.14, можна побачити, що оптимальний вміст нітриду кремнію до температур 1400°C становить 35 об.%. Це і не дивно, адже даний матеріал застосовується виключно до таких температур. Вище цієї температури відбувається поліморфне перетворення  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , яке в свою чергу погіршує його високотемпературні характеристики.

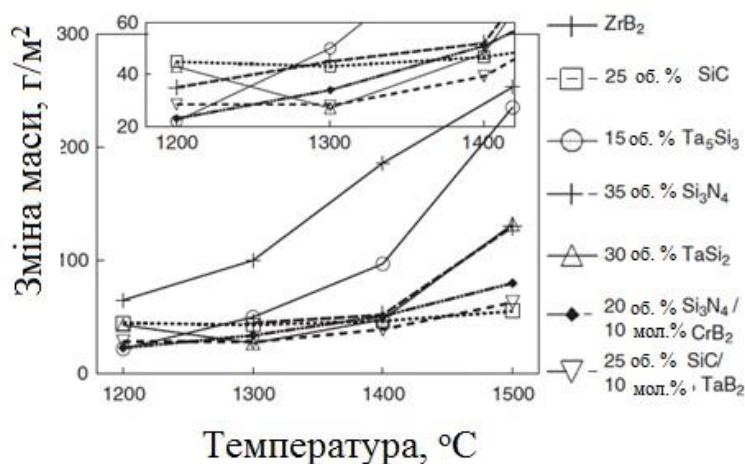


Рисунок 1.14– Залежність приросту маси при окисненні кераміки на основі дибориду цирконію від температури протягом 2 годин [35]

Дивною є поведінка композита  $\text{ZrB}_2$ –5 об. %  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Так, його приріст маси є більшим, ніж у чистого дибориду цирконію. Проте під час підвищення температури в середовищі кисню відбувається утворення  $\text{NO}/\text{NO}_2$ , яка випаровується і утворює пори. Наступним кроком було підвищення стійкості композиту  $\text{ZrB}_2$ –20 об. %  $\text{Si}_3\text{N}_4$  за рахунок легування 10 мол. %  $\text{TaB}_2, \text{CrB}_2$ .

Аналіз даних показує, що найкраще себе проявила добавка із дибориду танталу до температур 1400 °C через утворення на поверхні складних оксидних фаз, як у випадку із добавкою дисиліциду танталу.

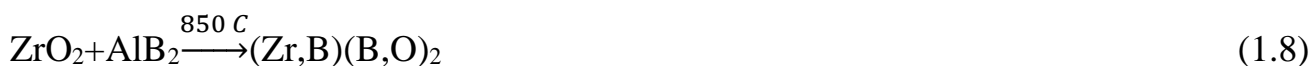
Вплив  $\text{Ta}_5\text{Si}_3$  та  $\text{TaSi}_2$  на стійкість системи до окиснення досліджувався з вмістом 8,15,31 об.% та 10,20,30 об %, відповідно .

Аналізуючи отримані дані можна побачити, що добавка дисиліциду танталу впливає подібно до добавки нітриду кремнію: при збільшенні вмісту добавки росте

корозійна стійкість до температур 1400°C. Що стосується Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, стійкість до окислення зберігається лиш до температури 1300°C. Різницю в цих даних можна пояснити відмінним вмістом кремнію в композиті, який відіграє важливу роль під час високотемпературного окиснення. Рентгенофазовим аналізом було встановлено існування оксиду цирконію та складного оксиду TaZr<sub>2.75</sub>O<sub>8</sub>. Проте, не було знайдено кристалічних фаз на основі бору та кремнію, тобто можна припустити, що не відбулося утворення кристалічної склофазы, яка в свою чергу краще захищає від проникнення кисню, ніж ZrO<sub>2</sub>, та TaZr<sub>2.75</sub>O<sub>8</sub>.

Тому можна зробити наступні висновки. У випадку якщо матеріал працюватиме при температурах 1200°C, то найкращим складом буде ZrB<sub>2</sub>-15 об%Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, при температурі 1300 °C – ZrB<sub>2</sub>-30 об%TaSi<sub>2</sub>, при температурі 1400°C– ZrB<sub>2</sub>-25 об%SiC/10 мол. %TaB<sub>2</sub>, при температурі 1500°C– ZrB<sub>2</sub>-25 об%SiC. Також ці данні підтверджуються експериментами Сільвестроні [51].

Одним із перших авторів, який звернув свою увагу на такий легуючий елемент, як AlB<sub>2</sub> є Занг [76]. Як повідомляється, навіть невелика кількість 5–10% дибориду алюмінію при температурі ущільнення 1900 °C може сприяти отриманню безпористої кераміки на основі ZrB<sub>2</sub>. В процесі окиснення відбуваються наступні реакції:



Однак, приріст маси в даних матеріалах при витримці 1500 °C протягом 4 годин становить 30 мг/см<sup>2</sup>, що гірше ніж для базової кераміки ZrB<sub>2</sub>-30%SiC.

Існують роботи, в яких до системи ZrB<sub>2</sub>-SiC додають ще один легуючий елемент, який повинен підвищувати корозійну стійкість кераміки. Одним із таких елементів став карбід цирконію [77]. Вміст карбіду цирконію становив від 0 до 20%, час окиснення коливався від 1 до 4 годин при температурі 1600 °C. Після проведення випробувань було встановлено, що добавки карбіду цирконію негативно впливають на корозійну стійкість, так як він починає активно

окислюватися при температурі менше 1000°C, утворюючи пористу окалину на поверхні матеріалу.

Як було показано вище, система  $ZrB_2-SiC$  має мінімальну допустиму міцність при підвищеній температурі і відносно високу стійкість до окислення. Система  $ZrB_2-MoSi_2$  має зворотною ситуацію. Одним із можливо найкращих керамічних матеріалів міг бути  $ZrB_2-MoSi_2-SiC$  [78]. Процес окиснення відбувався при температурі 1500 °C протягом 1-10 годин. Приріст маси від часу зображено на рисунку 1.15.

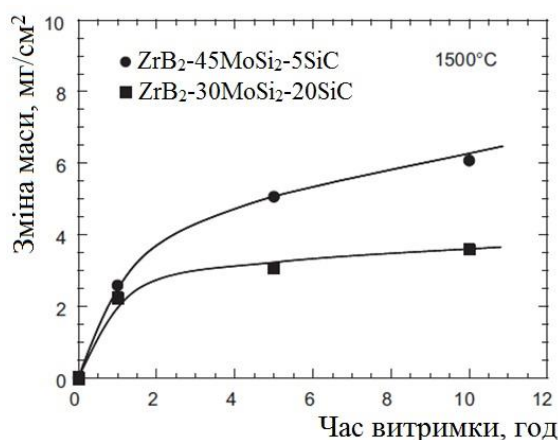


Рисунок 1.15– Приріст маси зразку від часу для кераміки системи  $ZrB_2-MoSi_2-SiC$  [78]

Під час окислення зміна як геометрії, так і маси зразку під час окиснення є мінімальною. Це можна пояснити тим, що на поверхні матеріалу відбувається утворення складних оксидів, в першу чергу високотемпературного  $ZrSiO_4$ . Стійкість до окиснення даної системи була на високому рівні, однак велика кількість дисліциду молібдену не дозволила зберегти високі показники міцності кераміки.

Як було показано вище добавка WC суттєво підвищує високотемпературну міцність кераміки на основі  $ZrB_2$ . Тому в одній з недавніх робіт [60], досліджували вплив карбіду вольфраму на стійкість до окиснення, вміст карбіду вольфраму складав від 0 до 6 мол.%. Як було зазначено, в процесі отримання весь карбід

вольфраму переходив в борид вольфраму та твердий розчин на основі  $ZrB_2$ . Кінетику окиснення представлено на рисунку 1.16.

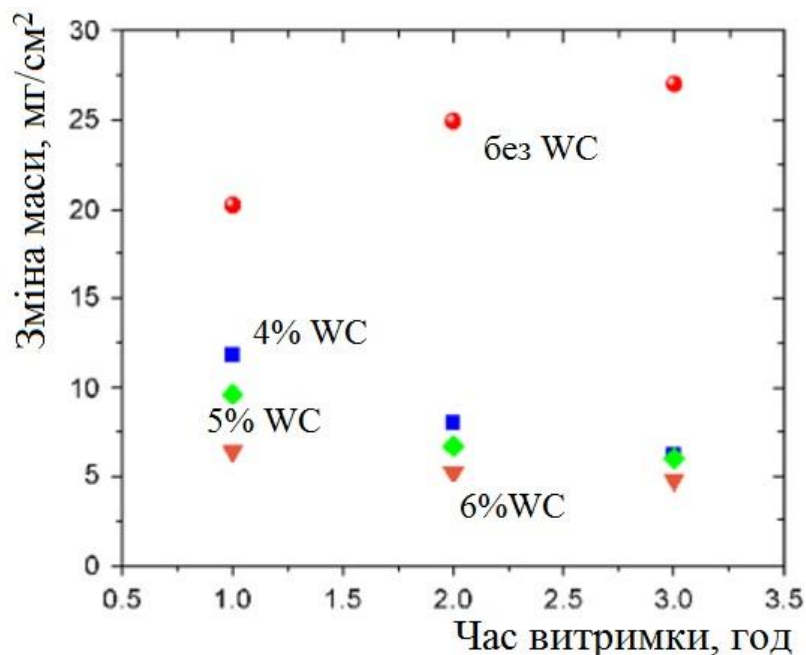


Рисунок 1.16– Залежність приросту маси від часу при температурі 1500 °С для кераміки  $ZrB_2$ –WC [60]

Аналіз показує, що найкращим матеріалом у даному випадку є  $ZrB_2$ –6 мол. % WC. Збільшення вмісту > 6 мол.% призводить до відшарування окалини від матеріалу, за рахунок значного окислення сполук на основі вольфраму. Зменшення маси пояснюється випаровуванням  $WO_3$ , так як дана фаза в композиті має високу пружність пару. В свою чергу, при окисленні дибориду цирконію завжди постає питання що до випаровування летучих фаз під час окислення ( $B_2O_3$ ). Дане питання було розглянуто в роботах [37], [41], [69].

Як стверджують автори роботи [69], випаровування борного ангідриду є активним і при температурі 1500 °С та становить вище 20%. Однак, легування  $B_2O_3$  важкими елементами, як Nb, W, Mo дозволяє підвищити стійкість до окиснення за стабілізації  $B_2O_3$ , рисунок 1.17.

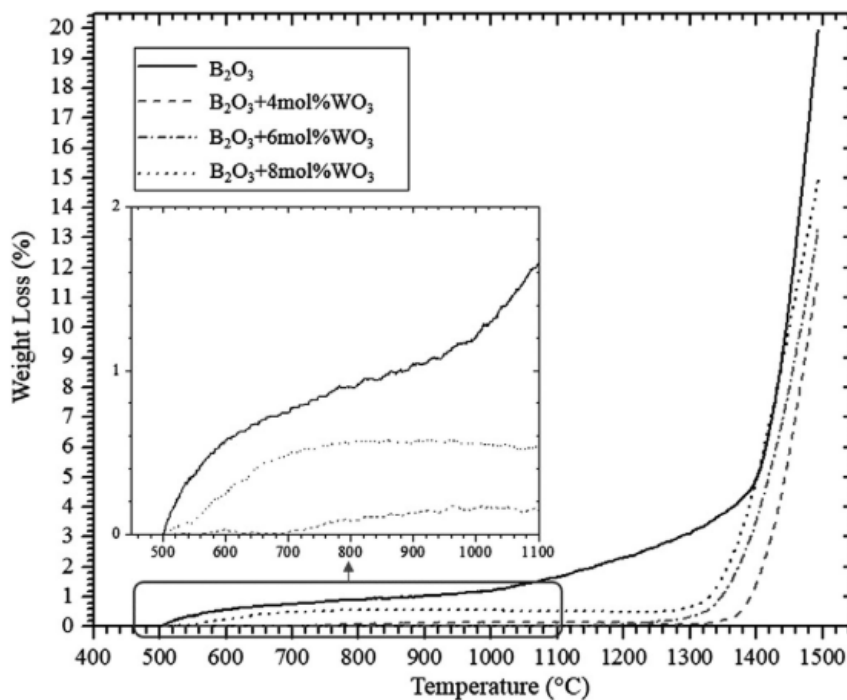
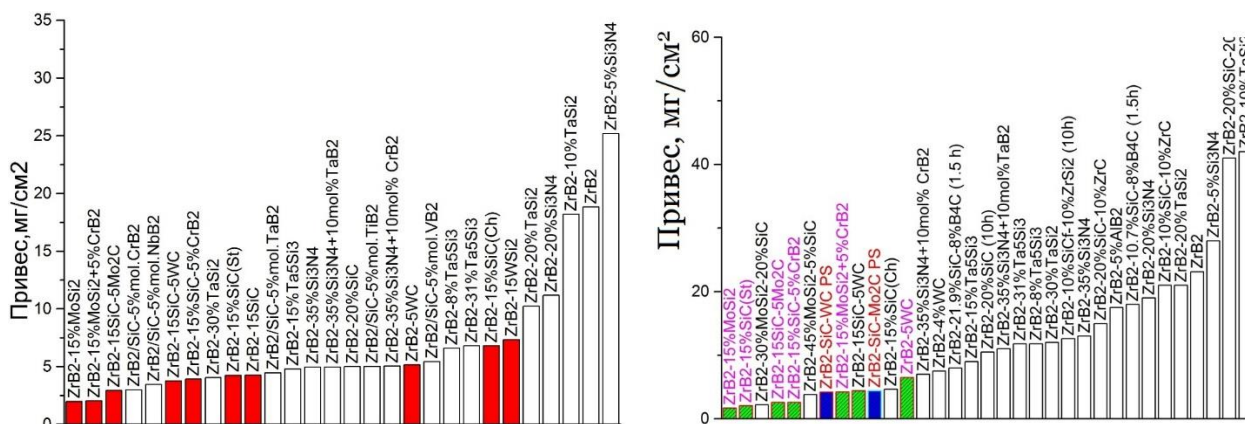


Рисунок 1.17 – ДТА  $B_2O_3$  при підвищеній температурі [69]

Підводячи підсумок стійкості до високотемпературного окиснення дибориду цирконію можна побудувати наступні гістограми, приведені на рисунку 1.18. Отримані результати показують, що найбільшу стійкість демонструє кераміка з кремнієвміщуючими елементами, особливо  $MoSi_2$ . Дана поведінка пояснюється утворенням на поверхні стійкого боросилкатного та фаз які стабільні під час окислення[17]. Проміжне положення по стійкості до окиснення займає система  $ZrB_2-SiC$ .



а– 1400 °С б– 1500 °С



Рисунок 1.18 – Приріст маси при витримці 2 години кераміки на основі  $ZrB_2$  [25–33]

Підвищити стійкість до окиснення кераміки на основі  $ZrB_2$  можливо введенням тугоплавких сполук, які:

- а) мають вищу стійкість до окиснення, наприклад,  $MoSi_2$
- б) легують утворене боросилікатне скло, підвищуючи його температуру випаровування, тим самим стабілізуючи його (W, Ta, Mo).
- в) створення на поверхні матеріалу стійкої високотемпературної окалини по типу композиції  $ZrB_2-SiC-AlN$ , де в процесі окиснення утворюється стійкі муліти.

Інші композиційні матеріали на основі бориду цирконію мають набагато гіршу стійкість до окиснення в порівнянні із даними системами. Тому, на сьогоднішній день, питання підвищення стійкості до окиснення кераміки на основі дибориду цирконію є відкритим питанням та актуальним, так як одні добавки підвищують стійкість до окиснення в обмеженому і низькому температурному інтервалі інші добавки забезпечують високотемпературну стійкість до окиснення, однак погіршують службові характеристики.

### **Заключення до розділу 1**

Аналіз літератури показав інтерес дослідників до задачі підвищення високотемпературної механічної міцності та корозійної стійкості УВТК на основі  $ZrB_2$ ; в цьому напрямку отримано багато результатів. Однак, вирішення цієї задачі гальмується відсутністю фізико хімічних уявлень, що дозволить прогнозувати нові перспективні матеріали з підвищеним рівнем механічної міцності і одночасно високою стійкості до високотемпературного окиснення.

Доцільним є введення легуючих добавок, які виконують роль не тільки активаторів спікання, а і утворюють нові високотемпературні фази при взаємодії з боридом цирконію, тим самим підвищуючи рівень фізико-механічних властивостей. В цьому відношенні перспективним є використання легуючих добавок і комбінованих технологій, які очищають границі матеріалів від оксидних фаз.

Зростаючи з кожним роком кількість публікацій відносно композиційної кераміки на основі бориду цирконію вказує на актуальність даного матеріалу. Задача полягає в отриманні універсального композиційного матеріалу, який би поєднував відмінні показники корозійної стійкості з високим рівнем високотемпературних механічних властивостей.

Ключовим моментом є встановлення взаємозв'язку механічних і корозійних властивостей з особливостями мікроструктури, фазового складу та станом границь зерен, які можна контролювати введенням тугоплавких з'єднань та варіюванням технологічних параметрів отримання кераміки.

В зв'язку з вище викладеним в даній роботі, розроблено матеріал на основі бориду цирконію з підвищеною міцністю і корозійною стійкістю при температурах 1600°C шляхом контролювання структурно-фазовим станом міжфазних границь та вибору тугоплавких сполук і технологічних режимів отримання матеріалу.

## 2 МЕТОДИЧНА ЧАСТИНА

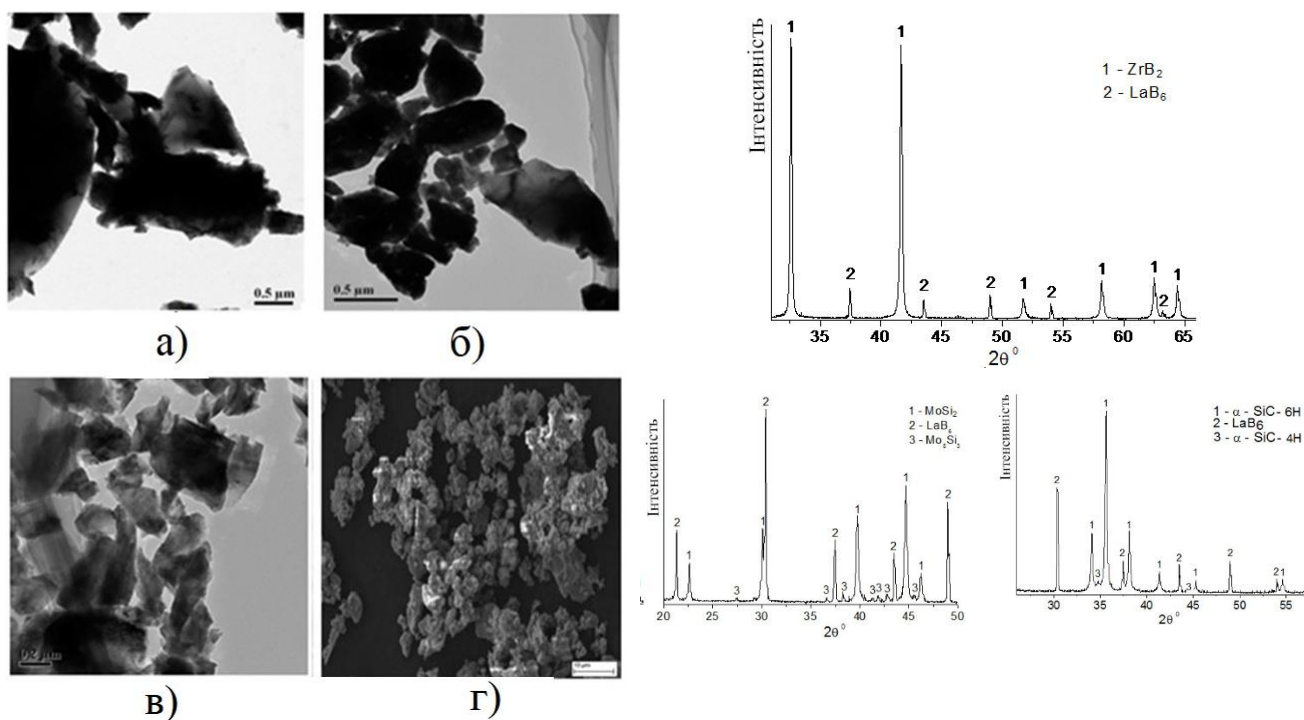
### 2.1 Методи атестації вихідних матеріалів

Для виготовлення матеріалів було використано порошки виробництва EnoMaterial, H.C.Starck (Німеччина), та Донецького хімічного заводу. Гранулометричний та хімічний склад вихідних порошків наведено в таблиці 2.1. Найбільшою домішкою у вихідних матеріалів відповідно до хімічного аналізу є кисень, який знаходиться на поверхні часток у вигляді оксидів відповідних металів чи неметалів.

Таблиця 2. 1– Гранулометричний склад та хімічний аналіз вихідних матеріалів

Виробник	Матеріал	Розмір, мкм	Хімічні елементи, %		
			C	Fe	O
H.C.Starck	SiC	0,74–1	27,5	0,06	0,6
H.C.Starck	ZrB <sub>2</sub>	2,8–5,1	0,08	0,09	0,78
H.C.Starck	WC	0,8-1,2	0,2	0,02	0,6
H.C.Starck	Mo <sub>2</sub> C	1,3-2,0	0,4	0,03	0,4
(EnoMaterial)	αSiC	0,5–1	28	0,06	0,75
(EnoMaterial)	MoSi <sub>2</sub>	1-3	0,04	0,08	0,97
(EnoMaterial)	ZrB <sub>2</sub>	1	1,4	0,08	0,66
ДЗХР	CrB <sub>2</sub>	7,9	0,07	–	0,6
ДЗХР	HfC	5,5	1,3		1
ДЗХР	TaC	7,8	1,1		0,2
ДЗХР	W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	1,2	0,8		0,8

Відповідно до електронної мікроскопії порошки мають розвинуту форму, а їх розміри не перевищують 5 мкм, рисунок 2.1, що також підтверджується даними гранулометричного аналізу. РФА вихідних порошків представлено на рисунку 2.2. У вихідних матеріалах кількість основної фази становить більше 98%. В матеріалі SiC (H.C.Starck) спостерігається існування невеликої кількості SiC–4H. Порошок MoSi<sub>2</sub> в своєму складі містить невелику кількість більш термодинамічно стабільної фази Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>.



*a)*–  $ZrB_2$ ; *б)*– $MoSi_2$  *в)* –  $SiC$ ; *д)* – $CrB_2$

Рисунок 2.1– Морфологія вихідних матеріалів за допомогою ТЕМ, та дифрактограми вихідних матеріалів з еталоном  $LaB_6$

Суміші порошків готували змішуванням в кульовому млин, змішування відбувалось від 3 до 6 годин на установці САНД-1. Маса порошку завантаженого в барабан становить 100 г. В якості розмельних тіл використовували шари із твердого сплаву ВК6. Співвідношення маси порошку і маси куль 1:5. Після змішування, шихту висушували в витяжній шафі протягом 2-х годин та просіювали через сито розміром 0,4 мм. Розмір порошків після змішування не перевищував 2 мкм.

## 2.2 Ущільнення методом гарячого пресування

Щільні гаряче пресовані матеріали отримували на установці СПД 120 без захисного середовища. На першій стадії всі матеріали попередньо ущільнювали в сталій прес-формі з розмірами 50x37x6 мм, до щільності ~50 % від теоретичної. Отриману заготовку поміщали в графітову прес-форму попередньо змазану

нітридом бору. Нагрівання відбувалося індукційно до температур гарячого пресування, тиск, який прикладався, складав 32 МПа. Час витримки при температурі гарячого пресування для кожного композиту встановлювався індивідуально. Температуру в середині пресформи розраховували знаючи дані, по температурі зовні, яка вимірювалася пірометром. Щільність зразків визначалася гідростатичним зважуванням. Умови отримання матеріалів наведено в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2– Умови отримання матеріалів при ГП в атмосфері  $CO/CO_2$

Матеріал, об %	Умови отримання °C, хв, МПа	Матеріал, об %	Умови отримання °C, хв, МПа
ZrB <sub>2</sub> -15% MoSi <sub>2</sub>	1850,10,32	ZrB <sub>2</sub> -7 % W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	1950,20,32
ZrB <sub>2</sub> -15% WSi <sub>2</sub>	1850,10,32	ZrB <sub>2</sub> -20 % W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	1850,20,32
ZrB <sub>2</sub> -2%WC	2150,20,32	ZrB <sub>2</sub> -15% SiC	1900,15,32
ZrB <sub>2</sub> -5%WC	2100,15,32	ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-5%WC	2050,20,32
ZrB <sub>2</sub> -7%WC	2100,15,32	ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-5%Mo <sub>2</sub> C	1850,10,32
ZrB <sub>2</sub> -16%WC	2050,15,32	ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-5%TaC	2050,10,32
ZrB <sub>2</sub> -3%Mo <sub>2</sub> C	2000,10,32	ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-5%HfC	2000,10,23
ZrB <sub>2</sub> -5%Mo <sub>2</sub> C	1850,10,32	ZrB <sub>2</sub> -15%MoSi <sub>2</sub> -5%WC	1850,10,32
ZrB <sub>2</sub> -15%Mo <sub>2</sub> C	1750,10,32	ZrB <sub>2</sub> -5%MoSi <sub>2</sub> -5%WC	1850,10,32
ZrB <sub>2</sub> -15% SiC	1850,15,32	ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-5%W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	1950,15,32
ZrB <sub>2</sub> -5 % CrB <sub>2</sub>	1950,20,32	ZrB <sub>2</sub> -20 % CrB <sub>2</sub>	1830,20,32
ZrB <sub>2</sub> -5 % W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	1950,20,32	ZrB <sub>2</sub> -15 % CrB <sub>2</sub>	1800,10,32

### 2.3 Ущільнення методом вакуумного спікання

Спікання без прикладання тиску проводили на установці СШВЛ 6/025. Для отримання заготовок шихту спочатку замішували на пластифікаторі до отримання сметаноподібної маси. В якості пластифікатора використовують розчин гумового клею в бензині. Гумовий клей марки А розводять в бензині в співвідношенні 1:1. Наступною операцією є грануляція, яку здійснюють шляхом протирання через сито з сіткою 0,4 м. Пресування зразків проводять на гідравлічному пресі для досягнення міцності зразків, максимальна щільність зразків після холодного двох стороннього пресування становить до 65%. Тиск пресування становить 0,1 Т / см<sup>2</sup>. На поверхні спресованих зразків не повинно бути тріщин, розшарувань та відколів.

Так як в процесі пресування зразків використовувався пластифікатор, то перед остаточним спіканням його потрібно «відігнати». Температура відгонки пластифікатора становила 900 °С та тривала 1 годину в вакуумі. Режим відгонки був наступним: швидкість нагріву складала 300 °С в годину, витримка та охолодження разом із піччю до кімнатної температури.

Таблиця 2.3 – Умови отримання матеріалів вакуумним спіканням

Склад, %	Температура спікання, °С	Об'ємна усадка, %	Склад, %	Температура спікання, °С	Об'ємна усадка, %
ZrB <sub>2</sub> -5% Mo <sub>2</sub> C	1800	13,5	ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-5% Mo <sub>2</sub> C	1800	13,2
ZrB <sub>2</sub> -5% Mo <sub>2</sub> C	1850	16,2	ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-5% Mo <sub>2</sub> C	1850	16,5
ZrB <sub>2</sub> -5% Mo <sub>2</sub> C	1900	17,7	ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-5% Mo <sub>2</sub> C	1900	17,2
ZrB <sub>2</sub> -5% Mo <sub>2</sub> C	1950	19,6	ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-5% Mo <sub>2</sub> C	1950	18,5
ZrB <sub>2</sub> -10% Mo <sub>2</sub> C	1800	16,2	ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-10% Mo <sub>2</sub> C	1800	14,3
ZrB <sub>2</sub> -10% Mo <sub>2</sub> C	1850	18,7	ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-10% Mo <sub>2</sub> C	1850	18,8
ZrB <sub>2</sub> -10% Mo <sub>2</sub> C	1900	19,8	ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-10% Mo <sub>2</sub> C	1900	19,5
ZrB <sub>2</sub> -10% Mo <sub>2</sub> C	1950	20,1	ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-10% Mo <sub>2</sub> C	1950	21,2
ZrB <sub>2</sub> -5% WC	1850	2,5	ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-5% WC	1850	2,3
ZrB <sub>2</sub> -5% WC	1900	4,52	ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-5% WC	1900	6,1
ZrB <sub>2</sub> -5% WC	1950	6,02	ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-5% WC	1950	8,5
ZrB <sub>2</sub> -5% WC	2000	11,1	ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-5% WC	2000	11,98
ZrB <sub>2</sub> -15% WC	1850	1,8	ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-15% WC	1850	6,2
ZrB <sub>2</sub> -15% WC	1900	16,2	ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-15% WC	1900	9,7
ZrB <sub>2</sub> -15% WC	1950	18,2	ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-15% WC	1950	16,5
ZrB <sub>2</sub> -15% WC	2000	20,4	ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-15% WC	2000	19,5

Швидкість нагріву під час спікання становила 500 °С на годину. Температура спікання становила 1800-2100 °С з витримкою 1 година, вакуум становив приблизно 10<sup>-3</sup> Па. Швидкість охолодження становила 500 °С на годину до 1000 °С з подальшим охолодженням з піччю до кімнатної температур. Усадка зразків повинна складати 17-20%, що забезпечить щільність зразка не нижче 5,95 г / см<sup>3</sup>.

## 2.4 Високотемпературна обробка з наступним гарячим пресуванням

Як відомо, для зменшення кількості оксидів в безкисневій тугоплавкій кераміці проводять високотемпературні відпали у вакуумі. Так при температурах вище 1100 °С в вакуумі починається випаровування оксидів SiO<sub>2</sub> [21,22] та В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> [79]. Про проходження реакцій відновлення і зменшення кисню також свідчать і дані хімічного аналізу, за якими кількість кисню в шихті становила 1 %, після додаткової обробки - 0,3%, а після додаткової обробки і гарячого пресування менше 0,1%. Для нашого випадку процес при якому кількість кисню є мінімальною складає 1600°С. Нижча температура не достатня для повного видалення кисню, а вища призводить до спікання матеріалу та ускладнень в результаті гарячого пресування.

Тому для виконання комбінованої технології зразки розміром 4,5x6,5x37 мм ущільнювали в сталій прес-формі до щільності більше 50 %, поміщались в вакуумну піч та відпалювали при температурі 1600°С протягом 1 години. Після цього проводили процес гарячого пресування, яке детально описане в попередньому розділі.

## 2.5 Механічна обробка матеріалів

Після попередньої механічної обробки зразки представляли собою паралелограми прямокутного перетину 3,5x4,5x35 мм. Шліфи для досліджень готували згідно з режимами, зазначеними в таблиці, або на еластичних алмазних колах з послідовним поліруванням на 3-х дисках з зменшуваним розміром алмазного зерна (200, АСМ 80/63, 28/20, 5/3); режим обробки наведений в таблиці 2.4.

Таблиця 2.4 – Основні режими обробки керамічних зразків

Операція	Характеристики режиму обробки				
	Тип станка	Інструмент	Швидкість різання, м/с	Прод. подача, м/мин	Глибина різки, мм/ход
Порізка заготовок	3Г71	Отр. круг 250х2 АС32, 125/100, М2-01	25–30	5–8	0,01
Плоская шліфовка чорнова чистова	3Г71	Круг пр. проф. 250х20, АС4, 160/125, Б1	25–30	8–10	0,02
	3Г71	Круг пр. проф. 250х20, АС4, 80/63, Б1	25–30	8–10	0,01
Зняття фасок	3Е642	Чашеч. круг 125х5, АСМ 25/20, Б1	25–30	–	–
Поліровка чорнова напівчистова. чистова	3ШП-320	Притири із чавуну $\phi 220$ , АСМ 40/28, 20/14	0,05	–	–
		Притири із міді $\phi 150$ , АСМ 5/3, 2/1	0,05	–	–
		Притири із дерева $\phi 150$ , АСМ 1/0	0,05	–	–

Остаточне полірування здійснювали алмазною пастою АСМ 1/0. Після полірування і остаточного доведення шорсткість відповідала ГОСТ 2789-73 ( $R_a = 0,02-0,012$  мкм), глибина дефектного шару поверхні були в межах часток мікрона.

## 2.6 Фізичні методи дослідження матеріалів

Дослідження матеріалів виконували за методиками, викладеними у роботах [36]. Для дослідження фазового та структурного стану застосовували дифрактометри HZG-4M та Rigaku Ultima IV. В рентгенографічних дослідженнях використовувались  $CuK\alpha$  – випромінення ( $\lambda_{CuK\alpha} = 0,154187$  нм), методика “ $\theta-2\theta$ ” (крок пересування детектора  $0,02^\circ$ ). Фазові складові матеріалу знаходили за допомогою бази даних *PDF-2* і пакету програм для кількісного і якісного аналізу.



Оброблення рентгенограм виконували за допомогою програмного забезпечення NewProfile 3.1.

Структуру вивчали методом скануючої електронної мікроскопії на приладі Tescan VEGA 3 з датчиком Bruker та рентгенографії (ДРОН-3 в  $\text{CuK}\alpha$  випромінюванні), а також MIRA 3 (Tescan Co., Чехія) з енергодисперсійним датчиком X-Max (Oxford Instruments, Oxford, Великобританія) з використанням режимів зйомки: відбиті електрони (BSE), вторинна емісія (SE) та режим InBeam. Середній розмір зерен фаз оцінювали методом еквівалентної площі еліпсів, для кожної фази визначали в середньому не менше 100 зерен.

При дослідженні окислених зразків окислену поверхню матеріалів вивчали на мікроскопі MIM-10. Окислені матеріали запресовувалися в графітовий бакеліт, шліфувалися на глибину 1 мм та полірувалися на закріплених абразивах для збереження структури окалини. Після чого виконували дослідження на електронному мікроскопі.

Змочування рідиною  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  поверхні спеченого до 90%  $\text{ZrO}_2$  проводили при температурі  $1600^\circ\text{C}$  з витримкою 30 хв. Склад  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  змінювався від чистого  $\text{SiO}_2$  до чистого  $\text{B}_2\text{O}_3$  через кожні 25 мол.%  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

## 2.7 Механічні характеристики матеріалів

### 2.7.1 Механічні характеристики, отримані методом індентування

Механічні характеристики, а саме твердість (HV), тріщиностійкість ( $K_{1c}$ ), межа міцності на стиснення ( $Y$ ) та розтяг ( $\sigma_f$ ), зернограничну міцність (S) визначали методом індентування при навантаженні на індентор 200Н. Виміри проводилися на установці Falcon 509. Розрахунок проводився за теорією [80], [81] та за відповідними формулами:

$$HV = 1,854 \cdot \frac{P}{d^2}, \quad (2.1)$$

де  $P$  – навантаження Н;  $d$  – діаметр відбитку.

$$K_{1c} = \beta \cdot \frac{P}{c^{3/2}}, \quad (2.2)$$

де  $c$  – довжина тріщини;  $\beta$  – коефіцієнт.

$$\sigma_f = \frac{HM \cdot a^{\dot{}}}{\sqrt{3}} \quad (2.3)$$

$$a^{\dot{}} = \frac{d^2}{2 \cdot \pi \cdot c^2} \quad (2.4)$$

$$HM = \frac{P}{(\pi \cdot d^2)} - \text{твердість по Мейеру} \quad (2.5)$$

$$Y = \frac{HM}{c} \quad (2.6)$$

$$C = \frac{2 \cdot (1 - \theta_c)^{3/2}}{3 \sqrt{\theta_c}} \quad (2.7)$$

$\theta_c = 1 - 1 \cdot \exp(-e_c)$  – приведена пористість в області делатації на границі з ядром

$$e_c = \frac{HM}{E} \left[ 1 - (1 - \nu) \sqrt{\frac{2 \cdot \sigma_f}{HM}} \right]$$

– об'ємна деформація в області делатації на границі з ядром

$$S = \frac{\sigma_f \cdot Y}{\sigma_f - Y} \quad (2.8)$$

## 2.7.2 Випробування на згин при кімнатній температурі та 1800°C

Міцність на трьохточковий згин при кімнатній температурі визначали на зразках розмірами 3,5x4,5x36 мм із використанням сталевих опор з базою 20 мм. Швидкість навантаження становила 1 мм/хв. Значення міцності на 3-точковий згин проводили відповідно до ДСТУ 9550–81. Міцність розраховували за формулою:

$$\sigma_{зг} = \frac{3Pl}{2bh^2} \quad (2.9)$$

де  $P$  – навантаження  $N$ ;

$l$  – відстань між опорами;

$b, h$  – геометричні параметри зразку.

Міцність на трьохточковий згин при температурі 1600-1800°C визначали у вакуумі на установці НДКІМП тип 126 відділ 53 ІПМ (Бродниковский М.П.), схема якої наведена на рисунку 2.4.

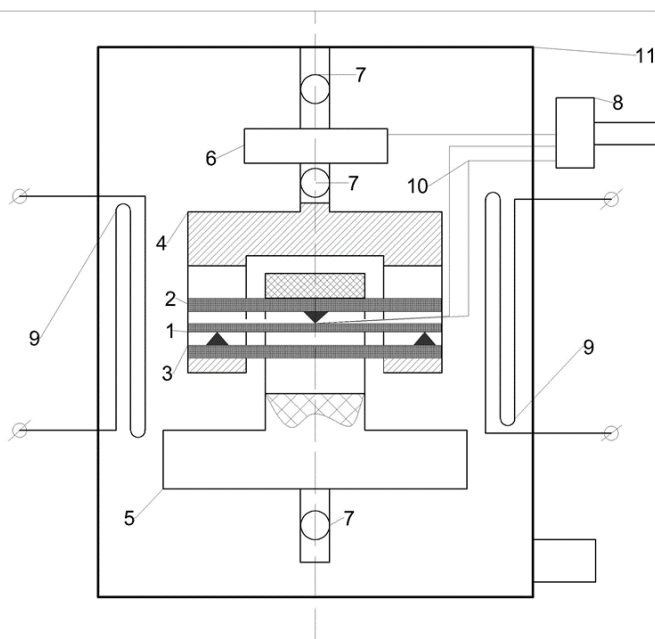


Рисунок 2.4 – Схема навантаження та реєстрація навантаження та температури під час випробувань: 1–зразок; 2,3 – верхня і нижня опори; 4,5 – верхні та нижні затискачі; 6 – датчик навантаження; 7 – шарнір; 8 – аналогово-цифровий перетворювач (АЦП); 9 – нагрівач; 10 – термопара; 11 – вакуумна камера.

Нагрівання зразків відбувалося в печі опору зі швидкістю  $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ . Витримка при температурі випробувань становила 15 хв для прогрівання всього зразку по перетину. Всі навантажуючі елементи та опори виготовленні із графіту марки МПГ-7.

## 2.8 Високотемпературне окиснення матеріалів

Окиснення зразків відбувалося в печі LHT 01/17 D (Nabertherm, Німеччина). Нагрів матеріалів відбувався в неізотермічних умовах зі швидкістю нагріву від 3–10 град/хв. Температура окислення становила  $1300\text{--}1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Час витримки при температурі окислення 15–45000 хв.

Для дослідження стійкості до високотемпературного окиснення використовувались матеріали зі щільністю від 95 % від теоретичної, що виключає вплив пористості. Підготовка зразків полягла в шліфуванні і поліруванні всіх сторін

матеріалу до дзеркальної поверхні. Розміри зразків становили 3,5x4,5x10 та 3,5x34,5x36. Для мінімізації контакту матеріалу з човником зразки поміщалися на гості опори, як наведено на схемі, рис.2.5. Використання діоксиду цирконію в якості опор обумовлене мінімальною взаємодією між досліджуваними матеріалами та підкладкою.

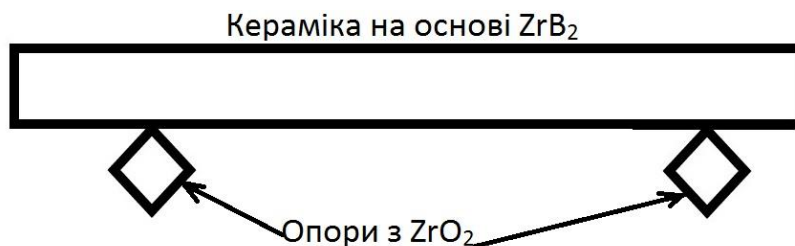


Рисунок 2.5– Схема розташування зразків під час окиснення

Стійкість до окислення визначали за товщиною окисленого шару та ваговим методом. Приріст ваги визначали методом зважування матеріалів до ( $m_m$ ) і після окиснення ( $m_o$ ), враховуючи площу окиснюваного матеріалу ( $S$ ):

$$\frac{\Delta m}{S} = \frac{(m_o - m_m)}{(2 \cdot (a \cdot b + b \cdot c + c \cdot a))} \quad (2.10)$$

де,  $m_o$ -маса зразку після окислення, мг;  $m_m$ -маса зразку до окиснення, мг;  $a, b, c$  – геометричні розміри, см;

Вагу зразків визначали з точністю 0,0001 на електронних Pioneer **PA214** (OHAUS, Germany). Аналіз поверхні зразків та структури проводився на мікроскопі МІМ – 10, методами РФА та СЕМ у відповідних ділянках. Залишкову міцність на згин після окиснення визначали на зразках розмірами 3,5x4,5x36. Для виконання поперечного перетину окислених матеріалів зразки запресовувались в графітовий бакеліт для зняття заряду із непровідних оксидних фаз, які були формовані під час окислення. Також під час процесу шліфування знімався 1 мм від поверхні окиснення для уникнення поверхневих ефектів.

## 3 ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ПРОЦЕСУ ФАЗОУТВОРЕННЯ ТА ОКИСНЕННЯ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ БОРИДУ ЦИРКОНІЮ

### 3.1 Обґрунтування методу розрахунку термодинамічних потенціалів та деякі константи

Ключовим поняттям термодинаміки є термодинамічна рівновага, граничний стан, до якого прагне термодинамічна система, ізольована від зовнішніх впливів, тобто в кожній точці системи встановлюється термічна, механічна і хімічна рівновага (відбувається вирівнювання температури і тиску, і всі можливі хімічні реакції протікають до кінця). Як показали численні дослідження, допущення про досягнення рівноваги в переважній більшості випадків справедливо, якщо процеси протікають при досить високій температурі ( $> 1000$  K) або час для встановлення рівноваги досить великий [82].

Встановлення фазової рівноваги в будь-якій системі - це реальний незворотній процес, для якого характерним є зростання ентропії. Отже, розрахунок рівноваги ізольованих багатокомпонентних термодинамічних систем може бути зведений до задачі визначення стану, що характеризується максимумом ентропії. Тому для складання термодинамічних системи рівнянь необхідно знайти аналітичний зв'язок між величиною ентропії одиниці маси робочого тіла і термодинамічними параметрами, що визначають визначальними її склад, властивості і умови існування [83].

В даній роботі для систем на основі  $ZrB_2$ - тугоплавка сполука розрахунок існування фаз в температурному інтервалі 20-2000 °C виконувався за допомогою методу "Gibbs Energy Minimization", який детально описано в роботі [83]. Суть даного методу полягає в мінімізації енергії кожної із фаз при певній температурі, що реалізується програмним забезпеченням H.S.C. Chemistry. Для початку розрахунків слід було сформувати базу даних, у нашому випадку розглядалися тугоплавкі сполуки, початкові параметри яких наведено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Вихідні дані для термодинамічних розрахунків

Матеріал	$H_{293}$ , КДж/моль	$S_{293}$ , Дж/моль К	$C_p=A+B \cdot 10^{-3} \cdot T+C \cdot 10^5 \cdot T^{-2}+D \cdot 10^{-6} \cdot T^2$				Т,К
			A	B	C	D	
ZrB <sub>2</sub>	-77,1	8,590	-0,936	55,770	-0,130	-46,865	100–600
ZrB <sub>2</sub>	0	0	15,735	1,741	-3,822	0,138	600–3323
SiC	-17,185	3,940	7,902	5,577	-2,670	-1,806	298–3000
MoSi <sub>2</sub>	-28,400	15,539	16,212	2,861	-1,5700	0	298–2293
Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	-723,3	49,556	49,929	8,375	-2,868	0	298–2453
CrB <sub>2</sub>	-22,500	6,250	9,613	10,721	0	0	298–1200
MoB	-29,606	6,040	11,188	0,524	-3,197	0,463	298–2873
B	0	0	6,382	0,365	-8,492	0,040	1500–2348
C	0	0	3,803	2,438	-3,545	-0,722	600–1300
O <sub>2(g)</sub>	0	0	5,272	4,992	0,387	-1,962	298–700
O <sub>2(g)</sub>	0	0	8,332	0,314	-3,380	0,039	700–2500
SiO <sub>2</sub>	-217,7	9,910	13,882	-0,008	-3,408	6,745	298–1996
ZrO <sub>2</sub>	-262,978	12,043	16,331	2,171	-3,212	0	298–1445
ZrO <sub>2</sub>	2,008	1,389	18,66	0	0	0	1445–2620
CO <sub>2(g)</sub>	-393,0	213,769	54,435	5,116	-43,578	-0,806	900-2700
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-304,374	12,899	15,334	15,439	-4,389	0,008	293–723
B <sub>2</sub> O <sub>3(g)</sub>	0	0	23,680	1,228	-18,940	-0,196	900–3000
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	28,535	2,193	-3,744	0,002	300–1800
Mo	0	6,826	6,046	0,445	-0,455	0,365	298–1500
Mo	0	0	14,910	-7,147	-39,561	2,261	1500–2896
ZrSiO <sub>4</sub>	-483,7	20,083	61,886	-115,02	-13,391	124,324	298–1900

### 3.2 Розрахунок можливої взаємодії в кераміці на основі дибориду цирконію з тугоплавкими сполуками

Як було показано в попередніх розділах, добавками, які активують процес спікання за рахунок взаємодії, є карбіди, силіциди та нітриди [19], [35]. У випадку використання силіцидних добавок відбувається утворення силіцидів цирконію та інших тугоплавких з'єднань [36]. Особливістю взаємодії силіцидів будь-яких елементів з боридами є утворення відповідного бориду та деякої кількості карбіду кремнію, який формується за рахунок розкладання силіциду з вивільненням кремнію та його подальшою взаємодією з вуглецем, за реакціями:



При введенні добавок боридів до кераміки на основі  $\text{ZrB}_2$  зазвичай відбувається утворення твердих розчинів на основі бориду цирконію. При використанні нітридів ( $\text{AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) в якості активаторів спікання процес супроводжується утворенням нітриду цирконію чи нітриду бору через реакцію розкладання нітриду та подальшої взаємодії із борним ангідридом, який знаходиться на поверхні частинок  $\text{ZrB}_2$ .

Роль добавок карбіду вольфраму та і карбідів перехідних металів IV-VI групи досі залишається не достатньо досліджено. З одного боку при додаванні карбіду вольфраму відбувається взаємодія та утворення нових фаз  $\text{WB}$  і  $\text{ZrC}$  та орієнтація новоутворених фаз в напрямку прикладання тиску [84]. З іншого боку відбувається очищення границь зерен від оксидів, які присутні в матеріалі за рахунок взаємодії  $\text{WC}$  із оксидом цирконію [85]. В даній роботі розглядали чи тільки карбід вольфраму володіє властивостями утворювати в процесі спікання нові високотемпературні фази та очищати матеріал від оксидів. Для цього в якості карбідних добавки до дибориду було обрано:  $\text{NbC}$ ,  $\text{VC}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{TaC}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{WC}$  результати розрахунків наведено на рис.3.1. Карбід хрому в якості добавки не розглядався, так як процес взаємодії та утворення нових фаз був детально описаний

в роботах [86], [87]. В розрахунках використовувалися співвідношення, де кількість домішок ( $ZrO_2$  та  $B_2O_3$ ) спеціально завищувалась у порівнянні з реальними системами для чіткішої демонстрації процесів, що відбуваються. Співвідношення для розрахунків наступні: 1 моль  $ZrB_2$ , 0,5 моль  $ZrO_2$  моль, 0,5 моль MeC та 0,15 моль  $B_2O_3$ , де Me – W,V,Ti,Ta,Mo,Nb.

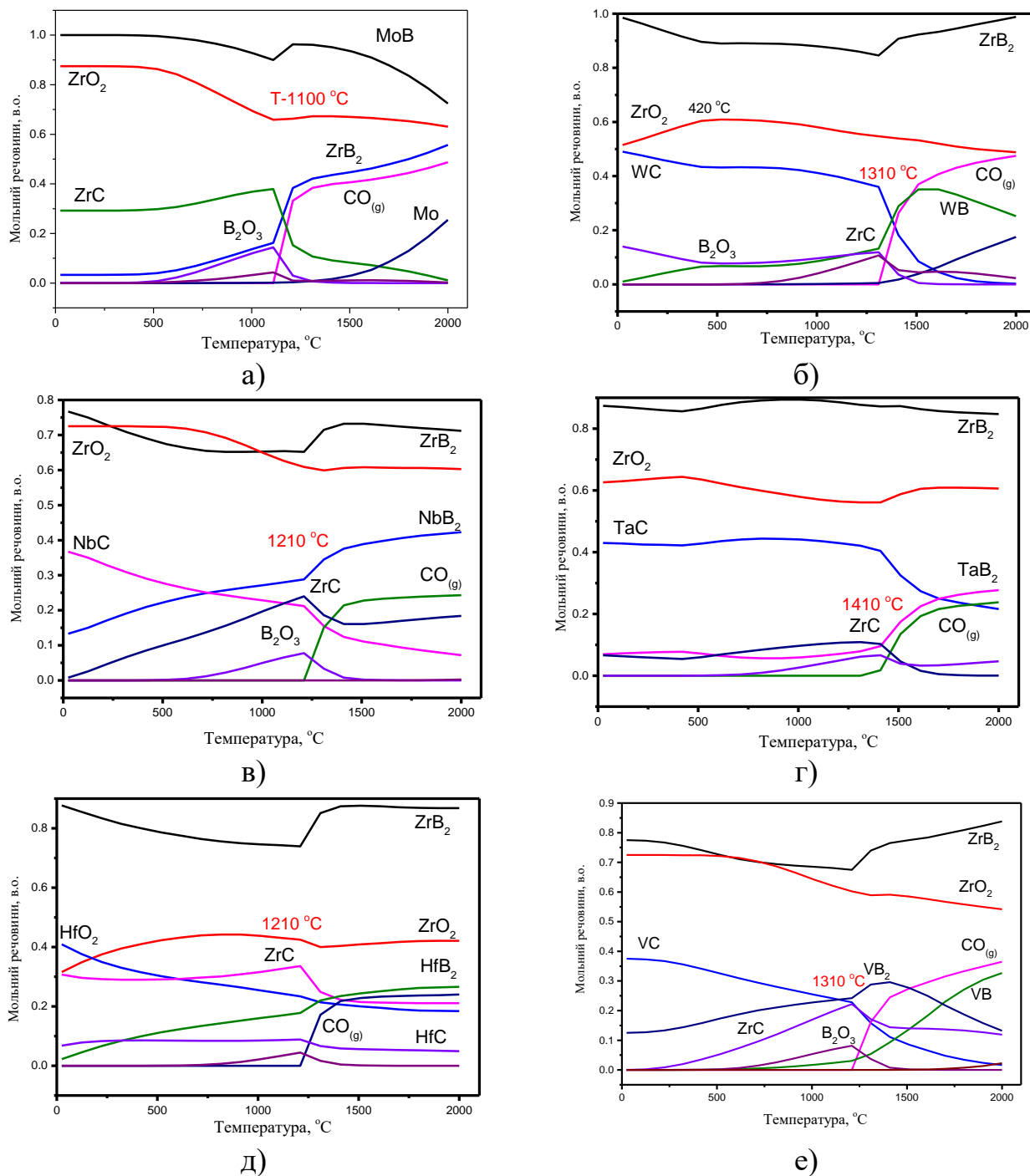


Рисунок 3.1 - Залежність від температури вмісту кожної фази в мольних одиницях: а)  $ZrB_2$ - $Mo_2C$  б)  $ZrB_2$ - $WC$  в)  $ZrB_2$ - $NbC$  г)  $ZrB_2$ - $TaC$  д)  $ZrB_2$ - $HfC$  е)  $ZrB_2$ - $VC$



Як видно із рисунку 3.1, додавання карбідів  $NbC$ ,  $VC$ ,  $TiC$ ,  $TaC$ ,  $Mo_2C$ ,  $WC$  до дибориду цирконію із домішками у вигляді оксиду бору та цирконію призводить до їх відновлення та утворення  $ZrC$  і  $MeB$  чи  $MeB_2$ . Характерним є те, що саме карбід вольфраму та молібдену повністю витрачаються на утворення нових фаз.

Інші карбіди при їх введенні до  $ZrB_2$  залишаються у вихідних матеріалах навіть при температурі 2000 °C. Тобто, саме добавки  $Mo_2C$  та  $WC$  можуть повністю відновити оксиди в кераміці на основі бориду цирконію. Температура початку відновлення для карбідів лежить в межах від 1100 °C до 1400 °C. Так як температури гарячого пресування для матеріалів на основі бориду цирконію становлять 1800-2100 °C, то процес відновлення оксиду бору та цирконію при введенні карбідів буде завжди відбуватися. При цьому, карбід ніобію та танталу не інтенсивно взаємодіють з керамікою та утворюють нові фази. У випадку використання добавок карбиду титану чи ванадію утворюються вищі бориди, такі як  $TiB_2$  чи  $VB_2$ . Проте, при введенні добавок не відбувається повного очищення матеріалу від оксидів, що робить їх менш ефективними, ніж  $Mo_2C$  і  $WC$ .

З іншого боку, багаточисленні дослідження показують, що відбувається утворення не чистого карбиду цирконію, а твердого розчину на його основі, наприклад  $(Zr,W)C$  [88], що не можна врахувати термодинамічними розрахунками, так як вони враховують тільки чисті компоненти.

Слід зазначити, що попередні реакції розглядались, для процесів структуроутворення у вакуумі. При використанні технології гарячого пресування без захисної атмосфери при температурі 1100 °C графіт взаємодіючи із киснем утворює атмосферу  $CO/CO_2$ . Тому доцільно розглянути вплив даної атмосфери на процес структуроутворення композиційної кераміки на основі  $ZrB_2$ , особливо відновлення оксидів  $ZrO_2$ ,  $B_2O_3$ . Для цього в роботі проводили термодинамічні розрахунки з врахуванням середовища, результати наведено на рис. 3.2. Відповідно до рисунку 3.2 а, в матеріалі без врахування атмосфери оксиди залишаються навіть після гарячого пресування. В той же час присутність атмосфери  $CO/CO_2$  призводить до того, що при температурі  $\sim 1200$  °C відбувається зменшення кількості  $ZrO_2$  в матеріалі.

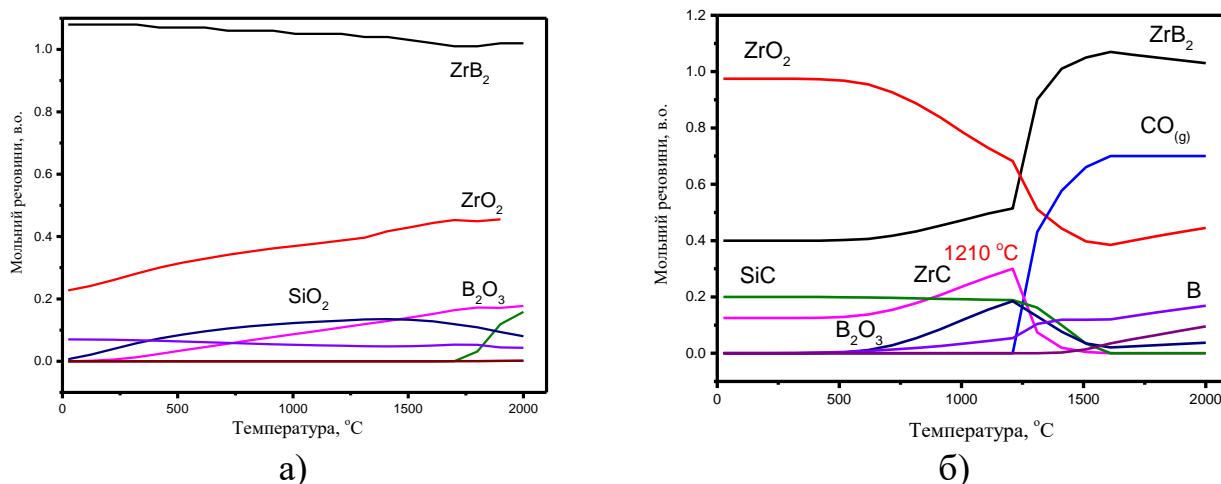


Рисунок 3.2 – Термодинамічні розрахунки фазоутворення в системі  $ZrB_2$ -SiC без урахування атмосфери (а) та із врахуванням атмосфери CO/CO<sub>2</sub> (б)

Таким чином, в процесі взаємодії карбідів із оксидами цирконію та бору під час гарячого пресування відбувається утворення нових високотемпературних фаз ZrC та MeB. В даному випадку атмосфера CO/CO<sub>2</sub>, яка з'являється при температурі 1200 °C, призводить до того, що процес відновлення оксидів ZrO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> відбувається більш повно.

### 3.3 Термодинамічний процес окиснення кераміки на основі дибориду цирконію

Як відомо процес окиснення кераміки на основі дибориду цирконію починається вже при температурі 760 °C. Відповідно до даних робіт [82] взаємодія дибориду цирконію з киснем можлива із утворенням наступних продуктів реакції:



Найбільш вірогідною є реакція (4) утворення відповідного оксиду та борного ангідриду. Ці фази є стабільними і виконують роль бар'єру, поліпшуючи

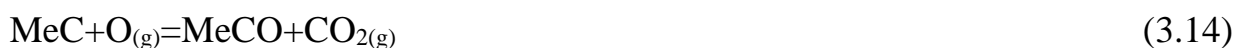
стійкість до окиснення за рахунок формування на поверхні кераміки щільний оксидний шар, який перешкоджає дифузії кисню в середину матеріалу. Проте, захисні властивості окалини зберігаються лише до температури 1200°C. Вище цієї температури відбувається випаровування  $B_2O_3$  і, як наслідок - погіршення стійкості до окиснення. Це підтверджується результатами роботи [28], в якій вивчали окиснення в інтервалі температур від 1000–1800 °C.

З іншого боку, силіциди взаємодіють з киснем за наступними хімічними реакціями [82]:



В даному випадку найбільш вірогідною є реакція (3.9), при якій відбувається утворення відповідного оксиду та оксиду кремнію. В залежності від утвореного оксиду металу стійкість до окиснення може або підвищуватися, або знижуватися. У випадку дисиліциду молібдену утворюються невелика кількість  $MoO_3$ , який має високу пружність парів, може призвести до його випаровування та утворення пор в захисній плівці при температурі 600-800 °C. В свою чергу підвищення температури призводить до формування  $SiO_2$ , який відповідає за високу стійкість до високотемпературного окиснення, так як його температура плавлення становить 1600 °C, а температура кипіння - 2230 °C.

Окиснення карбідів з хімічної точки зору можна описати наступним рівняннями реакції [82]:

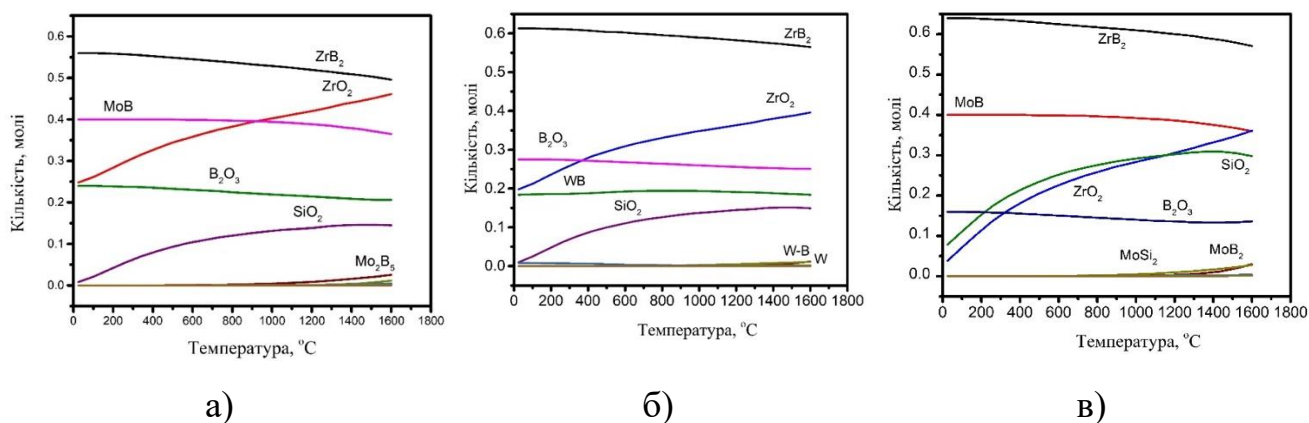


У даному випадку відбувається окиснення карбіду до оксиду металу та  $CO_2$ . Утворення газу під час окиснення призводить до того, що карбіди володіють

найнижчою стійкістю до високотемпературного окиснення серед усіх тугоплавких сполук.

У попередньому випадку розглядалися можливі реакції із участю простих тугоплавких сполук. Однак, реальні матеріали складаються із двох та більше фаз, тому процес окиснення необхідно розглядати не як окремий процес окиснення карбіду і бориду, а як сумісний і одночасний.

Тому, в рамках дисертаційної роботи, розглядали зміну фазового складу композиційної кераміки на основі  $ZrB_2$  під час окиснення. У випадку модельних систем було обрано:  $ZrB_2$ -SiC- $Mo_2C$ ;  $ZrB_2$ -SiC-WC;  $ZrB_2$ - $MoSi_2$  з наступними параметрами: температура від 20 до 1600 °C, кількість кисню становила 0,5 моль, результати розрахунків наведено на рис.3.3.



а)  $ZrB_2$ -SiC- $Mo_2C$  б)  $ZrB_2$ -SiC-WC в)  $ZrB_2$ - $MoSi_2$

Рисунок 3.3 – Термодинамічний розрахунок утворення фаз в процесі окиснення кераміки

Встановлено, що під час окиснення вольфрамо чи молібдено вмісних матеріалів на ряду із їх оксидами  $WO_3$  і  $MoO_3$  можливим є утворення відповідних боридів чи чистих металів, (утворення WB і MoB) що узгоджується з експериментальними даними [10], [17]. Можливими реакціями утворення відповідних продуктів окиснення можуть бути наступні реакції:



Утворення неоксидних фаз в окалині, в першу чергу, пов'язане із неврівноваженістю тиску кисню в окалині. Відомо, що для матеріалів під час окиснення тиск кисню в середині окалини буде відмінним від 1 атмосфери. В робітах Л. Сільвестроні та В. Фаренгольца було показано, що тиск кисню впливає на хімічний склад окалини і його також необхідно враховувати для точного аналізу продуктів реакції [17]. Стійкість до окиснення боридів в залежності від тиску кисню представлено на рис. 3.5.

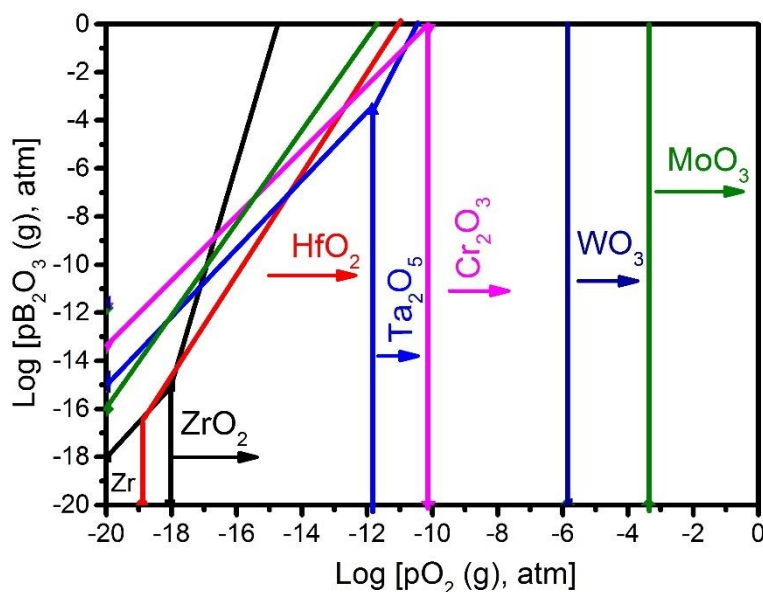


Рисунок 3.5 – Залежність тиску борного ангідриду від тиску кисню для Me-B-O, де Me:Cr,Mo,W,Ta,Zr,Hf

Аналіз отриманих результатів показує, що оксид цирконію та оксид гафнію утворюється незалежно від тиску кисню, тобто по всій товщі окалини. З іншого боку такі елементи як молібден та вольфрам окислюються до відповідних оксидів лише при високому тиску кисню, тобто ближче до поверхні. Оксиди танталу та хрому займають проміжне положення.

Тобто, для точного прогнозування фаз, які утворюються під час окиснення необхідно враховувати два основні фактори: а) взаємодію оксидів та карбідів і силіцидів між собою; б) тиск кисню, який нерівномірно розподілений по окалині та впливає на фазовий склад окалини.

### 3.4 Висновки до розділу

Проведені термодинамічні розрахунки показують, що введення до кераміки на основі  $ZrB_2$  добавок карбідів призводить до очищення  $ZrB_2$  від домішок. Процес відновлення оксидів розпочинається при температурах 1200-1400 °C. Здатність до відновлення оксидів зростає в ряді: VC, NbC, TiC, HfC, TaC, Mo<sub>2</sub>C, WC. Основними продуктами реакції оксиду цирконію та оксиду бору із карбідом є утворення відповідного бориди та карбід цирконію, які є найбільш термодинамічно стабільними фазами під час процесу відновлення. Аналіз впливу середовища на фазоутворення показав, що для базової системи  $ZrB_2$ -SiC оксиди цирконію та кремнію залишаються на всьому етапі гарячого пресування, якщо процес відбувається у захисній атмосфері. В той же час наявність атмосфери CO призводить до того, що в матеріалі починаються процеси відновлення вже при температурі 1210 °C, що призводить до зменшення кількості оксидів в матеріалі після гарячого пресування.

В свою чергу окиснення композиційної кераміки на основі бориду цирконію супроводжується утворенням не тільки відповідних оксидів, а і MoB, WB, утворення яких, в першу чергу, залежить від тиску кисню. Встановлено, що оксид цирконію та оксид гафнію будуть утворюватися незалежно від тиску кисню, тобто по всій товщі окалини. З іншого боку, такі елементи, як молібден та вольфрам окислюються до відповідних оксидів лише при високому тиску кисню, тобто ближче до поверхні. Оксиди танталу та хрому займають проміжне положення.

## 4 СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ $ZrB_2$ З ДОБАВКАМИ КАРБІДІВ, БОРИДІВ ТА СИЛІЦИДІВ

### 4.1 Процеси структуроутворення в системі $ZrB_2$ -тугоплавка сполука

Досліджено процес структуроутворення та вплив добавко тугоплавких сполук ( $Cr_3C_2$ ,  $Mo_2C$ ,  $WC$ ,  $CrB_2$ ,  $W_2B_5$ ,  $WSi_2$ ,  $MoSi_2$ ) на процес ущільнення кераміки на основі бориду цирконію. Вплив кожної тугоплавкої сполуки проводили на гаряче пресованих зразках різного складу. На рисунку 4.1 наведено графік залежності відносної щільності отриманих матеріалів від вмісту тугоплавкої складової.

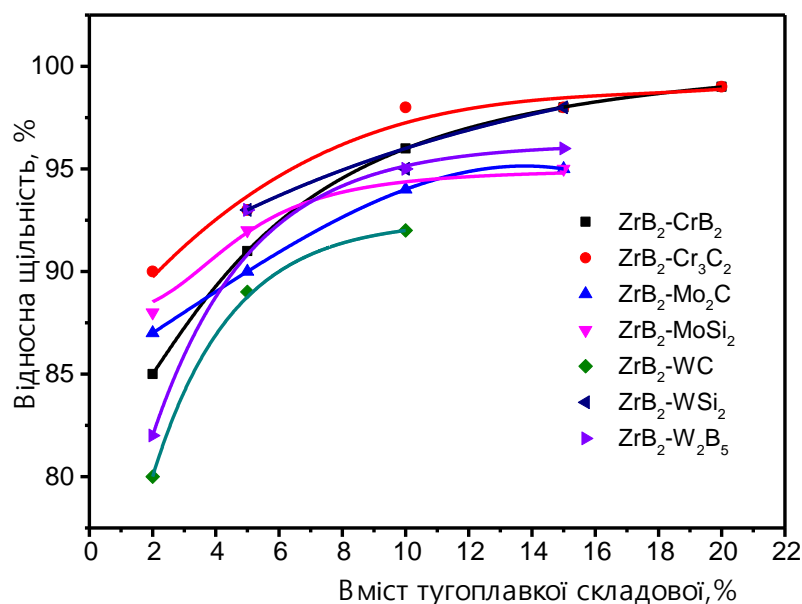


Рисунок 4.1 – Залежність відносної щільності від вмісту тугоплавкої складової на основі бориду цирконію

Аналізуючи отриманні криві, можна побачити, що найбільшу активаційну здатність мають сполуки на основі хрому, а найменшу - сполуки на основі вольфраму. Така відмінність в активаційній здатності тугоплавких з'єднань в першу чергу пов'язана із температурою плавлення добавок. Так, сполуки на основі хрому мають найменшу температуру плавлення  $1895\text{ }^{\circ}C$ , а сполуки на основі вольфраму  $2870\text{ }^{\circ}C$ , що відповідно впливає на швидкість дифузійних процесів.

Для аналізу процесів, які відбуваються під час гарячого пресування необхідно детально дослідити вплив кожної добавки на структуру та фазовий склад кераміки на основі  $ZrB_2$ .

#### **4.1.1 Вплив сполук на основі хрому на структуроутворення кераміки на основі $ZrB_2$**

Відповідно до літературних даних карбід та борид хрому в парі із боридом цирконію утворюють ряд евтектик, що і інтенсифікує процес ущільнення кераміки на основі  $ZrB_2$  [86]. Однак, систематичне вивчення даних композитів є неповним в зв'язку із недостатньою кількістю результатів по експлуатаційним характеристикам і потребує подальшого дослідження. В роботі [89] було показано, що добавка силіциду хрому підвищує стійкість до окиснення  $ZrB_2$ . Проте, при температурі вище  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  ця добавка є менш ефективною, ніж силіциди молібдену чи вольфраму за рахунок випаровування оксидів хрому із поверхні окалини [90].

В досліджуваних композитах кількість  $CrB_2$  і  $Cr_3C_2$  в дибориді цирконію становила 2,5,10,15, 20 об.%. Графік залежності відносної щільності від вмісту цих добавок зображений на рисунку 4.1. Як видно із рисунку 4.1, додавання вже 5 об.% хром вміщуючої сполуки ( $CrB_2$  чи  $Cr_3C_2$ ) інтенсифікує процес ущільнення, що також підтверджується дослідженням мікроструктури, рисунок 4.2. Однак, як було показано в роботі [86], додавання карбиду хрому до  $ZrB_2$  обмежується вмістом до 50 об.%, так як в процесі спікання відбувається взаємодія між компонентами та утворенням нової більш високотемпературної фази  $ZrC$ , яка уповільнює процес ущільнення.

В результаті введення добавки карбиду хрому до  $ZrB_2$  відбувається активне спікання в присутності рідкої фази, що приводить до перекристалізації зерен бориду цирконію та їх росту. Відповідно до РФА і МРСА аналізів, рисунок 4.2, рисунок 4.3, фазовий склад отриманої кераміки:  $ZrB_2$ ,  $ZrC$ ,  $CrB$ . Твердих розчинів не утворюється, так як розчинність  $CrB_2$  в  $ZrB_2$  становить 1 ат. %[91].



На основі отриманих даних процес структуроутворення можна описати наступним чином. На початкових етапах при температурі 1600°C відбувається розкладання карбіду хрому.

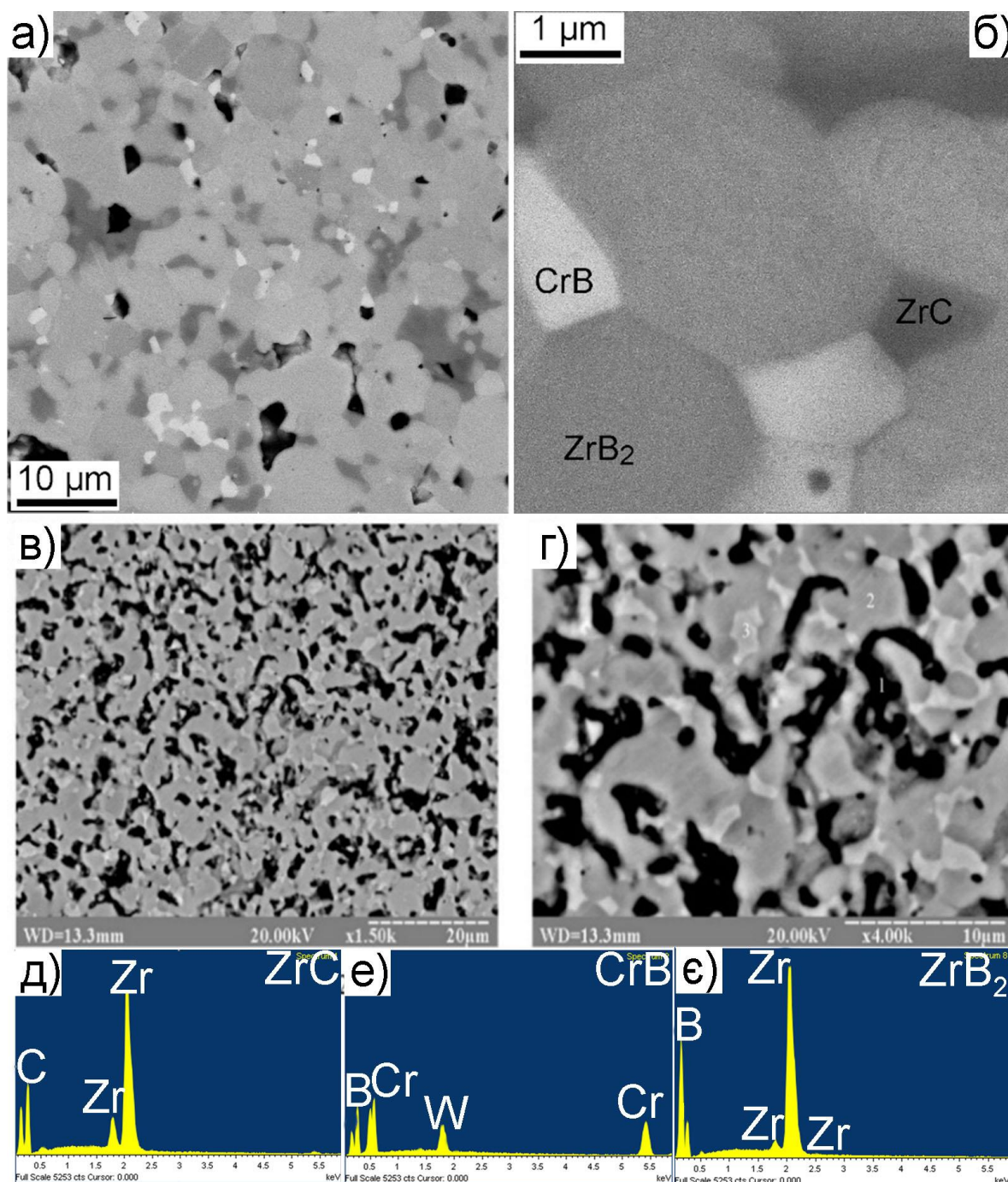
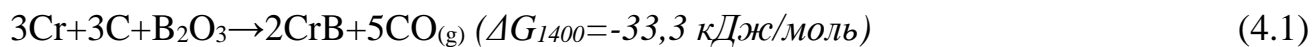
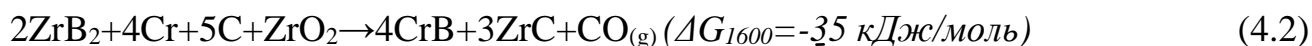


Рисунок 4.2 - Мікроструктура отриманої кераміки з додаванням  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (а,б) з додаванням  $\text{CrB}_2$  (в,г) та спектри: д)  $\text{ZrC}$ ; е)  $\text{CrB}$ ; е)  $\text{ZrB}_2$

При частковому чи повному розкладанні карбіду хрому ймовірна реакція взаємодії з окислами, які знаходяться на поверхні матеріалу до утворення бориду хрому:



У випадку, коли весь борний ангідрид прореагував із продуктами розкладу карбіду хрому термодинамічно вигідна реакція із утворенням бориду хрому, так і карбіду цирконію:



Відповідно до наших результатів, рисунок 4.3., положення лінії карбіду цирконію близьке до еталонного значення в 0,46838 нм за рахунок того що розчинність хрому в карбіді цирконію дуже мала і становить до 1,5 моль% [92].

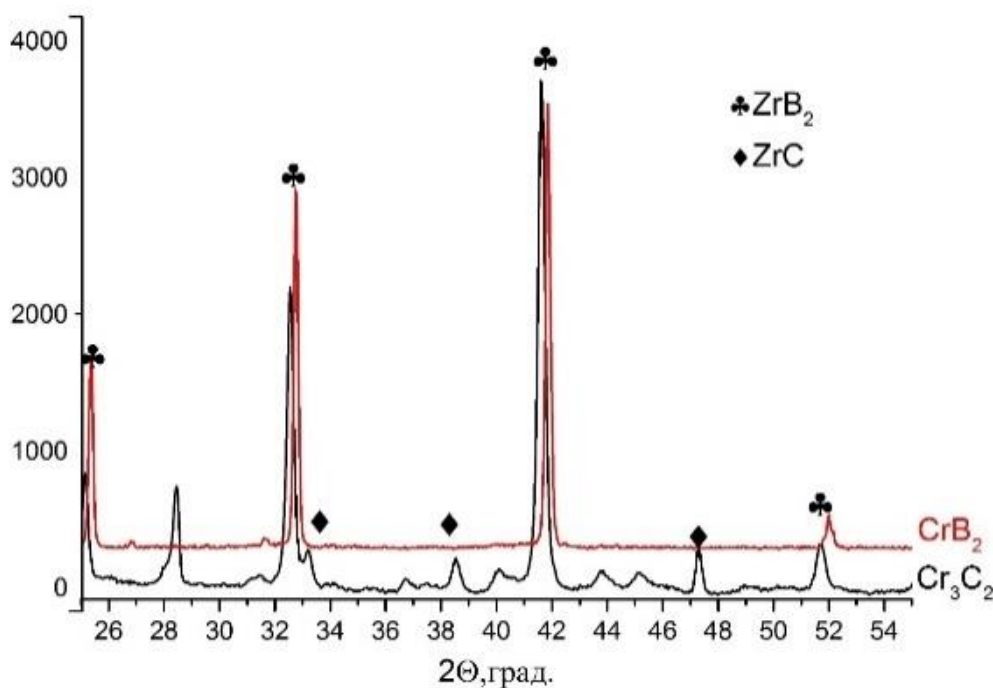
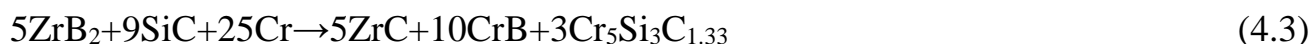


Рисунок 4.3 - Рентгенофазовий аналіз  $\text{ZrB}_2$ -20% $\text{CrB}_2$  та  $\text{ZrB}_2$ -5% $\text{Cr}_3\text{C}_2$

З іншого боку, як повідомлялося в статті [93] під час спікання системі  $\text{ZrB}_2$ - $\text{SiC}$ - $\text{Cr}$  матеріал перебуває в рідкому стані тим самим активуючи процес спікання керамічного матеріалу: При цьому реакцію взаємодії можна описати наступним чином:



Однак у нашому випадку фази  $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{C}_{1.33}$  не виявлено, що імовірно пов'язано із тим, що в даному [93] використовували чистий хром, а тугоплавкі сполуки на основі хрому.

Тобто, в кераміці системи  $\text{ZrB}_2\text{-Cr}_3\text{C}_2$  чи  $\text{ZrB}_2\text{-CrB}_2$  відбувається хімічна взаємодія, яка дозволяє отримати щільну кераміку при найнижчій температурі гарячого пресування  $\sim 1800^\circ\text{C}$  за рахунок рідкофазного спікання із зникаючою рідкою фазою.

#### 4.1.2 Вплив карбіду та силіциду молібдену на структуроутворення кераміки $\text{ZrB}_2$

На даний час існує велика кількість робіт присвячених дослідженню впливу  $\text{MoSi}_2$  на структуру та властивості кераміки  $\text{ZrB}_2$  [6], [47], [48], що пов'язано із тим, що дана система володіє найвищою стійкістю до високотемпературного окиснення [90]. Більшість авторів вважають, що кількість  $\text{MoSi}_2$  в  $\text{ZrB}_2$  не повинна перевищувати 30 %. Більший вміст погіршує механічні властивості кераміки при температурах експлуатації вище  $1500^\circ\text{C}$ . Менший вміст  $\text{MoSi}_2$  (до 10 %) не дозволяє забезпечити високотемпературну стійкість до окиснення. Оптимальний вміст  $\text{MoSi}_2$  повинен становити 15–20%.

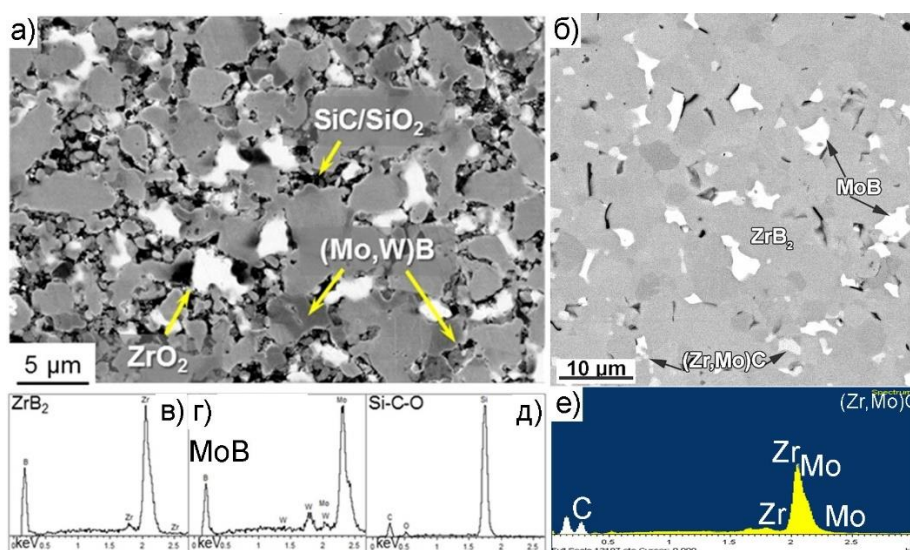


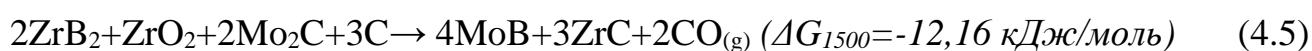
Рисунок 4.4 – Мікроструктура матеріалів  $\text{ZrB}_2\text{-15\%MoSi}_2$  (а) та  $\text{ZrB}_2\text{-5\%Mo}_2\text{C}$  (б) з відповідними спектрами: в)  $\text{ZrB}_2$  г)  $\text{MoB}$  д)  $\text{Si-O-C}$  е)  $(\text{Zr,Mo})\text{C}$

Процес структуроутворення кераміки  $ZrB_2$ -15% $MoSi_2$  в процесі ГП детально описаний в роботі [48], його основною реакцією є:



Утворення карбиду кремнію відбувається за рахунок взаємодії компонентів із графітовою оснасткою. Утворення фаз  $MoB$ ,  $SiC$ ,  $(Zr,Mo)B_2$  було підтверджено в нашій роботі при вивченні структуроутворення методами МРСА (рисунок 4.4) і РФА (рисунок 4.5). Фаза  $(Zr,Mo)B_2$  розташована на границях зерен дибориду цирконію і формує структуру ядро-оболонка. Слід відмітити, що в зернах карбиду кремнію та дисицилиду молібдену присутні легкоплавкі складові на основі  $SiO_2$ .

Дещо відрізняється процес структуроутворення композиційної кераміки на основі  $ZrB_2$  при додаванні карбиду молібдену. Спільним є утворення твердих розчинів на основі бориду цирконію та бориду молібдену. В процесі ГП між компонентами системи  $ZrB_2$ - $Mo_2C$  відбувається хімічна взаємодія за реакцією:



В процесі спікання відбувається утворення не чистого карбиду цирконію, а твердого розчину  $(Zr, Mo)C$ , кількість розчиненого молібдену в карбіді цирконію може становити більше 10 мол.% [92], [94].

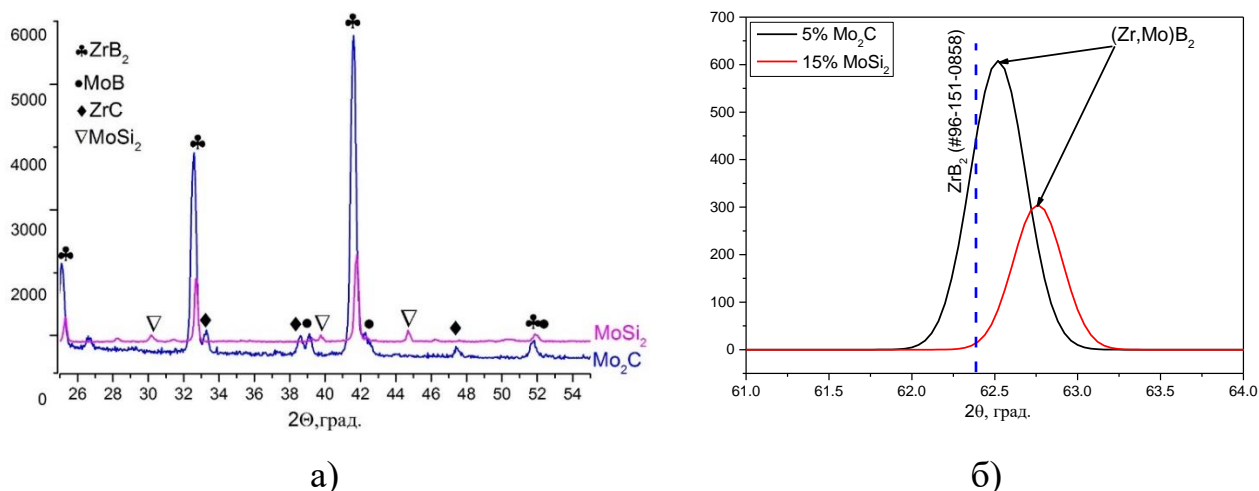


Рисунок 4.5 – РФА матеріалів  $ZrB_2$ -15% $MoSi_2$  та  $ZrB_2$ -5% $Mo_2C$  (а) та зсув ліній  $ZrB_2$  для  $ZrB_2$ -15% $MoSi_2$  і  $ZrB_2$ -5% $Mo_2C$  (б)

Порівнюючи між собою утворений твердий розчин на основі бориду цирконію, при додаванні 5%  $\text{Mo}_2\text{C}$  та 15%  $\text{MoSi}_2$ , можна відмітити, що кількість твердого розчину  $(\text{Zr},\text{Mo})\text{B}_2$  у випадку додаванні силіциду молібдену більша, однак хімічна формула твердого розчину залишається незмінною і становить  $(\text{Zr}_{0,94}\text{Mo}_{0,06})\text{B}_2$ , відповідно до рисунку 4.4 та 4.5 (б).

Таким чином, особливість формування структури композитів на основі бориду цирконію з добавкою тугоплавких сполук на основі молібдену є утворення твердих розчинів і, як наслідок, формування структури ядро-оболонка та присутність бориду молібдену. Відмінною ознакою при додаванні  $\text{Mo}_2\text{C}$ , є утворення карбід цирконію, яке свідчить про відновлення оксидів в матеріалі, що не відбувається при додаванні  $\text{MoSi}_2$ . Відновлення оксидів в процесі ГП кераміки, а в особливості оксиду цирконію, повинно позитивно вплинути на високотемпературні механічні характеристики композитів.

#### **4.1.3 Вплив силіциду, карбїду та бориду вольфраму на структуроутворення кераміки на основі $\text{ZrB}_2$**

На сьогоднішній день добавка  $\text{WC}$  є однією із найбільш перспективних для підвищення високотемпературної міцності кераміки на основі  $\text{ZrB}_2$ . Існує лише декілька фундаментальних робіт, які показують, що оптимальний вміст карбїду вольфраму не повинний перевищувати 7 об.%, так як при збільшенні його кількості зменшується стійкість до окиснення при температурі  $1600^\circ\text{C}$  [60], [95]. Однак ці роботи стосуються спікання даної кераміки без прикладання тиску. В даній роботі кераміку на основі  $\text{ZrB}_2$  отримували методом гарячого пресування. Структуру отриманих матеріалів наведено на рисунку 4.6 а.



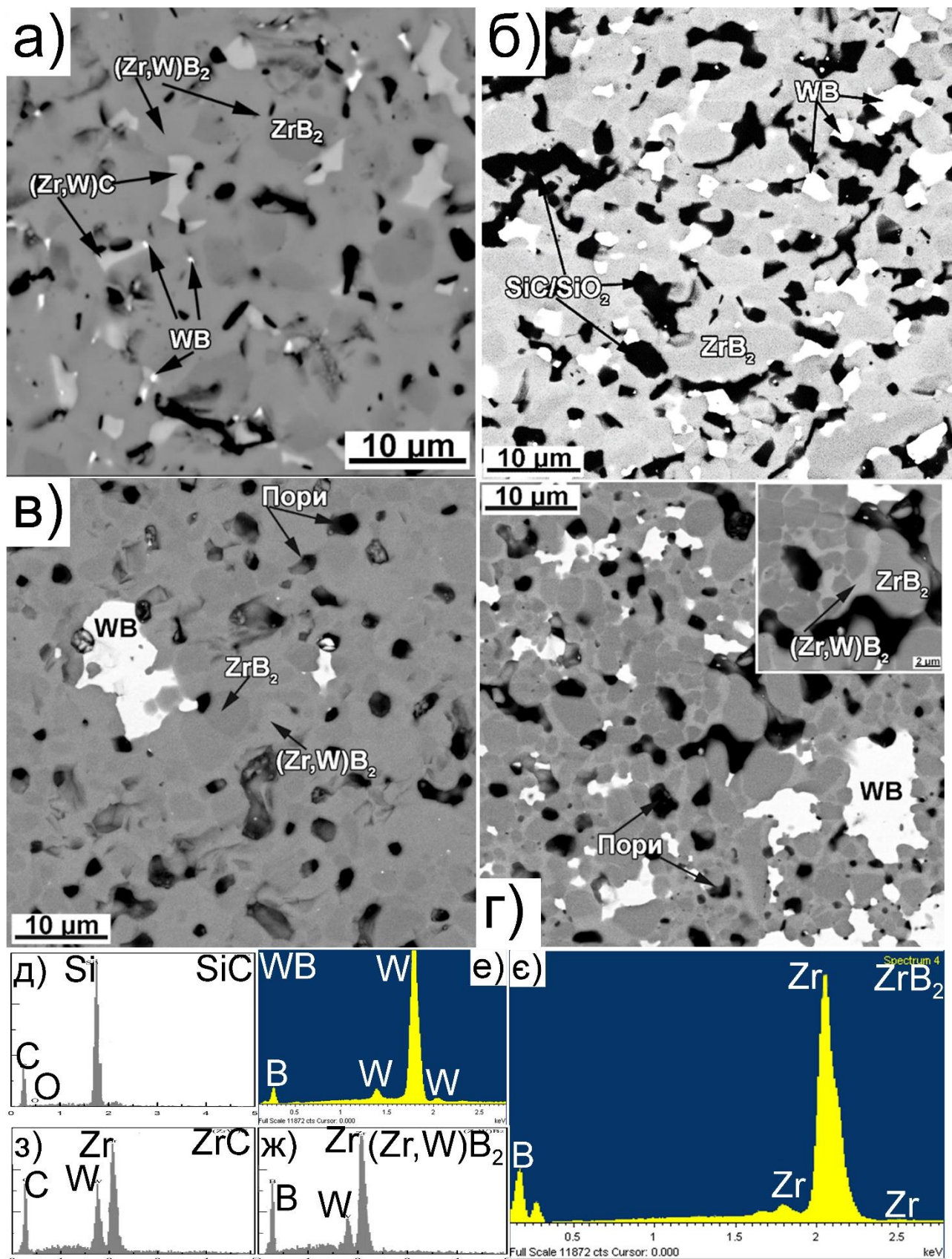
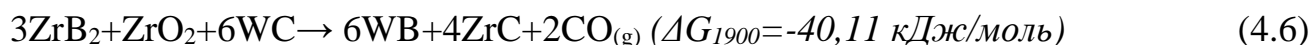


Рисунок 4.6 - Структура кераміки ZrB<sub>2</sub>-5%WC (а) ZrB<sub>2</sub>-15%WSi<sub>2</sub> (б) ZrB<sub>2</sub>-5% W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> (в) ZrB<sub>2</sub>-15% W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> (г) та відповідні спектри: д)Si-O-C е)WB е) ZrB<sub>2</sub> з) (Zr,W)C ж) (Zr,W)B<sub>2</sub>

В структурі отриманих композитів можна спостерігати включення білої фази, яка відповідно до МРСА є WB. Як і в попередньому випадку відбувається формування структури ядро-оболонка, де ядром виступає чистий диборид цирконію, а оболонкою-твердий розчин  $(Zr,W)B_2$ . Також в матеріалі присутня фаза на основі ZrC. Можна припустити, що в процесі ГП процес структуроутворення описується наступним рівнянням реакції:



Тобто, в процесі ущільнення відбувається не тільки спікання, а і відновлення окислів, які знаходилися на поверхні матеріалу. Більш детальний аналіз твердого розчину на основі карбиду цирконію показав, що розчинність вольфраму в карбиду цирконію становила 30 мол. % що узгоджується із результатами робіт [92], [96].

На відміну від системи  $ZrB_2$ -WC системи  $ZrB_2$ -WSi<sub>2</sub> та  $ZrB_2$ -W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> є малодослідженими. У випадку системи  $ZrB_2$ -WSi<sub>2</sub> в структурі композиту відсутній початковий WSi<sub>2</sub>. Фазовий склад кераміки відповідно до даних РФА (рис. 4.6. б) та МРСА (рис. 4.6 б): WB, SiC,  $(Zr,W)B_2$  та невелика кількість залишкового WSi<sub>2</sub>. Процес структуроутворення в кераміці подібний до механізму структуроутворення в композиційній кераміці  $ZrB_2$ -MoSi<sub>2</sub>, але відбувається при вищій температурі за рахунок вищої температури плавлення WSi<sub>2</sub>.

Вплив добавки бориду вольфраму на формування структури кераміки на основі  $ZrB_2$  не вивчався, що спричинено складністю та дороговизною отримання W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>. Тому в даній роботі було виконано дослідження особливостей формування системи  $ZrB_2$ -W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> з різним вмістом W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>.

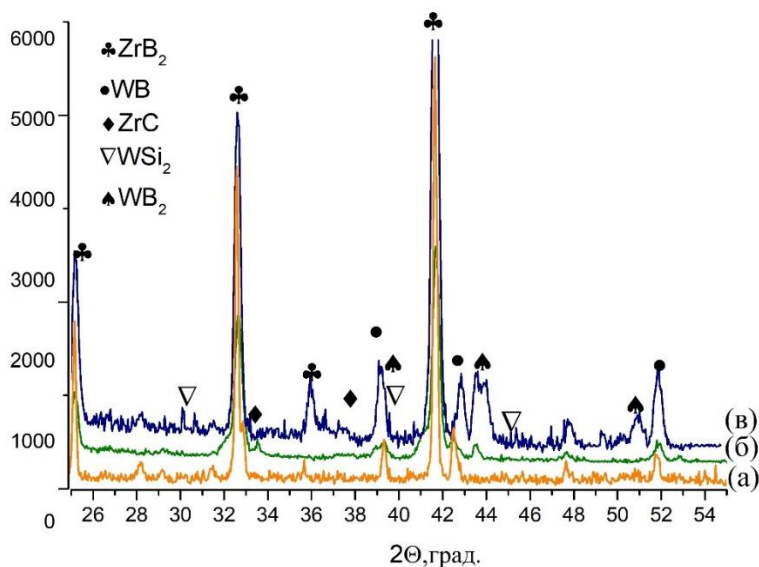


Рисунок 4.7 - РФА кераміки  $ZrB_2$ –15%  $WSi_2$  (а),  $ZrB_2$ –5%  $WC$  (б) та  $ZrB_2$ –5%  $W_2B_5$  (в)

Аналіз структур композитів отриманих методом ГП показав, що додавання 5 % бориду вофраму не сприяє повному ущільненню матеріалу, оскільки присутня залишкова пористість, рисунок 4.6 в. Введення 15 об.% бориду вольфраму до  $ZrB_2$  призводить до утворення більш вираженої структури ядро-оболонка, рисунок 4.6 г, тобто для більшого розчинення в бориді цирконію металоїдів, які складно розчиняють (вольфрам та молібден), слід вводити їх з більшою кількістю бору. При збільшенні вмісту бориду вофраму понад 15 % суттєво збільшується питома вага композиту, що є небажаним.

Тобто, у випадку додавання карбїду вольфраму спостерігається утворення нових фаз  $(Zr,W)C$ ,  $WB$  та  $(Zr,W)B_2$  з відсутністю оксидів на границях зерен. В той же час, додавання силїциду вольфраму, призводить до формування легкоплавких оксидів, а додавання бориду вольфраму до утворення товстих оболонок в структурі ядро-оболонка.

Таким чином, в роботі досліджено вплив карбїдів, силїцидів та боридів IV групи на особливості фазового та структурного стану в кераміці на основі дибориду цирконію. Показано, що введення добавок тугоплавких сполук ( $WC$ ,  $WSi_2$ ,  $W_2B_5$ ) до  $ZrB_2$  призводить до активної взаємодії між компонентами з утворенням нових



фаз. При додаванні карбиду до дибориду цирконію відбувається відновлення домішок (окисдів цирконію та бору) за рахунок карботермічного відновлення, що не спостерігається при додаванні силіцидів чи боридів.

#### 4.1.4 Механічні властивості композиційної кераміки систем $ZrB_2$ -тугоплавке сполука

Однією із важливих характеристик керамічних матеріалів є міцність на згин як при кімнатній температурі, так і підвищеній (1800 °C), за рахунок того що даний клас керамічних матеріалів працює в підвищеному температурному інтервалі 1400-1800 °C. Відповідно до таблиці 1 міцність композиційних матеріалів при кімнатній температурі знаходиться на рівні 500 МПа, що відповідає стандартним значенням світових аналогів[9], [97], [98]. Відмінність може бути пов'язана із розміром зерна та деяким статистичним відхиленням при проведенні дослідження.

Таблиця 4.1 - Міцність кераміки на основі бориду цирконію при кімнатній температурі та температурі випробування 1800°C

Склад, об.%	Розмір зерна $ZrB_2$ з урахуванням оболонки, мкм	Міцність на згин при T-23 °C, МПа	Міцність на згин при T-1800 °C, МПа
$ZrB_2$ -3% $Mo_2C$	–	361±51	123±19
$ZrB_2$ -5% $Mo_2C$	4,9±0,8	436±64	245±42
$ZrB_2$ -8% $Mo_2C$	–	432±71	255±32
$ZrB_2$ -2% WC	–	298±32	-
$ZrB_2$ -5% WC	6,1±1,1	452±56	580±23
$ZrB_2$ -7% WC	–	395±75	-
$ZrB_2$ -16% WC	–	357±68	-
$ZrB_2$ -15% $W_2B_5$	4,1±0,8	385±35	-
$ZrB_2$ -15% $WSi_2$	5,0±0,4	432±49	120±61
$ZrB_2$ -15% $MoSi_2$	4,2±0,3	477±51	139±43

Для визначення механізмів руйнування керамічних матеріалів в роботі вивчали поверхні зламів, рисунок 4.8. Поверхня зламу кераміки  $ZrB_2$ -5% $Mo_2C$ , свідчить про інтеркристалітний характер руйнування кераміки при кімнатній температурі.

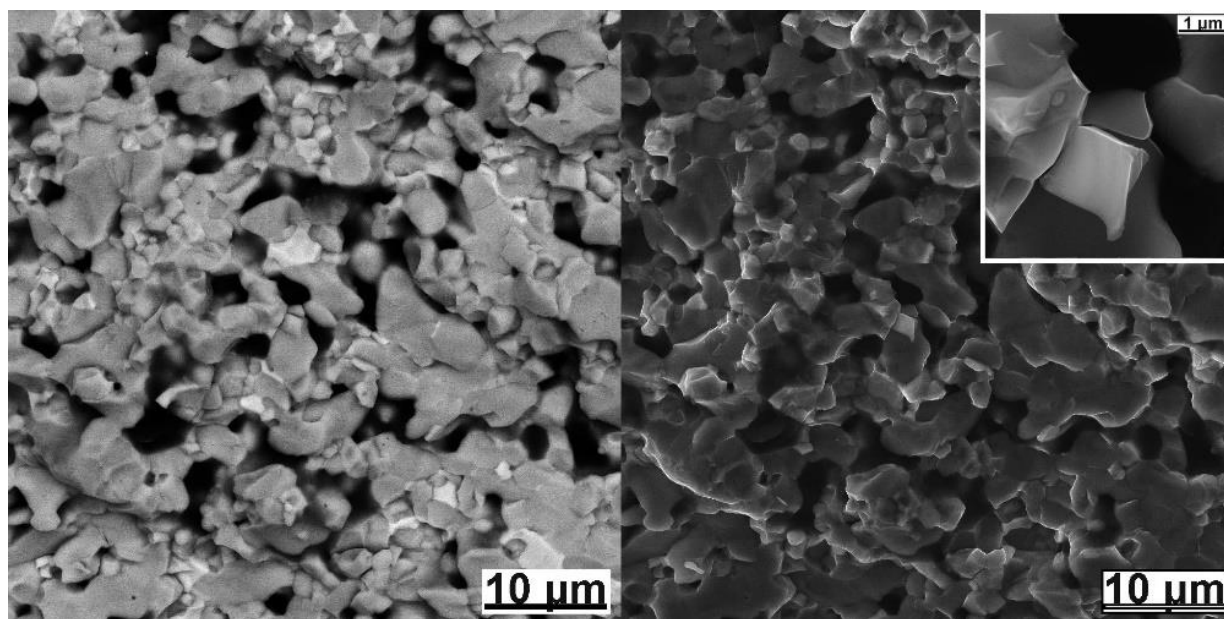


Рисунок 4.8 – Поверхня зламу кераміки  $ZrB_2-5\%Mo_2C$  при кімнатній температурі

При підвищенні температури до  $1800\text{ }^\circ\text{C}$  характер руйнування змінюється, що впливає на міцність кераміки. При використанні силіцидів, як активаторів спікання композиційної кераміки на основі  $ZrB_2$ , високотемпературна міцність композиційних матеріалів нижча, порівняно з використанням карбідів. Даний факт можна пояснити тим, що в процесі ГП кераміки в матеріалі відбувається відновлення оксидів за рахунок карбиду зі зменшенням вмісту і відповідно товщини на границях зерен аж до зникнення, що призводить до підвищення міцності. Особливу увагу звертає на себе добавка карбиду вольфраму, внаслідок хімічної взаємодії відбувається утворенням карбиду цирконію та бориду вольфраму, який при температурі  $1800\text{ }^\circ\text{C}$  має транскристалітний характер руйнування [99], що вказує на високу міцність границь між боридом цирконію і вольфрамом та призводить до підвищення високотемпературної міцності.

## 4.1 Визначення стійкості до окислення матеріалів на основі $ZrB_2$ в діапазоні 1400-1600°C на повітрі

### 4.1.1 Вплив швидкості нагріву.

Як відомо, на процес окиснення впливає багато факторів: щільності матеріалу, стан поверхні, фазовий склад, шорсткість та дефектність. Однак, майже всі матеріали, а особливо кераміка є чутливими до швидкості нагріву. Тому в роботі визначали залежність швидкості окиснення від швидкості нагріву матеріалу до відповідної температури окислення без подальшої ізотермічної витримки. Результати представлені на рисунку 4.9.

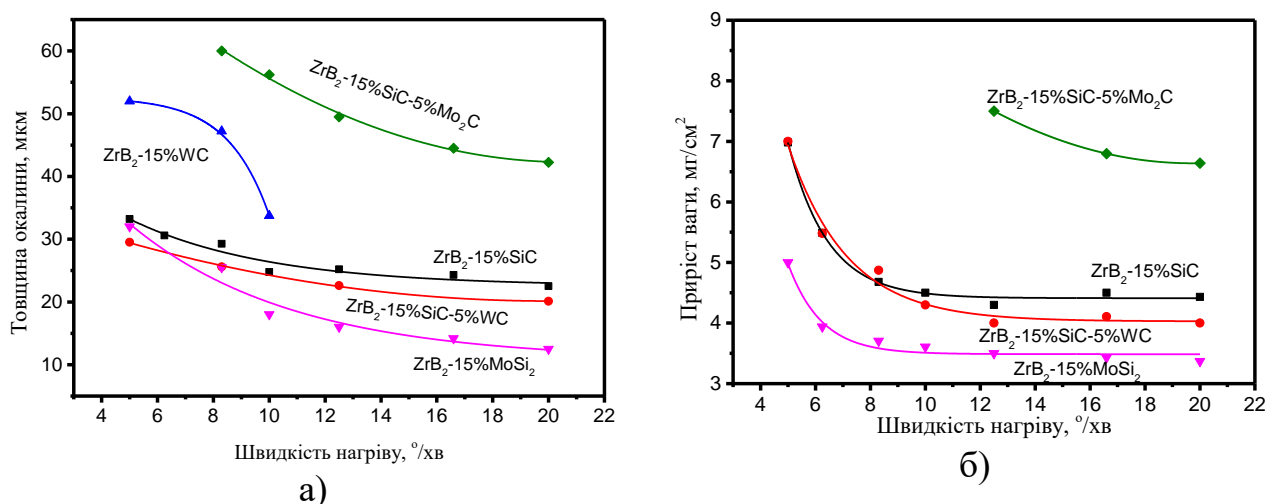


Рисунок 4.9 – Вплив швидкості нагріву на (а) приріст ваги та (б) товщину продуктів окиснення при температурі випробувань 1500°C

Виявлено, що починаючи зі деякої швидкості, 10 град/хв, приріст ваги як і товщина продуктів окалини майже не залежить від швидкості нагріву, рисунок 4.9. При тривалому нагріві (менше 10 град/хв) матеріал значний час перебуває при високих температурах окиснення до виходу на задану температуру, що призводить до збільшення товщини продуктів окиснення. Коли швидкість нагріву становить 10 град/хв або процес відбувається при ізотермічних умовах (матеріал безпосередньо завантажений у піч нагріву до відповідної температури) товщина продуктів окиснення відрізняється не більше чим на 10%, а продукти окиснення ідентичні.

Пояснення даного ефекту можливе, якщо розглянути процеси, які відбуваються під час окиснення матеріалу. На початковій стадії окиснення при температурі  $\sim 780$  °C відбувається окиснення саме бориду цирконію (всі інші сполуки окислюються при більш високих температурах) за реакцією:



Внаслідок чого першим в реакцію окиснення вступає борид цирконію, формуючи на поверхні рідкий  $\text{B}_2\text{O}_3$  шар та включення оксиду цирконію, який захищає кераміку на початкових етапах окиснення. При підвищенні температури до 1100 °C відбувається окиснення інших сполук наприклад силіциду молібдену який в свою чергу при взаємодії з оксидом бору утворюють боросилікатне скло. Таким чином, за рахунок того, що процес окиснення кераміки на основі бориду цирконію починається з окиснення самого бориду, швидкість нагріву починаючи з 10 град/хв не суттєво впливає на товщину та продукти високотемпературної корозії.

#### 4.1.2 Стійкість до окиснення в подвійних системах

Для встановлення оптимального вмісту активуючої добавки з точки зору стійкості до окиснення в роботі проведено окиснення композиційної кераміки на основі  $\text{ZrB}_2$  з добавками ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{W}_2\text{B}_5$ ) при температурі 1500°C з витримкою до 5 годин, рисунок 4.10. Показано, що низька стійкість до окиснення при вмісті добавки до 5 об.% спричинена відносно низькою щільністю матеріалу. При вмісті активуючої добавки  $>7$  об. % відбувається активне окиснення добавки з утворенням в окалинні пор та тріщин. Оптимальний вміст активуючої добавки становить 5 об.% за рахунок формування щільної окалини на поверхні матеріалу.

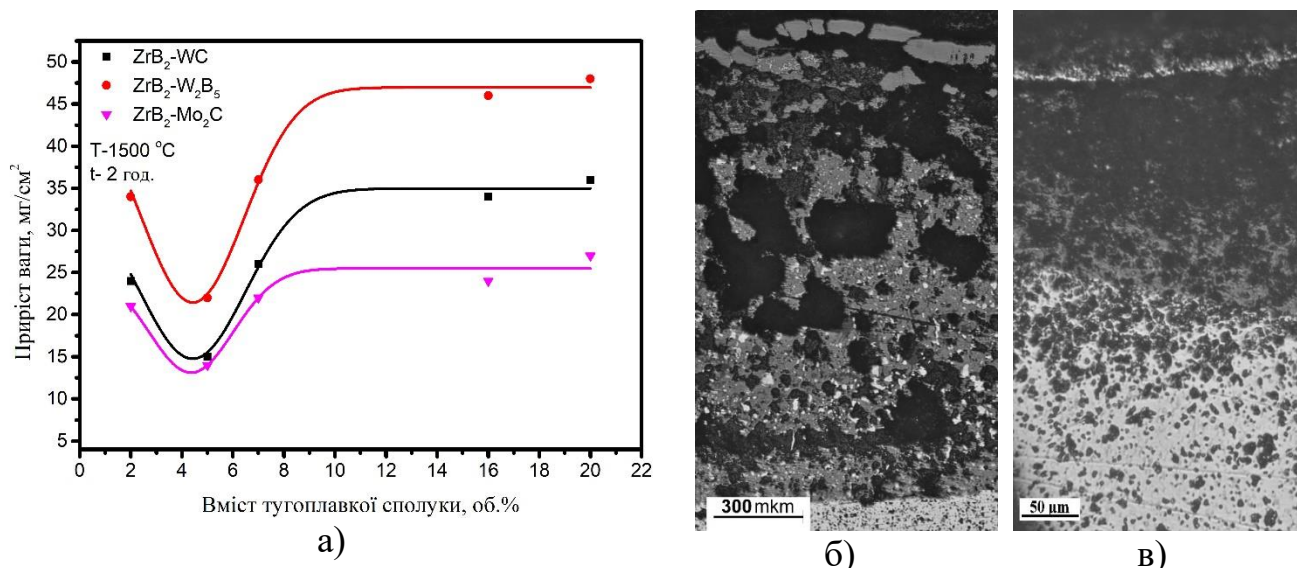


Рисунок 4.10 – Залежність приросту ваги від вмісту легуючої добавки для системи ZrB<sub>2</sub>-WC, ZrB<sub>2</sub>-W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> та ZrB<sub>2</sub>-Mo<sub>2</sub>C а) та поперечний перетин при складу ZrB<sub>2</sub>-20% W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> б) поперечний перетин при складу ZrB<sub>2</sub>-20% WC в)

Встановлено, що у випадку додавання карбіду вольфраму оптимальний вміст знаходиться в районі 5 об.%. Підвищення вмісту добавки призводить до утворення кратерів та відшарування, що спричинене природою окиснення молібдену та вольфраму. Так як у випадку окиснення сполук на основі вольфраму та молібдену відбувається збільшення розмірів матеріалу через утворення пористої окалини (для чистого вольфраму при окисленні можливе збільшення розмірів до 300 %)[100].

Залежність приросту ваги від часу при температурі 1500°C для подвійних композитів представлено на рисунку 4.11. Отримані результати показують, що максимальний робочий час матеріалів із боридними та карбідними добавками становить до 5 годин, так як хід кривих окиснення має лінійний характер, що свідчить про формування пористої окалини. Виключенням є силіцидні добавки, де спостерігається параболічна залежність росту плівки, тобто процес супроводжується утворенням щільної окалини на поверхні матеріалу.

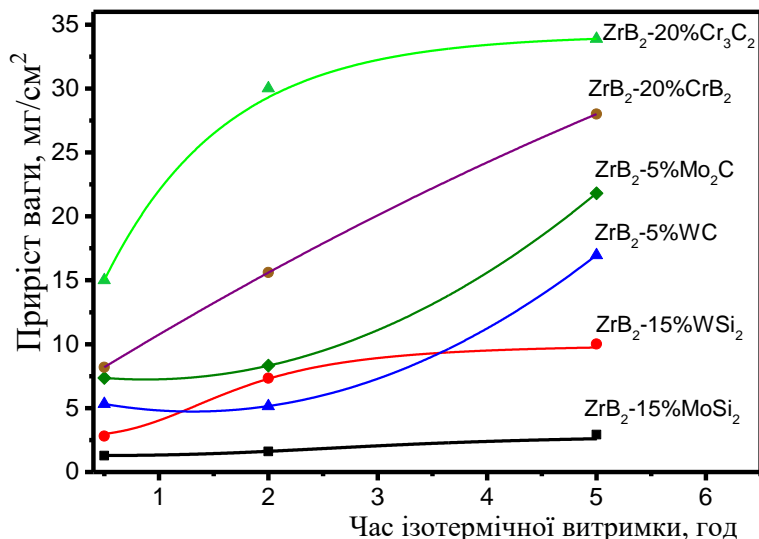


Рисунок 4.11 – Залежність приросту ваги від часу окиснення при температурі 1500°C для системи ZrB<sub>2</sub>-тугоплавка сполука

Отримані результати свідчать, що добавки карбідів та боридів до ZrB<sub>2</sub> дозволяють уповільнити процеси корозії кераміки при температурі 1500 °C. Суттєво підвищити стійкість до окиснення можливо завдяки введенню дисиліцидів вольфраму, а в особливості дисиліцидів молібдену.

Введення тугоплавких сполук на основі хрому негативно впливає на корозійну стійкість. Після проведення експерименту на окислення композиційних керамік ZrB<sub>2</sub>-CrB<sub>2</sub> та ZrB<sub>2</sub>-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> на стінках тиглів було виявлено шар окалини зеленого та червоного кольору, що вказує на інтенсивне утворення та випаровування оксидів хрому. Це відбувається за рахунок того що чистий хром та його сполуки при температурі від 1200 °C починають інтенсивно випаровуватись за рахунок високої пружності пару [100]–[102]. У випадку введення добавко тугоплавких сполук молібдену чи вольфраму така ситуація не спостерігається, хоча відповідно до літературних даних їх оксиди випаровуються при температурах 1000 °C та 1600 °C, відповідно, рисунок 4.12. Це можливо за рахунок того, що під час окислення відбувається формування інших фаз (MoB, WB, W та інших), що було показано нами під час термодинамічних розрахунків.

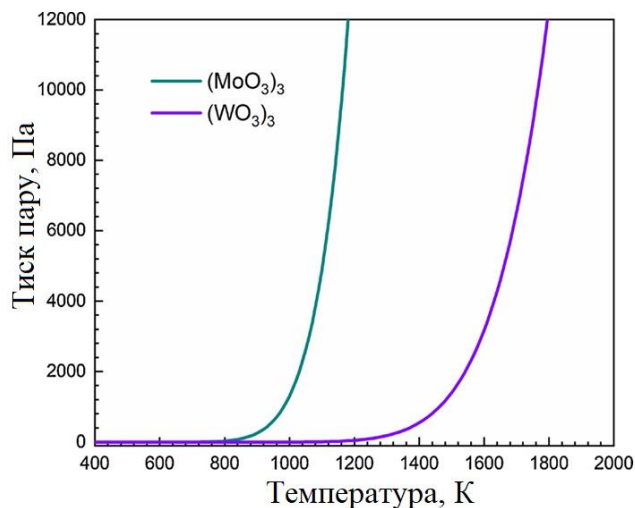


Рисунок 4.12 – Залежність тиску випаровування для оксиду молібдену та вольфраму [103]

Для більш детального аналізу продуктів окиснення вивчали поперечний перетин зразків окисленої кераміки для встановлення структур та шарів, рисунки 4.13-4.15.

Під час окиснення в системах *ZrB<sub>2</sub>-MeC* спостерігається утворення трьох шарової структури, яка складається: із верхнього шару на основі  $\text{V}_2\text{O}_3$ , середнього шару на основі оксиду цирконію та пористого шару на його основі. В окалині присутні включення білої фази, яка відповідно МРСА та з урахуванням діаграми стабільності, рис.4.13, відповідає фазі  $\text{MoV}/\text{MoO}_3$  у випадку додавання  $\text{Mo}_2\text{C}$  та  $\text{W}$  і  $\text{WO}_3$  у випадку додавання  $\text{WC}$ . Особливу увагу привертає більш щільний окислений шар при додаванні тугоплавких сполук на основі молібдену чим вольфраму, рисунок 4.13 б, що імовірно пов'язано меншою температурою рідкофазного спікання у системі  $\text{ZrO}_2\text{-MoO}_3$  ( $T_e = 785$  °C [104]) порівняно з  $\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$  ( $T_e = 1230$  °C [73]).



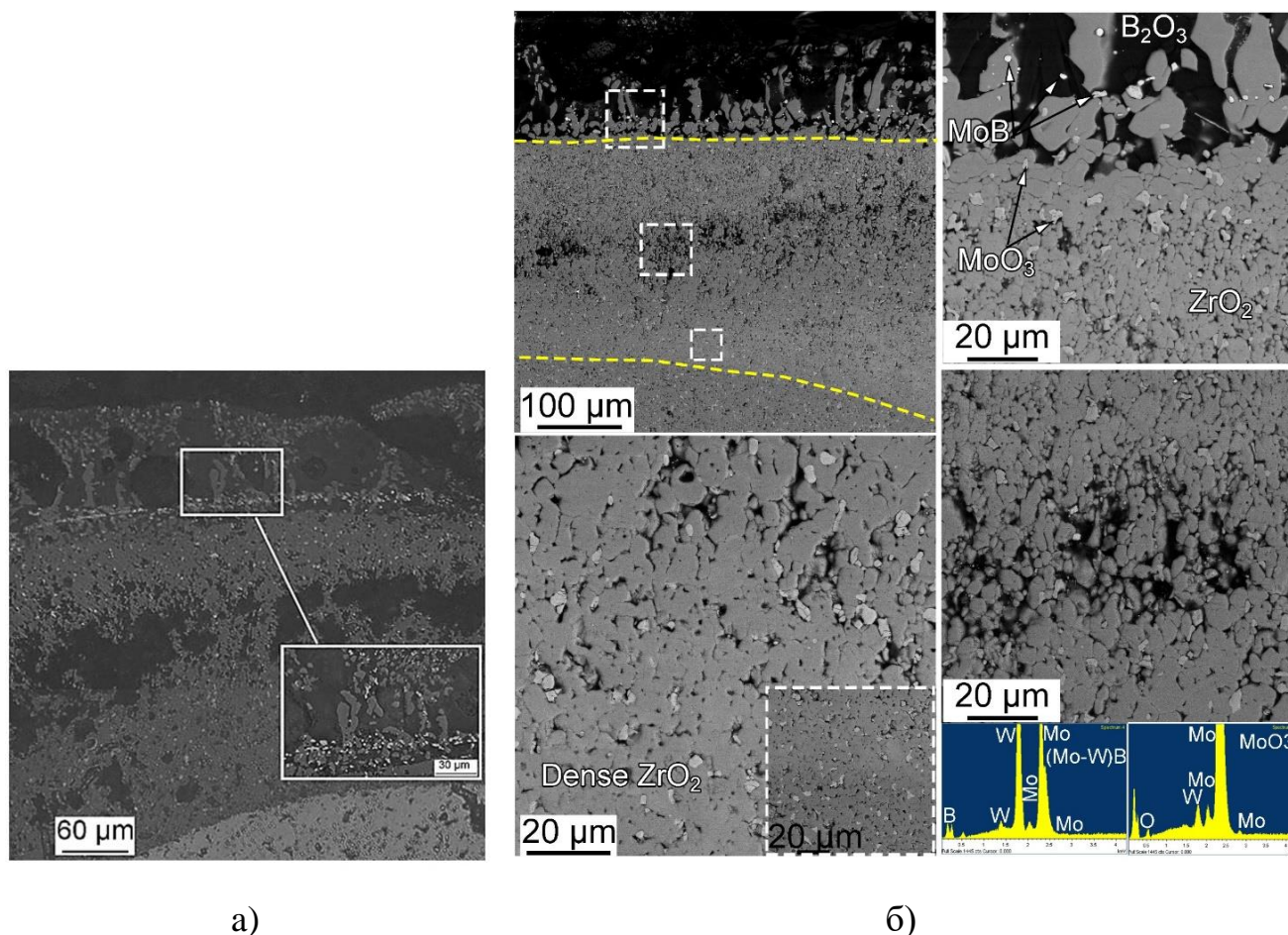
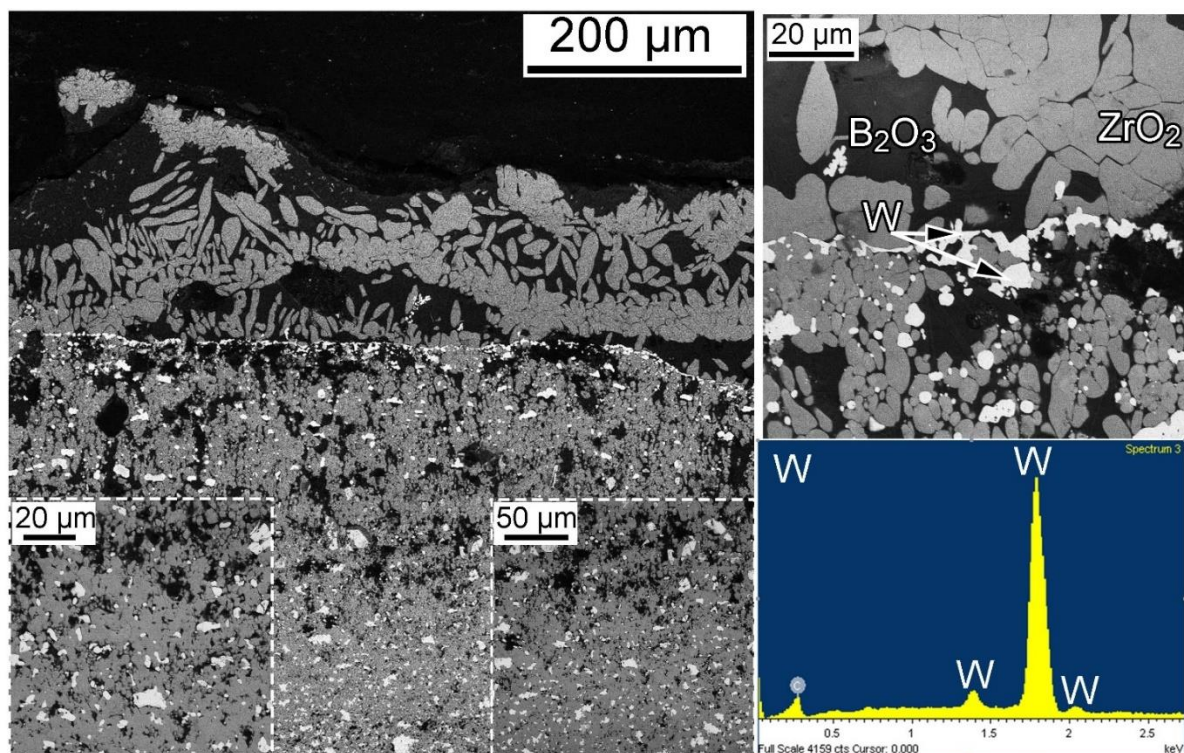


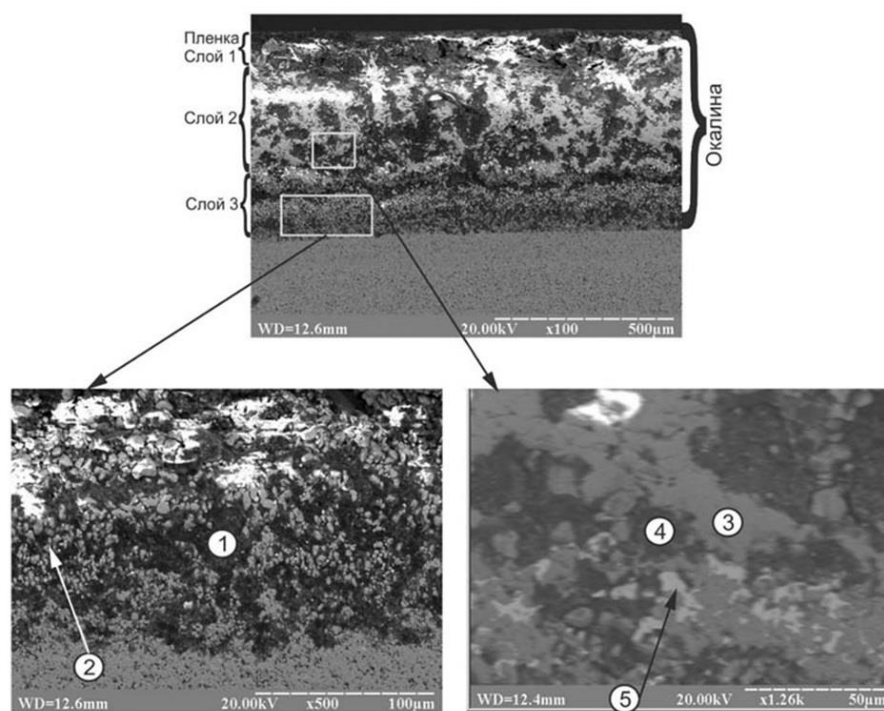
Рисунок 4.13 – Поперечний перетин окисленої кераміки при температурі  $1500^{\circ}C$  з часом витримки 5 годин складу (а)  $ZrB_2-5\%WC$  і (б)  $ZrB_2-5\%MoO_3$

У системах  $ZrB_2-MeB_2$  процес окиснення дещо відрізняється. Товщина оксидного шару на основі борного ангідриду збільшилася на декілька порядків і становить  $\sim 50-100$  мкм. Причина даного ефекту пов'язана зі збільшенням кількості бору, який прореагував із киснем, що призвело до збільшення товщини шару на основі  $B_2O_3$ , рис. 4.14 а. Велика кількість  $B_2O_3$  переводить систему в спікання за участю рідкої фази. Це в свою чергу підтверджується поперечним перетином окисленої кераміки, де зерна оксиду цирконію розташовані в напрямку температурного і концентраційного градієнту і мають витягнуту форму, рисунок 4.14 а.





a)



б)

Рисунок 4.14 – Поперечний перетин окисленої кераміки при температурі 1500°C з часом витримки 5 годин складу (а)  $ZrB_2-20\%W_2B_5$  і (б)  $ZrB_2-20\%CrB_2$ : 1,4)  $SiO_2$  2,3)  $ZrO_2$  5)  $Cr_2O_3$

Процес такого «росту» відбувається з умовної границі розподілу, вище якої не присутня світла фаза, рис.4.14. Відповідно до МРСА, білою фазою є вольфрам, утворення якого є термодинамічно вигідний процесом при даних умовах, про що також повідомлялось в роботі [105] та підтверджується термодинамічними розрахунками. Даний факт є ще одним аргументом того, що процес витягування зерен оксиду цирконію відбувався у режимі тільки рідкофазного спікання. Схожа ситуація спостерігається і у випадку додавання тугоплавких сполук на основі хрому, характерною відмінністю являється те, що верхній шар є пористим через випаровування хрому з поверхні матеріалу, рис 4.14.

Як було зазначено вище, найкращою корозійною стійкістю володіють матеріали системи  $ZrB_2-MeSi_2$ . Для детального аналізу було виконано поперечний перетин окисленої кераміки, який представлено на рисунку 4.15.

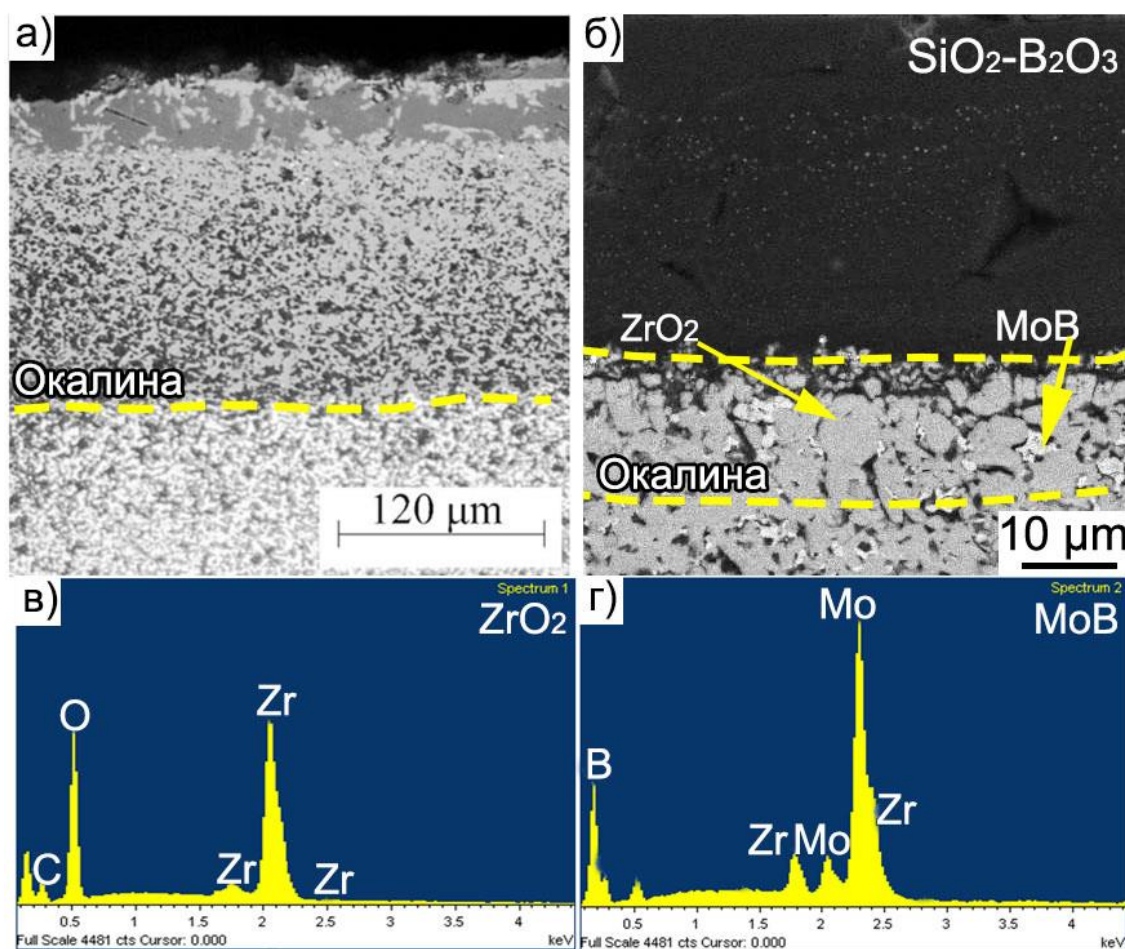


Рисунок 4.15 – Поперечний перетин окисленої кераміки при температурі 1500°C з часом витримки 5 годин складу (а)  $ZrB_2-15\% WSi_2$  і (б)  $ZrB_2-15\% MoSi_2$  з відповідними спектрами: в)  $ZrO_2$  г)  $MoB$

Додавання силіцидів, в особливості дисиліциду молібдену дозволяє сформувати на поверхні матеріалу, стійке до окиснення, боросилікатне скло, яке протидіє проникненню кисню всередину матеріалу. Встановлено, що додавання молібдену дозволяє підвищити високотемпературну стійкість скла. Такого ж ефекту можна досягти при додаванні вольфраму. Слід звернути увагу що в літературі неоднозначно викладені дані по впливу цих елементів на в'язкість самого скла ( $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ). Зокрема стверджується, що при додаванні кислотних сполук  $\text{WO}_3$  і  $\text{MoO}_3$  зменшується в'язкість за рахунок руйнування мостів, з яких складається борний ангідрид [106]. Незважаючи на це в'язкість боросилікатного склад вже при температурі  $1400^\circ\text{C}$  не залежить від вмісту борного ангідриду і знаходиться на низькому рівні, що дозволяє йому повністю вкрити поверхню матеріалу. Однак присутність тугоплавких W і Mo дозволяє підвищити його стабільність.

Особливістю окиснення матеріалів  $\text{ZrB}_2\text{-MeSi}_2$  є те, що процес відбувається не стадійно як у випадку окиснення чистого  $\text{MeSi}_2$ , а за реакціями:



Присутній борний ангідрид змінює процес окиснення, який відбувається за наступними реакціями:



Утворення сполук на основі бориду молібдену підтверджуються МРСА, а також методом рентгенофазового аналізу, рисунок 4.16.

Тетрагональний оксид цирконію присутній лише у матеріалі з карбідними добавками, так як атмосфера  $\text{CO}(\text{g})$  стабілізує дану фазу [100].



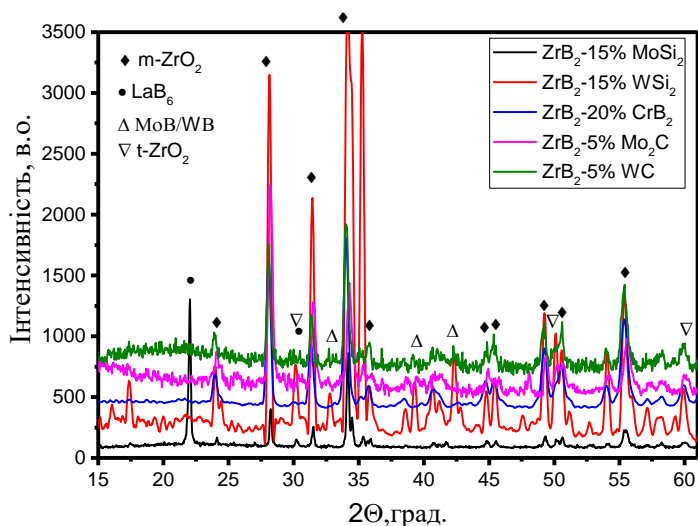


Рисунок 4.16 – РФА окисленої кераміки при температурі 1500°C з часом витримки 5 годин складу  $ZrB_2$ -тугоплака сполука

Утворене на поверхні боросилікатне скло суттєво підвищує стійкість до високотемпературного окислення. Так кераміка на основі  $ZrB_2$  з силіцидними добавками ( $WSi_2$ ,  $MoSi_2$ ) окислена при температурі 1500 з витримкою 50 годин має щільну окалину без пор та тріщин з гарною адгезією, рисунок 4.18. Тому саме силіцидні добавки значно покращують стійкість до окислення кераміки на основі  $ZrB_2$  в порівнянні із іншими добавками

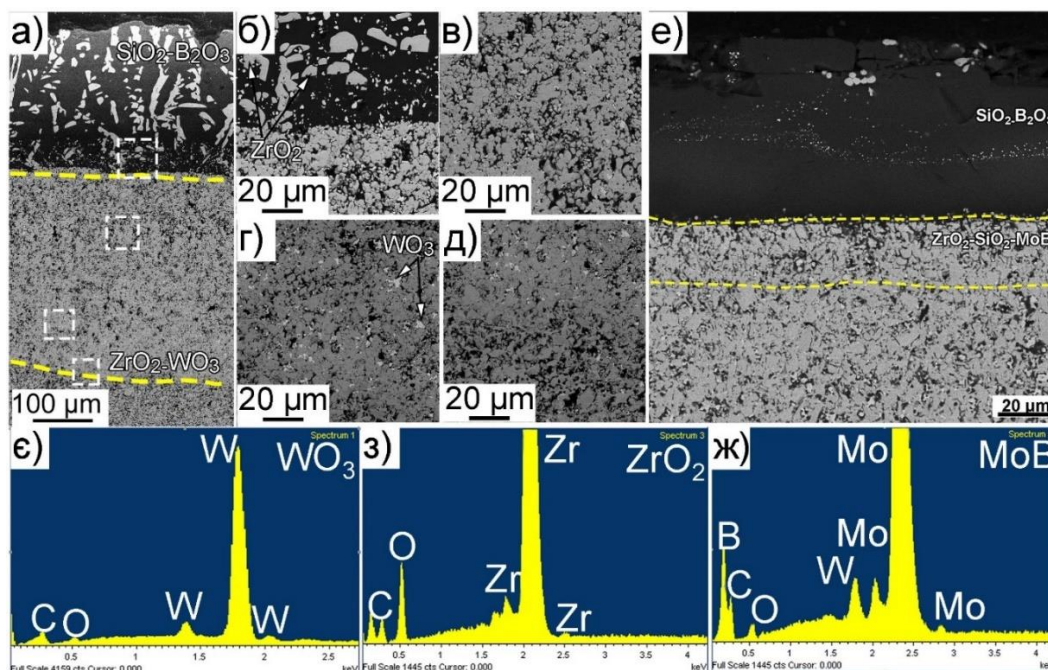


Рисунок 4.18 – Поперечний перетин окисленої кераміки при температурі 1500°C з часом витримки 50 годин складу (а-д)  $ZrB_2$ -15%  $WSi_2$  і (е)  $ZrB_2$ -15%  $MoSi_2$  з відповідними спектрами: ε)  $WO_3$  з)  $ZrO_2$  ж)  $MoB$

Майже всі добавки до бориду цирконію утворюють трьох шарову структуру, яка складається із верхнього шару  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ , середнього шару з  $\text{ZrO}_2\text{-MoB/WB-SiO}_2$  та нижнього шару, який збіднений бором чи бором та кремнієм, рисунок 4.17.

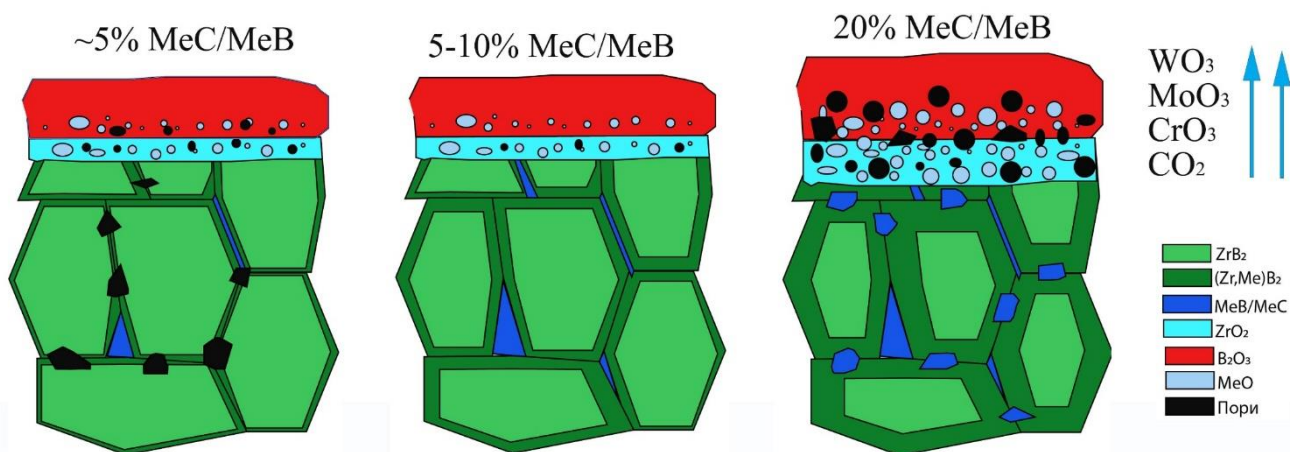


Рисунок 4.17 – Схематичне зображення утворення окалини під час окиснення при температурі 1500 °C і витримці 5 годин

Отже, стійкість високотемпературного окиснення в бінарних системах ( $\text{ZrB}_2$ -тугоплавка сполука) визначається: а) кількістю тугоплавкої сполуки, де її низький вміст (<5 об.%) не дозволяє повністю ущільнити матеріал, а високий вміст (> 7 об.%) призводить до сильного окиснення добавки і зменшення стійкості до окиснення за рахунок формування пор та тріщин в окалині. б) видом тугоплавкої сполуки, де стійкість до окиснення зростає в ряду від карбідів до силіцидів. Найвищу стійкість до окиснення мають матеріали з силіцидними добавками, особливо з добавкою силіциду молібдену, яка забезпечує роботу матеріалу при температурі 1500 °C більше десятка годин, за рахунок формування стійкої окалини на поверхні матеріалу, яка захищає від проникнення кисню в середину. Основними продуктами окиснення композиційної кераміки на основі  $\text{ZrB}_2$  є утворення 3-шарової структури яка складається з: I-шару  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ , II-шару  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-MoB}$ , III-шару матеріалу збідненого бором чи бором та кремнієм.

#### 4.1.5 Властивості системи $ZrB_2$ - $MoSi_2$ - $WC$

Як було показано вище для ГП матеріалів, найвищу стійкість до високотемпературного окиснення мають композити системи  $ZrB_2$ - $MoSi_2$ . З іншого боку, найвищу високотемпературну міцність мають матеріали системи  $ZrB_2$ - $WC$ . Тому для забезпечення одночасно високої міцності та стійкості до окиснення, що є метою даного дослідження, доцільно розглянути властивості системи  $ZrB_2$ - $MoSi_2$ - $WC$ . При виконанні дисертаційної роботи методом ГП отримували композиційну кераміку на основі  $ZrB_2$  з добавками дисиліциду молібдену (7,5-15 %) та карбіду вольфраму (5 %).

Аналіз мікроструктури композиційної кераміки системи  $ZrB_2$ -15% $MoSi_2$ -5% $WC$ , показує, що в процесі гарячого пресування відбувається взаємодія між компонентами з утворенням твердого розчину  $(Zr,Mo,W)B_2$  на границі зерен дибориду цирконію, фаз  $(Mo,W)B$  та  $SiC$ , рисунок 4.19 а.

Крім того в композиті виявлено включення оксиду кремнію та оксиду цирконію, рисунок 4,19. Такіж включення були виявленні нами в композиті  $ZrB_2$ -15% $MoSi_2$ , рисунок 4.4 а. Тобто, введення карбіду вольфраму в кількості 5 об. % не дозволило повністю очистити матеріал від кисневмісних домішок.

Утворенні фази відповідно впливають на високотемпературну міцність композиту, рисунок 4. 20 б. Як видно із отриманих результатів, значення високотемпературної міцності для систем  $ZrB_2$ - $MoSi_2$ - $WC$  є нижчими, в порівнянні з  $ZrB_2$ -15% $MoSi_2$  чи  $ZrB_2$ -5% $WC$ , що пов'язано із декількома факторами. По перше, в композиційній кераміці присутні оксидні фази ( $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ), які є причиною знеміцнення при підвищеній температурі [107]. По друге, в процесі ГП відбувається утворення більш товстих оболонок  $(Zr,Mo,W)B_2$ , які, як відомо, призводять до пластичної деформації на границях зерен [57].

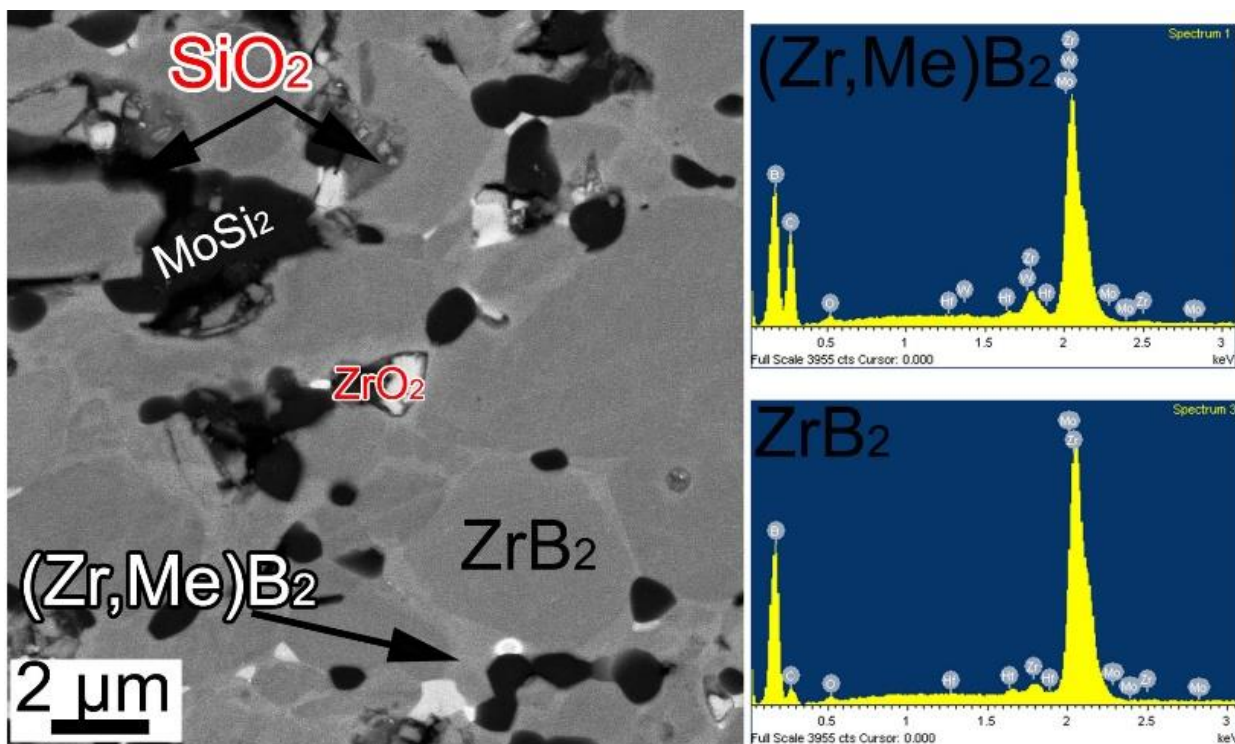


Рисунок 4.19 – Структура композиту  $ZrB_2$ -15% $MoSi_2$ -5% $WC$

Розглядаючи стійкість до високотемпературного окиснення можна відзначити, що додавання карбіду вольфраму до дисиліциду молібдену призводить до погіршення корозійної стійкості, рисунок 4.20 а. Поперечному перетині окисленого матеріалу показано, що в результаті окиснення відбувається утворення неоднорідної окалини на поверхні матеріалу і як наслідок підвищення дифузії кисню в середину кераміки, рисунок 4.20 в.

Причиною утворення в окаліні тріщин та пор пов'язано із механізмом окиснення. В процесі окиснення матеріалів, які містять карбіди чи бориди молібдену і вольфраму, відбувається утворення оксидів  $MoO_3$  та  $WO_3$ , які утворюють евтектики між собою, при температурах  $\sim 500$  °C. Вже при температурі 1500 °C відбувається інтенсивне випаровування оксидів, що призводить до утворення пустот і порожнин в окаліні.



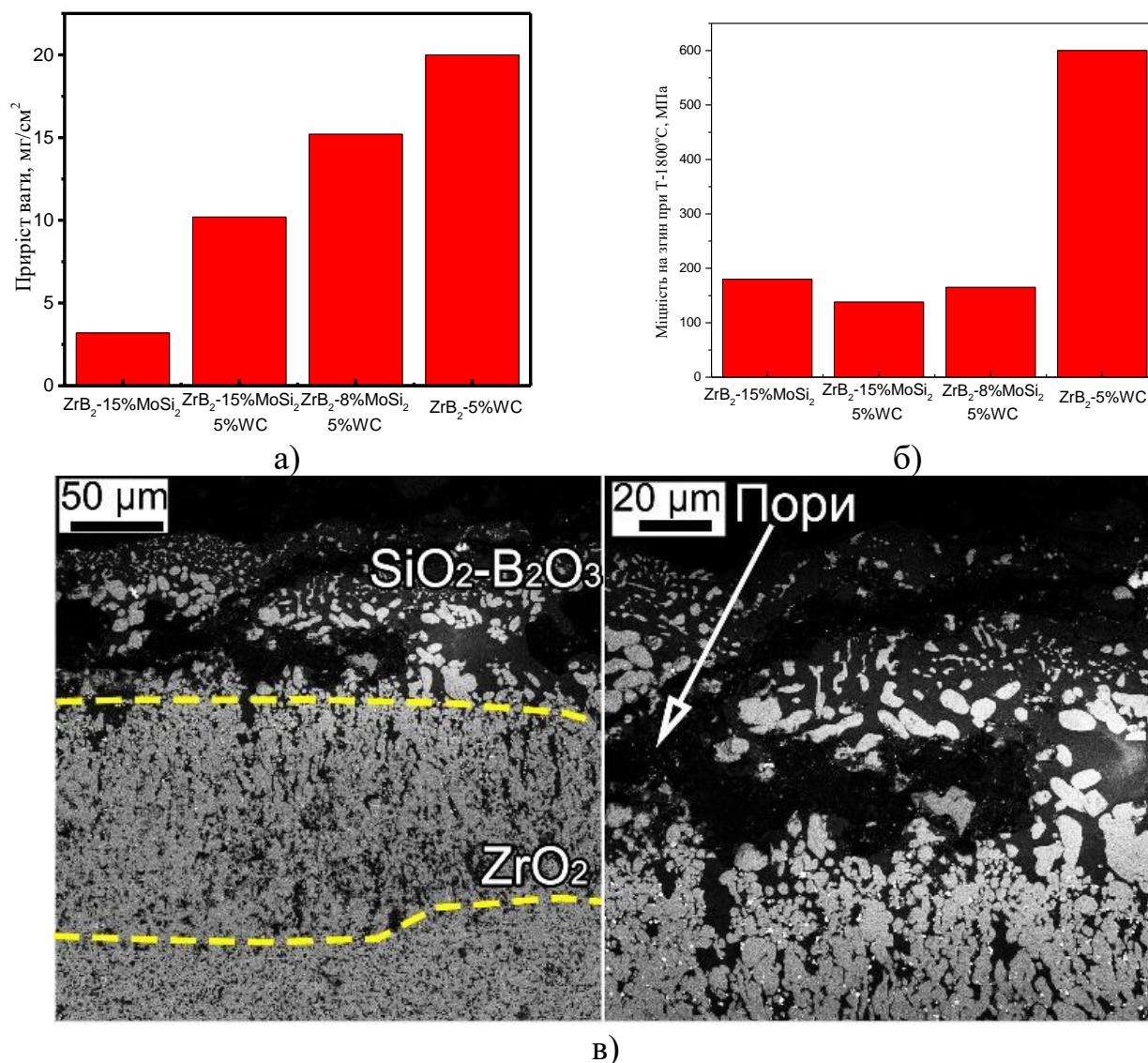


Рисунок 4.20 – Залежність приросту ваги в системі ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>WC (а) та міцність на згин при температурі 1800 °С в системі ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>-WC (б), поперечний перетин окисненої кераміки ZrB<sub>2</sub>-15%MoSi<sub>2</sub>-5%WC при температурі 1600°С з витримкою 2 години (в)

Таким чином, забезпечити максимальну стійкість до високотемпературного окиснення та високу жароміцність шляхом введення MoSi<sub>2</sub> та WC до ZrB<sub>2</sub>, не є можливим оскільки в структурі композиційної кераміки не відбувається повного відновлення оксидів (ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>). Крім того при окисненні композиційної кераміки утворюються легкоплавкі летучі евтектики між оксидами молібдену та вольфраму, що не дозволяє отримати щільну окалину на поверхні матеріалу.



## 4.2 Узагальнення для композитів на основі $ZrB_2$ -тугоплавка сполука

Враховуючи отримані результати по системах  $ZrB_2$ -тугоплавка сполука можна зробити наступні узагальнення, таблиця 4.2. Додавання карбідних складових до дибориду цирконію значно підвищує міцність кераміки при температурі 1800 °C за рахунок очищення матеріалу від легкоплавких оксидних домішок. Однак додавання карбідів (WC,  $Mo_2C$ ) не дозволяє забезпечити високу стійкість до окислення. З іншого боку силіциди володіючи найвищою стійкістю до окиснення мають найнижчу високотемпературну міцність через наявність оксидних фаз на границях зерен.

Таблиця 4.2 – Узагальнення властивостей кераміки на основі  $ZrB_2$ -тугоплавка сполука

Склад	Режими гарячого пресування			Теоретична щільність, %	Міцність на згин RT °C, МПа	Міцність на згин 1800 °C, МПа	Приріст ваги T-1500 витримка 5 год., мг/см <sup>2</sup>
	T, °C	P, МПа	t, хв				
$ZrB_2$ -5% $Mo_2C$	1850	32	10	99	436±64	245±42	18±3
$ZrB_2$ -5% WC	2100	35	15	99	452±56	580±23	20±1
$ZrB_2$ -15% WSi <sub>2</sub>	1880	32	10	99	432±71	120±61	7,5±0.5
$ZrB_2$ -15% MoSi <sub>2</sub>	1850	32	10	99	477±51	139±43	4±0.4
$ZrB_2$ -15% MoSi <sub>2</sub> -5% WC	1850	32	10	99	425±62	138±23	11,2±2
$ZrB_2$ -7,5% MoSi <sub>2</sub> -5% WC	1850	32	10	99	434±54	165±39	15,2±2.5
$ZrB_2$ -15% SiC	1950	32	15	99	435±80	200±30	6,5±1

Поєднання найбільш перспективного карбіду (WC) з точки зору високотемпературної міцності та силіциду ( $MoSi_2$ ) з точки зору найвищої стійкості до окислення не дає бажаного результату. Це відбувається завдяки тому, що при введенні оптимального вмісту для високотемпературної стійкості до окислення в структурі спостерігаються залишкові домішки оксидів, що знижують міцність. При оптимальному вмісті добавок, які забезпечують високотемпературну стійкість до окислення відбувається падіння міцності. Тому для розробки жароміцних та жаростійких композитів на основі дибориду цирконію слід переходити до систем  $ZrB_2$ -SiC з карбідними добавками. Так як добавка SiC повинна забезпечити

високотемпературну стійкість до окислення, а добавка карбідів високотемпературну міцність.

### 4.3 Висновки до розділу

1. В даному розділі показано, що додавання тугоплавких боридів, карбідів та силіцидів активує процес ГП на основі бориду цирконію. Найбільшу активаційну здатність мають сполуки на основі хрому, внаслідок того, що процес відбувається в присутності рідкої фази. При взаємодії карбідів з боридом цирконію відбувається взаємодія з утворенням нових високотемпературних фаз, таких як MoB/WB та твердих розчинів на основі ZrC. Останній утворився в результаті взаємодії оксиду цирконію, який знаходиться на поверхні матеріалу із карбідом, який вводився в шихту, що також було підтверджено термодинамічними розрахунками.

2. При додаванні силіцидів процес ГП композиційної кераміки дещо змінюється. В системі присутній борид доданого силіциду, який утворився в результаті взаємодії із борним ангідридом на поверхні матеріалу та із самим боридом цирконію. Введення добавок боридів призводить до утворення неперервного ряду твердих розчинів із більш вираженою структурою ядро-оболонка та з включеннями більш термодинамічно стійких боридів.

3. Сполуки хрому маючи найвищу активаційну здатність, володіють найнижчою високотемпературною міцністю при температурі випробувань 1800°C. Найвища міцність матеріалів досягається при додаванні карбідів в особливості карбиду вольфраму. Таке підвищення міцності пов'язане із двома факторами: утворенням бориду вольфраму, який як відомо, має ступінчатий характер руйнування при температурі вище 1500°C. З іншого боку, при додаванні карбиду вольфраму зменшується кількість оксидів на границі, що підвищує міцність.

4. Показано, що додавання тугоплавких WC, W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>, Mo<sub>2</sub>C, CrB<sub>2</sub> до бориду цирконію дозволяє підвищити високотемпературну стійкість до окиснення при температурі 1500°C. Однак максимальна робоча температура становить 1500°C з витримкою до 5 годин, подальше підвищення температури призведе до зменшення

часу витримки і до руйнування. Одними із ефективних добавок, які значно підвищують корозійну стійкість є  $\text{MoSi}_2$  і  $\text{WSi}_2$  за рахунок утворення на поверхні матеріалу стійкого боросилікатного скла, однак додавання силіцидів негативно впливає на високотемпературну міцність в порівнянні із карбідами.

5. Одночасне додавання до дибориду цирконію  $\text{MoSi}_2$  та  $\text{WC}$  не призводить до максимізації стійкості до високотемпературного окиснення та жароміцності за рахунок того, що в структурі не відбувається повного відновлення оксидів ( $\text{ZrO}_2, \text{SiO}_2$ ), одночасно в результаті окиснення відбувається утворення легкоплавкої летучої евтектики між оксидами молібдену та вольфраму, що не дозволяє отримати щільну окалину на поверхні матеріалу.

## 5 СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЇ НА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНОЇ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ $ZrB_2$ -SiC

### 5.1 Структурування в потрійній системі $ZrB_2$ -SiC- тугоплавка сполука

Процес формування структури композитів  $ZrB_2$ -SiC-МеС, де Ме виступає:  $Mo_2C$ , WC, HfC, TaC, суттєво не відрізняється від процесу структурування в системах  $ZrB_2$ -МеС ( $Cr_3C_2$ ,  $Mo_2C$ , WC), оскільки не відбувається взаємодії карбиду кремнію із боридом цирконію чи з карбідами. На рисунку 5.1 наведено структури отриманих композитів, детальний аналіз мікроструктури з відповідними спектрами представлений на рисунку 5.2.

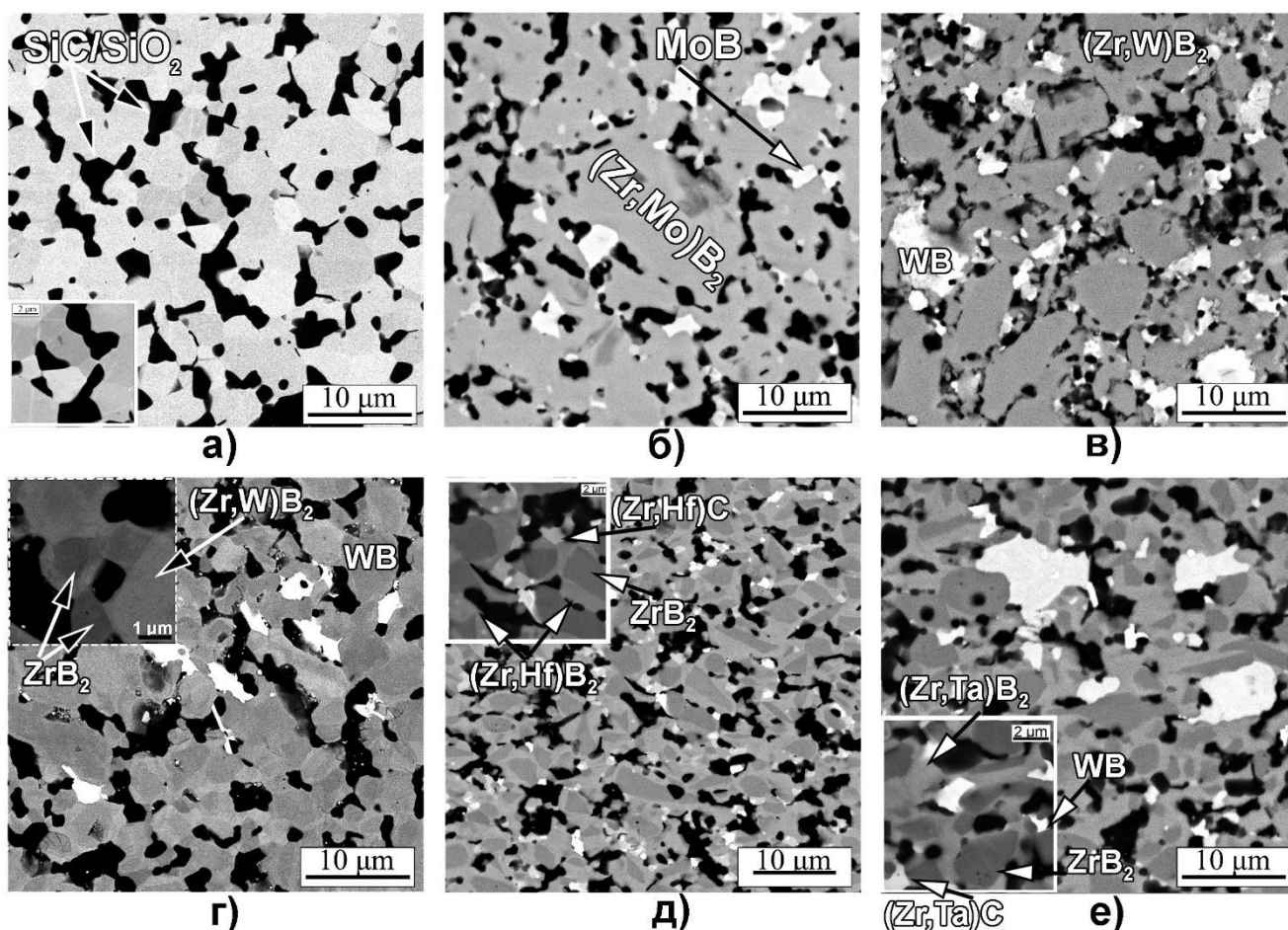


Рисунок 5.1 – Структури отриманої кераміки а)  $ZrB_2$ -15%SiC б)  $ZrB_2$ -15%SiC-5% $Mo_2C$  в)  $ZrB_2$ -15%SiC-5%WC г)  $ZrB_2$ -15%SiC-5% $W_2B_5$  д)  $ZrB_2$ -15%SiC-5%HfC е)  $ZrB_2$ -15%SiC-5%TaC

Відповідно до структур, кількість основної фази ( $ZrB_2$ ) становить 70 об.%, кількість карбіду кремнію (чорна фаза) - 15 - 17 об.% з середнім розміром зерен від 2,3 до 3,8 мкм. Найменший розмір зерен (~3 мкм) спостерігається у випадку додавання  $Mo_2C$  до  $ZrB_2$ -SiC, що пов'язане із найнижчими температурами ГП (1850 °C).

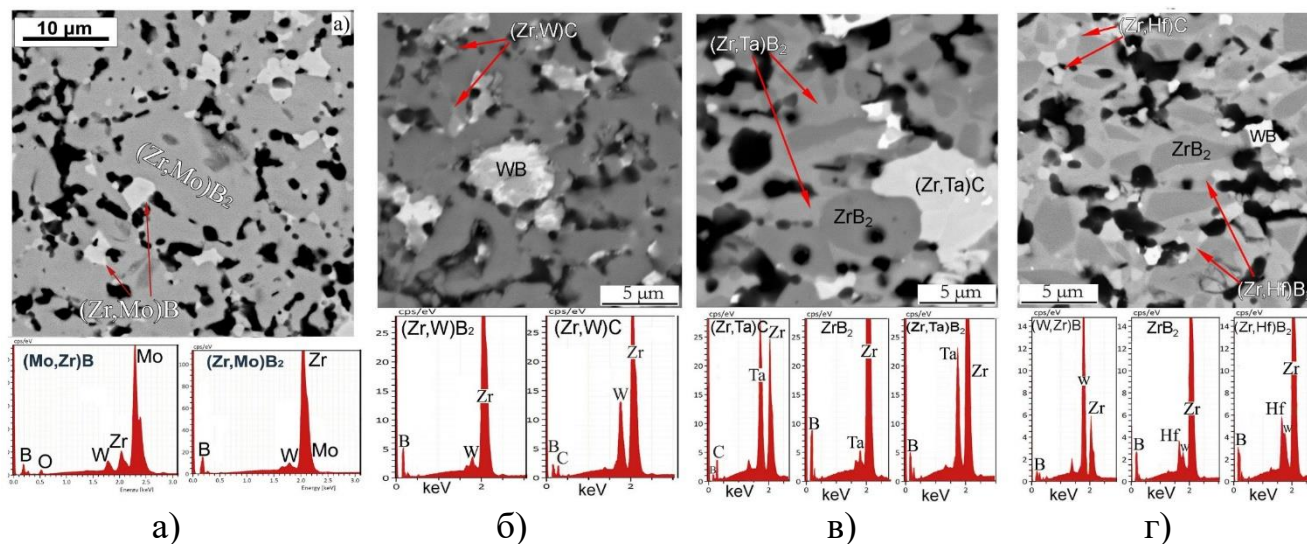


Рисунок 5.2 – Мікроструктура отриманої кераміки а)  $ZrB_2$ -15%SiC-5% $Mo_2C$  б)  $ZrB_2$ -15%SiC-5%WC в)  $ZrB_2$ -15%SiC-5%HfC г)  $ZrB_2$ -15%SiC-5%TaC

Як відомо, більшість металоїдних тугоплавких сполук утворює тверді розчини із боридом цирконію формуючи структуру ядро-оболонка [9], [17], [57]. За даними МРСА композити на основі  $ZrB_2$  з добавками  $Mo_2C$ , WC, HfC, TaC,  $W_2B_5$  в процесі гарячого пресування формують структуру ядро-оболонка, де ядром виступає чистий диборид цирконію, а оболонка твердий розчин на основі  $ZrB_2$  (рисунок 5.1, 5.2). Кількість твердого розчину зростає від танталу (18 об.%) до гафнію (29,8 об.%), що пояснюється більшою спорідненістю гафнію до цирконію в порівнянні із танталом та вольфрамом. Методом РФА, відповідно до правила Вегарда, також виявлено утворення твердих розчинів, рисунок 3б.

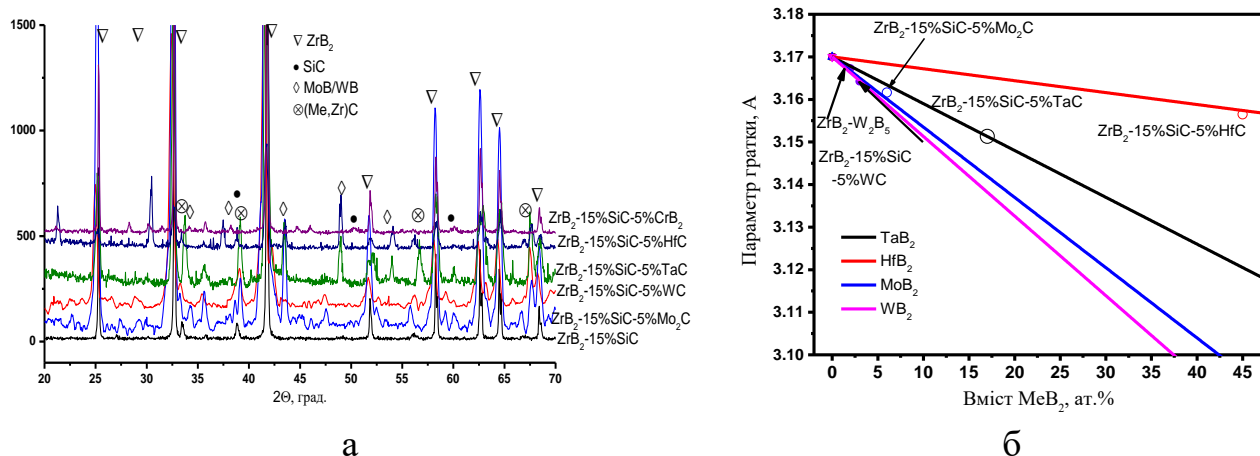


Рисунок 5.3 – РФА отриманої кераміки (а) та використання правила Вегарда для визначення розчинності в ZrB<sub>2</sub> (б)

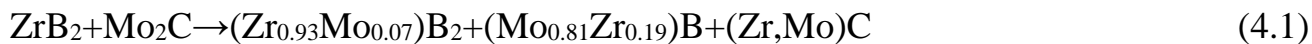
Розмір ядер ZrB<sub>2</sub>, варіюється від 5,7 до 7,8 мкм в залежності від композиту та мають витягнута форма зерен імовірно із кристалічною структурою самого бориду, так як розчинення гексагональних ґраток відбувається з утворенням голкоподібних витягнутих структур [91].

За рахунок того, що шихта розмелювалася з використанням розмельних шарів із WC-Co в композиційній кераміці присутні включення бориду вольфраму, які виникли в результаті реакції взаємодії описаній в роботі [19], середній розмір включень не перевищує 2 мкм, а їх кількість становить до 3 об. %. Дана фаза рівномірно розподілена по всьому об'єму керамічного матеріалу. WB має найвищий модуль пружності в даних композитах і середній КТР, схожий до КТР матриці бориду цирконію. Тому наявність WB в області границь зерен призведе до ускладнення руху тріщин по зернограничних прошарках.

Особливу увагу слід приділити тому, що в матеріалі не залишається карбиду (Mo<sub>2</sub>C, WC, TaC, HfC), який був введений безпосередньо у шихту. Під час гарячого пресування за рахунок взаємодії карбиду із оксидами на поверхні, в першу чергу із оксидом цирконію, відбувається утворення карбиду цирконію так як дана фаза є найбільш термодинамічно вигідною [19], [108]; інші метали можуть розчинитися в даній фазі, що підтверджується даними МРСА, рисунок 5.2.

В роботі [109] повідомлялось про утворення силіцидів танталу при введенні добавки карбіду танталу до  $ZrB_2-SiC$ . Однак, в нашій роботі так і в роботі [110] дану фазу не було ідентифіковано, що пов'язане із технологією отримання.

Реакцію взаємодії карбідних добавок з диборидом цирконію можна описати наступним чином:



Слід відмітити що в композитах  $ZrB_2-15\%SiC-5\%HfC$  та  $ZrB_2-15\%SiC-5\%TaC$  окрім структур ядро-оболонка спостерігаються евтектичні структури, рисунок 5.4, рисунок 5.5.

Евтектичні структури у випадку  $ZrB_2-15\%SiC-5\%TaC$  становлять 10 об. % для поля розміром 50 на 50 мкм, а при полі 150 на 150 мкм - 5 об.%. Евтектичні структури представляють собою конгломерат із матричної фази на основі карбіду цирконію та білих симметричних включень на основі бориду вольфраму, рис.5.4 б,в. Включення WB мають вигляд продовгуваті стержнів довжиною 10 мкм і товщиною до 1 мкм, які пронизують матрицю  $ZrC$ , що можна побачити на зламі композиційної кераміки, рис 5.4 г. Дане розташування кристалів вказує на те, що процес руйнування відбувався по тілу зерна карбіду цирконію, а продовгуваті білі кристали розташовані хаотично.



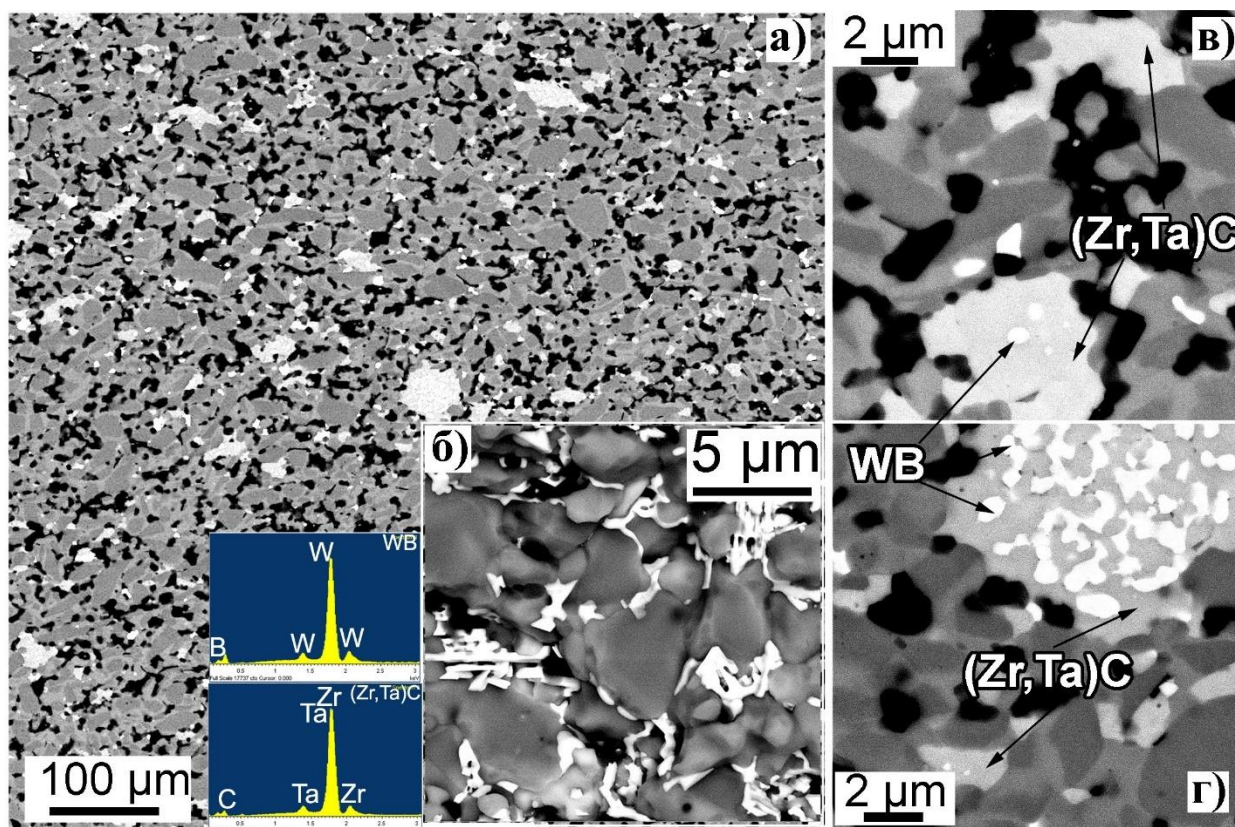


Рисунок 5.4 – Поперечний перетин кераміки  $ZrB_2$ -15%SiC- 5%TaC, де а) загальний вигляд, б,в) характерні ділянки та г) характерний злом кераміки із продовгуватими зернами бориду вольфраму в матриці із карбиду цирконію

В структурі  $ZrB_2$ -15%SiC-5%HfC кількість включень евтектики становить 3-5 об.%, а їх розмір не перевищує 5 мкм. Як і у випадку кераміки  $ZrB_2$ -15%SiC-5%TaC включення евтектики складаються із карбиду цирконію та бориду вольфраму із максимальним розміром 1 мкм, рисунок 5.5.

Відповідно до літературних даних [111] в системах  $W_2B_5$ -ZrC (NbC чи TaC) існують евтектики при температурах 2100-2300 °C де кількість карбиду не перевищує 30 мол.%. Зменшення кількості бору та формування твердих розчинів на основі ZrC може призвести до пониження температур евтектичного плавлення, що спостерігається у нашому випадку. Даний вид евтектики відносять до армованого (скелетного типу), де матриця мікроскопічно виглядає неперервно, а включення армують матричну фазу [112]. Основним представником даного типу евтектики є твердий розчин – карбід (борид, нітрид, оксид).



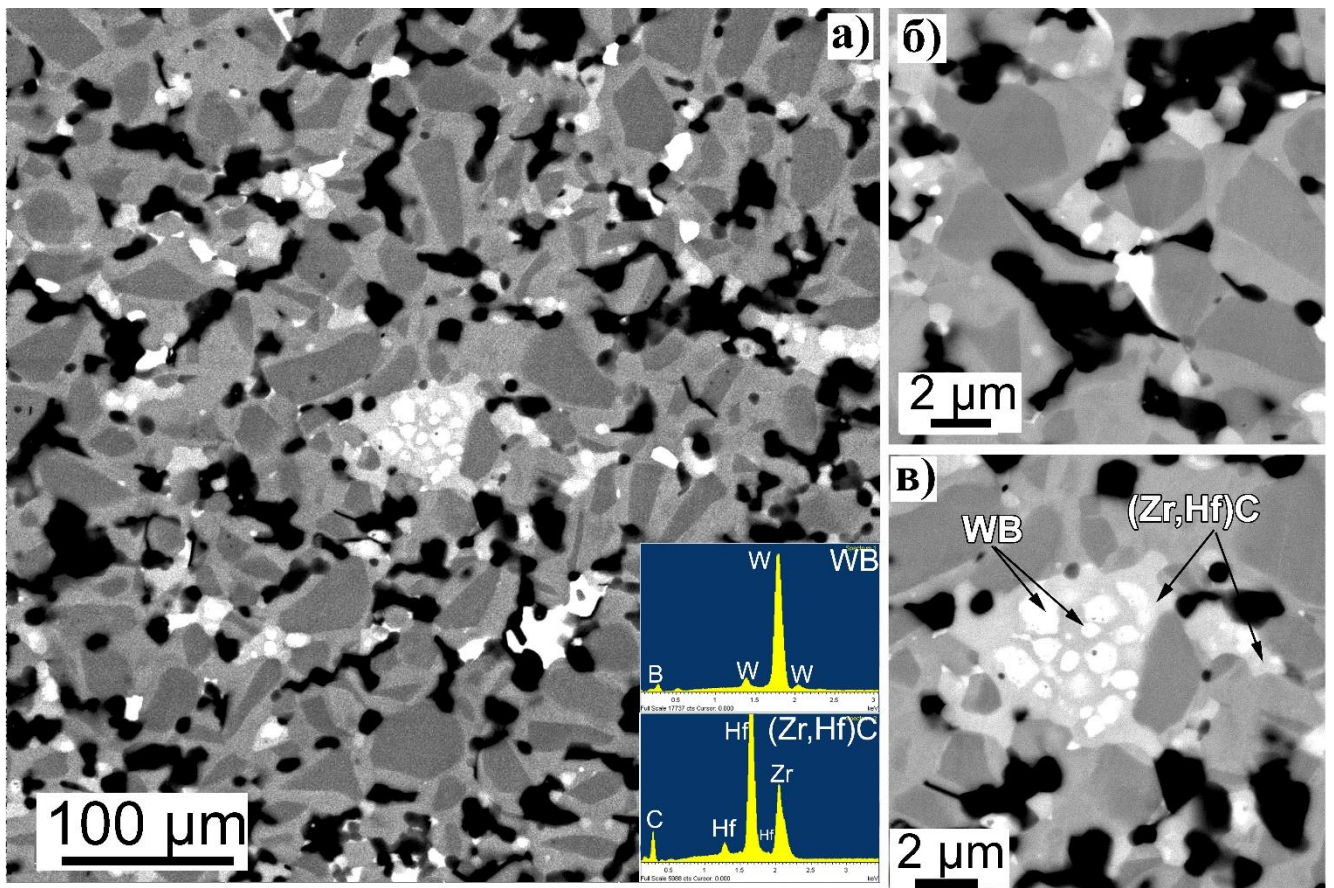


Рисунок 5.5 – Поперечний перетин кераміки  $ZrB_2$ -15%SiC- 5% HfC, де а) загальний вигляд, б) характерна мікроструктура, в) характерні евтектичні структури

В процесі гарячого пресування композиційної кераміки  $ZrB_2$ -15%SiC- 5% MeC відбувається хімічна взаємодія між карбідами ( $Mo_2C$ , WC, TaC, HfC) та оксидами ( $B_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ) з утворенням нових високотемпературних фаз  $(Zr,Me)B_2$ ,  $(Zr,Me)C$  та MoB. Особливостями структуроутворення в композиційній кераміці є: а) утворення твердих розчинів на границі зерен дибориду цирконію, товщина яких залежить від спорідненості металу до  $ZrB_2$ ; б) утворення в системах  $ZrB_2$ -15%SiC-5%HfC та  $ZrB_2$ -15%SiC-5%TaC евтектичних структур складу WB- твердий розчин ZrC.

### 5.1.1 Механічні властивості ZrB<sub>2</sub>-15%SiC- 5% MeC

Механічні властивості отриманих композитів як при кімнатній температурі, так і температурі 1800°C представлено на рисунку 5.6. Як видно із отриманих результатів, міцність кераміки при кімнатній температурі становить в середньому 500 МПа, що відповідає середнім показникам міцності для даного класу керамічних матеріалів [9], [97], [98].

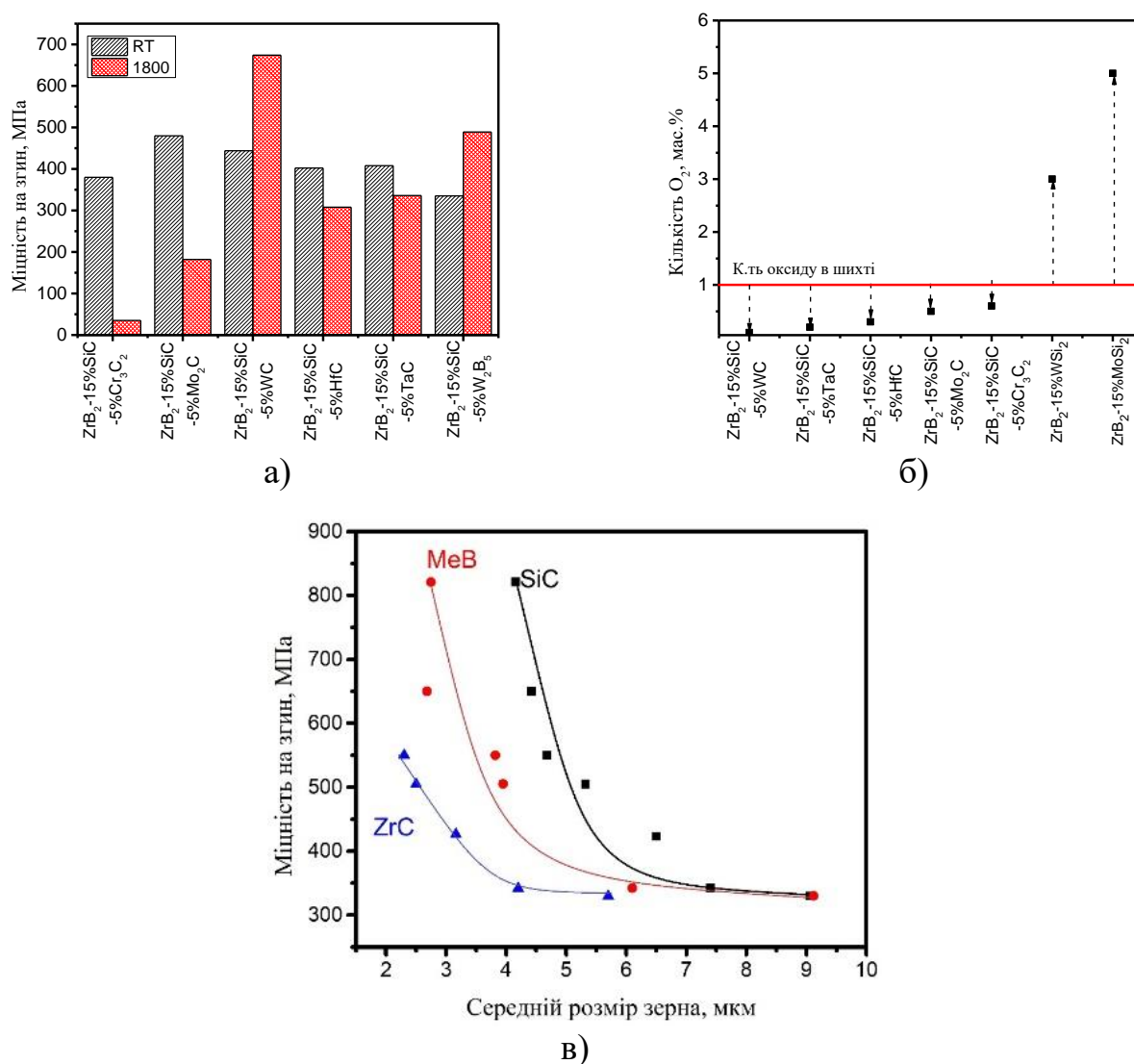


Рисунок 5.6 – Міцність композиційних матеріалів при кімнатній та температурі 1800°C (а) кількість кисню в матеріалі (б) та залежність міцності на згин при кімнатній температурі від розміру фаз (в)

Високотемпературна міцність (при температурі 1800 °С) композиційної кераміки на основі  $ZrB_2$  варіювалась від  $183\pm 23$  МПа до  $674\pm 52$  МПа. Найнижча міцність спостерігається в  $ZrB_2$ -15%SiC-5%Mo<sub>2</sub>C -  $183\pm 23$  МПа, що пояснюється найнижчою температурою спікання (1850 °С) і помітною деформацією зразку під час випробування.

Інші композиційні матеріали мали характерні ознаки руйнування з меншою долею пластичності. Найвищі показники міцності ( $650\pm 52$  МПа) отримані на композиті  $ZrB_2$ -15%SiC-5%WC, що узгоджується із даним роботи [9]. Таке підвищення міцності матеріалу обумовлене особливостями його структурно фазового стану. Якщо звернути увагу на кількість включень карбїду цирконію, які фактично відповідають за очищення матеріалу від оксидних добавок в композиті, то його кількість зменшується в ряді добавок: WC > Mo<sub>2</sub>C > HfC > TaC.

Фрактографічний аналіз керамік після випробувань при температурі 1800 °С для керамік  $ZrB_2$ -15%SiC-5%MeC представлено на рисунках 5.7-5.10. Аналіз поверхні зламу для кераміки  $ZrB_2$ -15%SiC-5%WC представлено на рисунку 5.7. Із отриманих результатів можна зробити висновок, що матеріал руйнувався інтеркристалітно з переважною долею транскристалітного руйнування. В свою чергу, великі зерна  $ZrB_2$  з оболонкою  $(Zr,W)B_2$  руйнувалися транскристалітно, на що вказують поверхні зламів (рисунок 5.7). Присутність сходинки злому у даному матеріалі вказує на те, що під час руйнування витрачалась більша енергія, ніж у випадку інших композитів (рисунок 5.10 б).

Інші фази такі як WB руйнувалися в основному по тілу зерна, це узгоджується із даними роботи [99]. Автори роботи пояснюють підвищення міцності кераміки з наявністю в її структурі включень WB для яких характерний транскристалітний характер руйнування при підвищеній температурі. Отриманий нами модельний композит складу  $ZrB_2$ -15%SiC-5%WB має міцність  $489\pm 85$  МПа при 1800°С, що вище міцності звичайних керамічних матеріалів, однак менше порівняно з керамікою додаванні карбїду вольфраму. Це вказує на те, що саме карбїд вольфраму приводить до очищення границь кераміки від окислів.

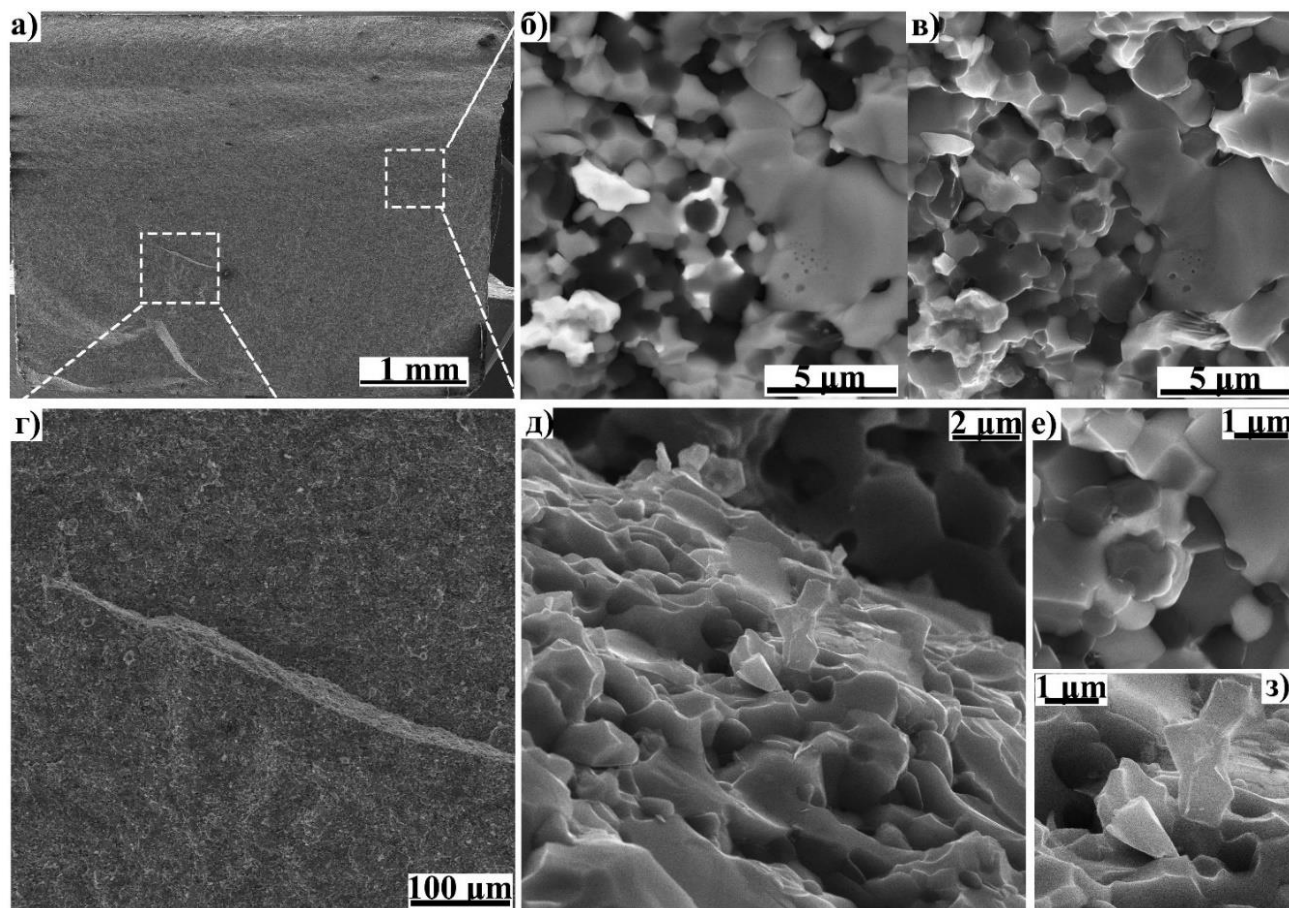


Рисунок 5.7 – Поверхня зламу  $ZrB_2-15\%SiC-5\%WC$  після випробувань на згин при температурі  $1800^\circ C$ : а) загальний вигляд, б,в) характерні ділянки зламу в режимі BSE (б) та SE (в), г) ділянка виступу, д) ділянка виступу при більшому збільшенні, е, з) характерні ділянки зламу на виступі

У випадку введення TaC до базової композиції  $ZrB_2-15\%SiC$  характер руйнування змінюється, рис. 5.8. На поверхні зламу можна спостерігати утворення декількох характерних ділянок руйнування. Детальний аналіз зламів показав, що для даного композиту основним є інтеркристалітний механізм руйнування. Аналіз іншої частини зламу свідчить про велику концентрацію бориду вольфраму на границі зерен. Як було показано раніше, фаза на основі бориду вольфраму в керамічних матеріалах розташована на потрійному стику зерен, тому в даному керамічному матеріалі руйнування відбувається саме по включеннях WB, так як температура  $1800^\circ C$  відповідає 70 % від її температури плавлення.



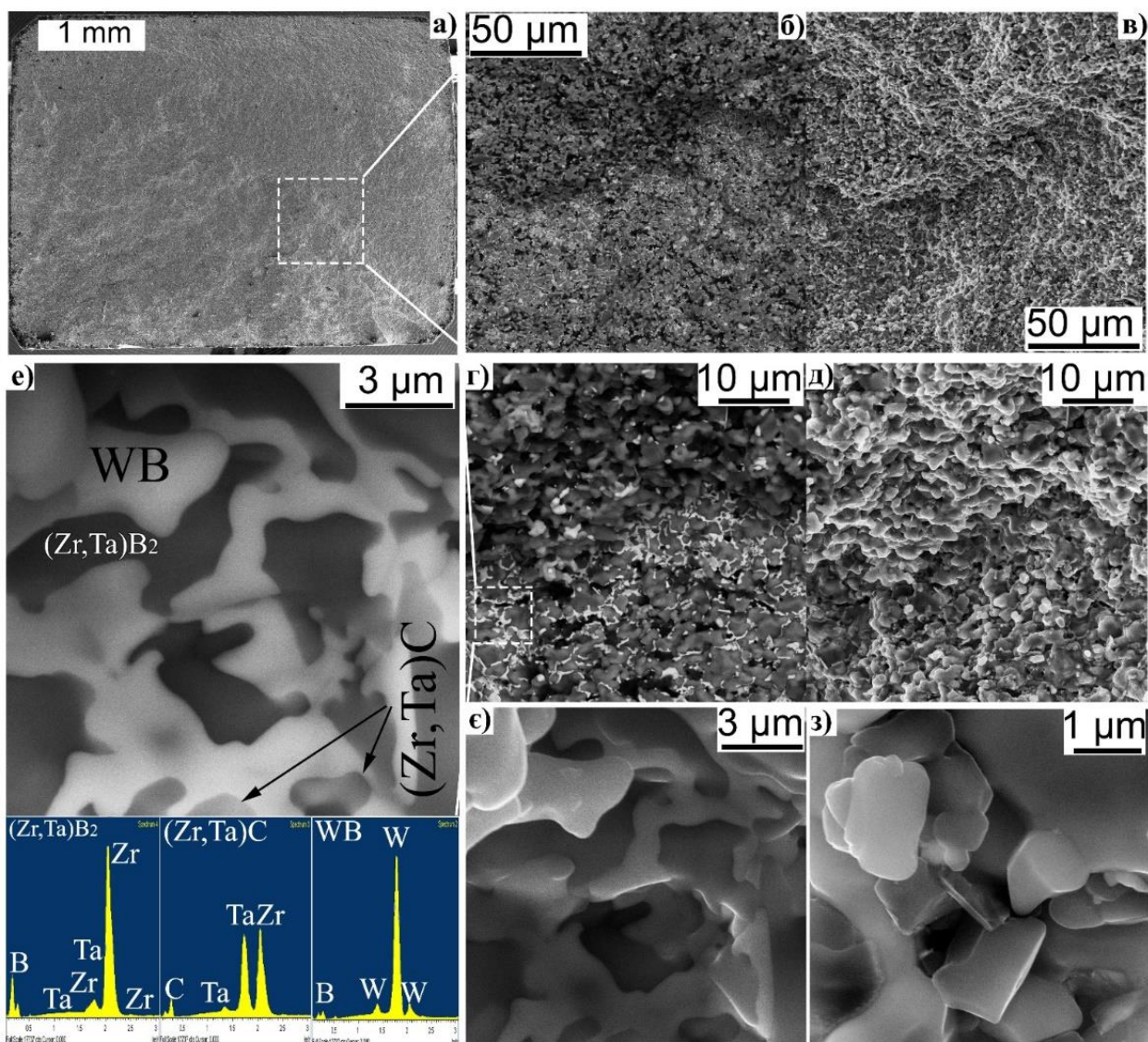


Рисунок 5.8 – Поверхня зламу  $ZrB_2$ -15%SiC-5%TaC після випробувань на згин при температурі  $1800^\circ C$ : а) загальний вигляд, б,в) характерні ділянки зламу в режимі BSE (б) та SE (в), г,д) характерні ділянки зламу при більшому збільшенні, е) ділянка зламу з евтектичною структурою, є) ділянка зламу евтектичної структури, д) ділянка зламу кераміки при великому збільшенні

Схожий механізм руйнування спостерігається і в композиті  $ZrB_2$ -15%SiC-5%NbC. На рисунку 5.9. видно, що під час руйнування фаза бориду вольфраму розташована на границях зерен, а під час руйнування відбувається руйнування та відкол. Особливістю даної кераміки є те, що руйнування в структурі ядро-оболонка відбувається по тілу зерна з більшою затратою енергії на руйнування матеріалу.

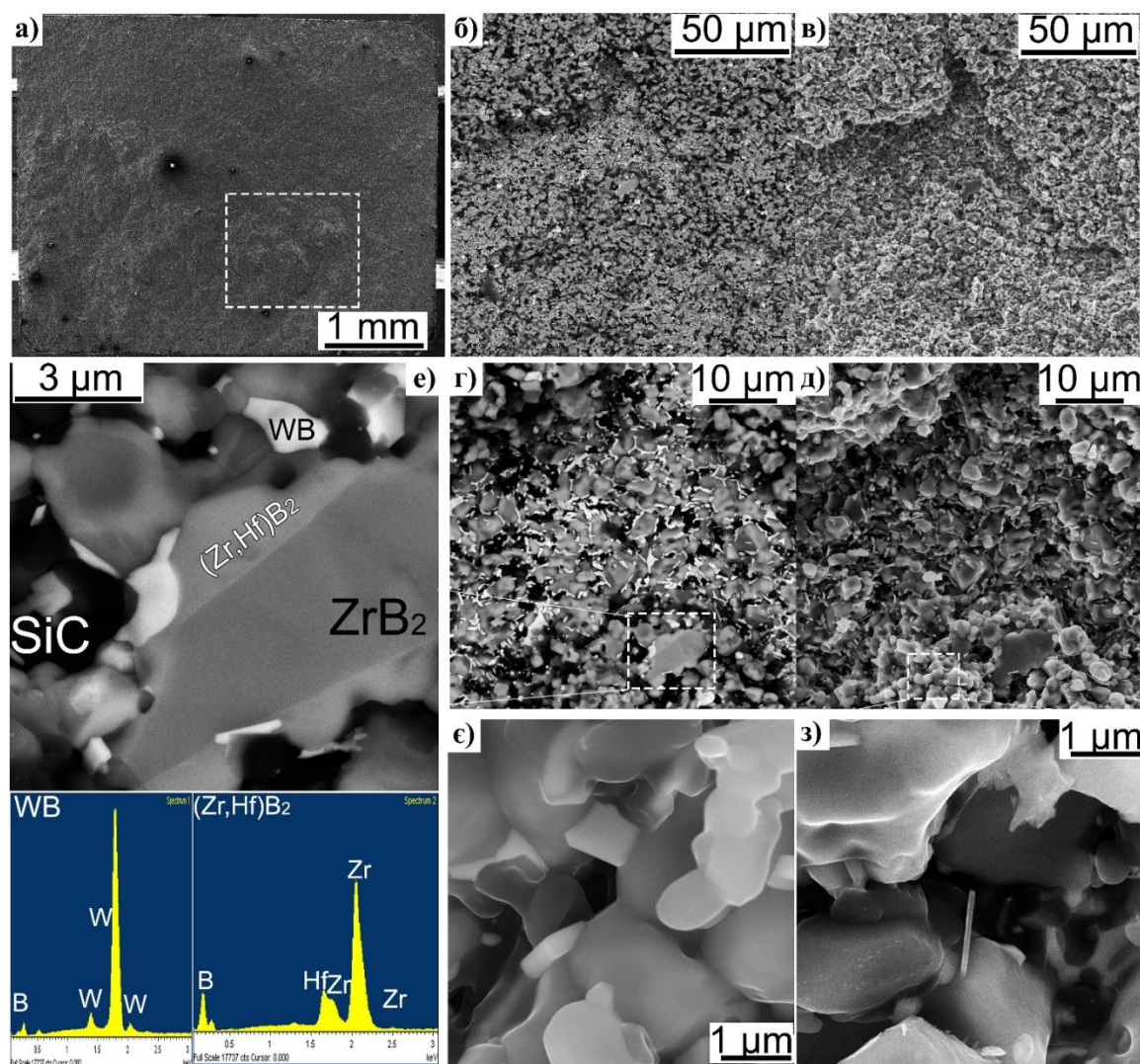


Рисунок 5.9 – Поверхня зламу  $ZrB_2$ -15%SiC-5%HfC після випробувань на згин при температурі  $1800^\circ C$ : а) загальний вигляд, б,в) характерні ділянки зламу в режимі BSE (б) та SE (в), г,д) характерні ділянки зламу при більшому збільшенні, е) ділянка зламу з ідентифікацією фаз, є,д) характерні ділянка зламу при великому збільшенні

Узагальнений аналіз високотемпературного руйнування  $ZrB_2$ -15%SiC з добавками 5 % карбідів (WC, HfC, TaC) керамік представлений на рис. 5.10. Для всіх композитів має місце змішаний транс-інтеркристалітний характер руйнування.

У кераміці  $ZrB_2$ -15%SiC-5 %WC з окремими включеннями фаз ZrC і WB та відносно невеликими по товщині оболонками на зернах  $ZrB_2$  має місце змішаний інтер / транскристалітний характер руйнування, рис. 5. 10 б. Розвиток ділянок трнскристалітного руйнування обумовлено досить високою зернограничною



міцністю внаслідок відсутності при високих температурах полів внутрішніх напружень. Транскристалітне руйнування по зернам матричної фази  $ZrB_2$  розвивається зазвичай від незалежних один від одного включень інших фаз  $WB$ ,  $ZrC$ . Отже, дані включення є елементами, які підвищують опір зернограничному руйнуванню кераміки.

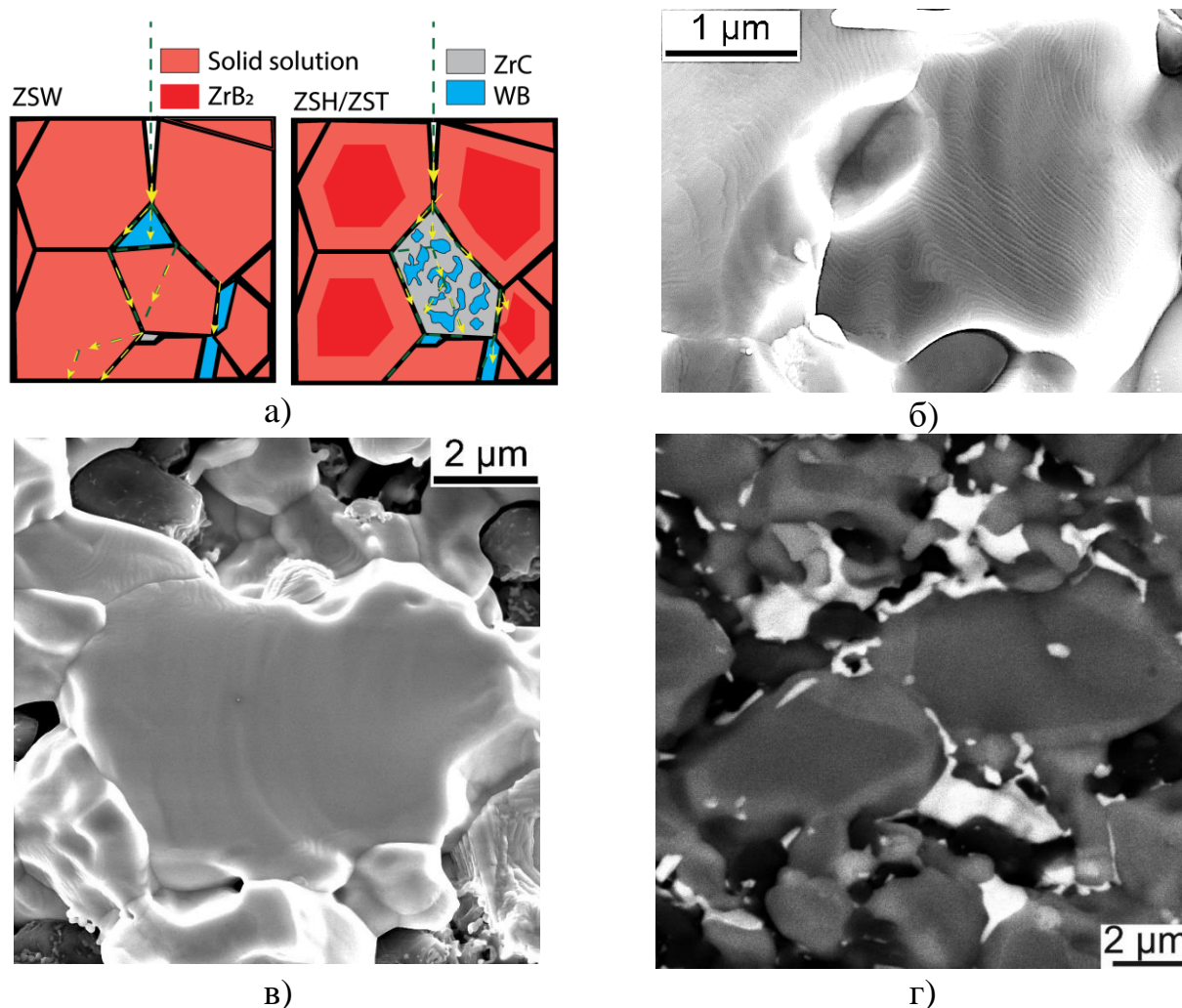


Рисунок 5.10 – Схема руйнування керамічних композитів на основі  $ZrB_2$ -15%SiC з добавками 5 % карбідів ( $WC, HfC, TaC$ ) при температурі  $1800^{\circ}C$  а) характерна поверхня транскристалітного злому в  $ZrB_2$ -15%SiC-5 %WC (б) та характерні поверхні зламів для  $ZrB_2$ -15%SiC-5 % $W_2B_5$  (в) і  $ZrB_2$ -15%SiC-5 %HfC (г)

Кераміки  $ZrB_2$ -15%SiC-5 %HfC і  $ZrB_2$ -15%SiC-5 %TaC мають більш товсті оболонки на зернах бориду цирконію з підвищеною пластичністю [113]. При цьому особливістю структур кераміки на основі  $ZrB_2$ -15%SiC з добавками карбиду танталу

чи карбіду гафнію є присутність двохфазних полів ( $ZrC_{ss}$ -субмікронні частки WB), які формуються в результаті евтектичної взаємодії при плавленні і кристалізації. Ці області евтектики можуть при високих температурах зазнавати високої деформації, аж до надпластичності, і володіючи здатністю релаксації напружень в околицях включень, сприяють підвищенню характеристик високотемпературної мікроміцності і міцності кераміки в цілому, ускладнюючи утворення тріщин при зернограничному проковзуванні.

В результаті цих двох структурних факторів – утворенню твердих розчинів на зернах борида цирконію і формуванні евтектики ( $ZrC_{ss}$ -субмікронні частки WB) - спостерігається приблизно 50% збільшення високотемпературної міцності керамік  $ZrB_2-15\%SiC-5\%HfC$  і  $ZrB_2-15\%SiC-5\%TaC$  в порівнянні з керамікою  $ZrB_2-15\%SiC$ , яка за даними [21] є максимально пластичною при високих температурах. У той же час в кераміці  $ZrB_2-15\%SiC-5\%WC$  з підвищеною зерномежевою міцністю, виняток пластичних при високих температурах евтектичних структур (твердий розчин  $ZrC$ -субмікронні частки WB) та зниження товщини пластичних оболонок зерен борида цирконію призводить до подальшого зростання високотемпературної міцності до 674 МПа при 1800 °С.

Таким чином, додавання саме вольфрам вмістної складової позитивно впливає на міцність при температурі 1800 °С; для досягнення максимальних значень міцності слід використовувати карбід вольфраму, який в процесі спікання додатково очищує матеріал від домішок кисню та забезпечує переважно транскристалітне руйнування матеріалу.

## **5.2 Вплив методу отримання на структуроутворення в потрійній системі $ZrB_2-SiC-Mo_2C$ та $ZrB_2-SiC-WC$**

В рамках виконання дисертаційної роботи вивчено вплив технології отримання на структуру та властивості композиційних керамік  $ZrB_2-SiC-Mo_2C$  та  $ZrB_2-SiC-WC$ . В якості першої технології отримання щільних композитів на основі



ZrB<sub>2</sub> було використано гаряче пресування (ГП) без захисної атмосфери. Друга технологія класичне спікання без прикладання тиску. В нашому випадку використовували вакуумне спікання (ВС) з температурами 1800-2000 °С та витримкою до 60 хв.

Крім того, в рамках даної роботи було розроблено комбіновану технологію отримання (ВТО), яка включає в себе високотемпературний відпал в вакуумі при температурі 1600 °С та подальше гаряче пресування. Високотемпературний відпал у вакуумі було запропоновано для того щоб очистити композиційним матеріал від борного ангідриду та оксид кремнію. Так як при температурах вище 1100 °С при високому вакуумі починається їх випаровування (SiO<sub>2</sub> [114], [115] та B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[79]).

Порівняння структур кераміки ZrB<sub>2</sub>-SiC-Mo<sub>2</sub>C та ZrB<sub>2</sub>-SiC-WC отриманої різними методами наведено на рисунку 5.11 та 5.12. У випадку вакуумного спікання спостерігається утворення великих включень зерен, що пояснюється довшою витримкою при температурі отримання. Оптимальними температурами спікання для складу ZrB<sub>2</sub>-15%SiC-5%WC та ZrB<sub>2</sub>-15%SiC-5%Mo<sub>2</sub>C є 2000 °С та 1950 °С, відповідно. За рахунок вищої температури спікання для ZrB<sub>2</sub>-15%SiC-5%WC відбувається утворення більших зерен карбіду кремнію (~9,1 μm) витягнутої форми.

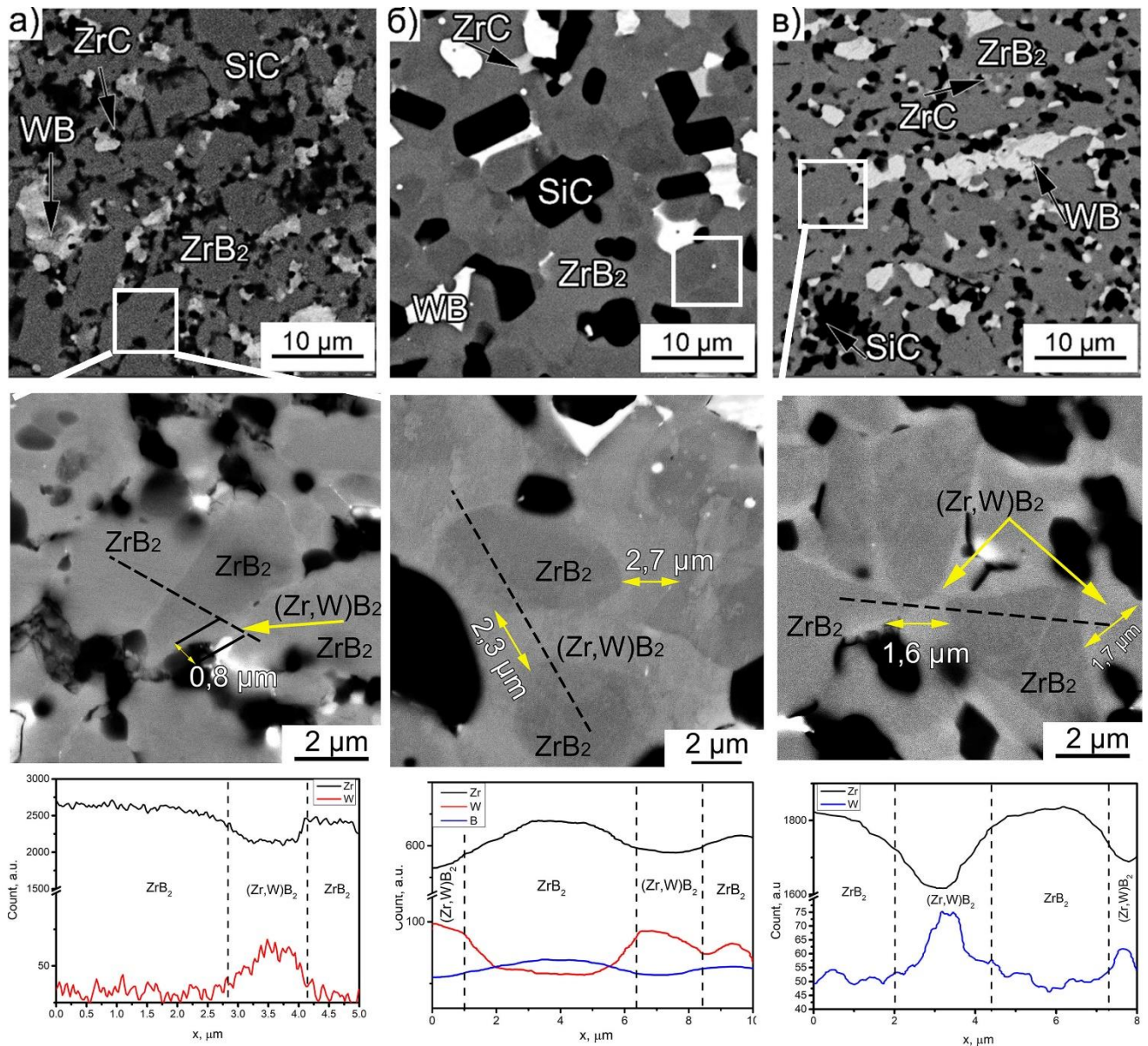


Рисунок 5.11 – Структура композиту  $ZrB_2$ -15%SiC-5%WC отриманого різними методами: а) гарячим пресуванням, б) вакуумним спіканням, в) високотемпературна вакуумна обробка із подальшим гарячим пресуванням з розподілом хімічних елементів по лінії

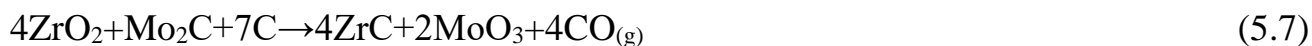
У випадку застосування комбінованої технології розмір зерен в структурі знаходиться між гарячим пресування та вакуумно спеченим для обох композицій. Основною відмінністю структур композиційної кераміки отриманих різними методами є кількісне співвідношення між фазами, таблиця 5.1. Відповідно до хімічного аналізу кількість кисню в BC кераміці та ВТО для композиції  $ZrB_2$ -15%SiC-5%WC становить 0,5 та 0,1 мас.%, відповідно. В той час як для ГП кераміки-1,2 мас. %. Зменшення кількості кисню в матеріалі пропорційне

зростанню кількості фаз ZrC та WB, що відповідає за процес очищення матеріалу від домішок.

Таблиця 5.1- Склад, технологія отримання та фазовий склад композиційної кераміки ZrB<sub>2</sub>-15%SiC-5%WC та ZrB<sub>2</sub>-15%SiC-5%Mo<sub>2</sub>C

Склад, об.%	Технологія отримання	Технологічні параметри отримання			Фазовий склад, об%				Розмір зерна ZrB <sub>2</sub> з урахуванням оболонки, мкм
		T, °C	P, МПа	t, хв	(ZrB <sub>2</sub> )	SiC	(ZrC)	WB	
ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-5%WC	ГП	2050	32	10	79	14,8	1,2	4,87	4,5±0,3
ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-5%WC	ВТО+ГП	2100	32	15	77,6	14,8	2,3	5,2	5,2±0,7
ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-5%WC	BC	2000	-	60	75,7	15,2	5,3	3,8	13,2±1,8
ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-5%Mo <sub>2</sub> C	ГП	1850	32	10	81,1	14,7	1,8	2,3	3,8±0,4
ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-5%Mo <sub>2</sub> C	ВТО+ГП	1900	32	10	79,3	15,1	2,17	3,2	4,2±0,6
ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-5%Mo <sub>2</sub> C	BC	1950	-	60	78,3	14,2	4,9	2,6	10,2±1,3

Процес структуроутворення кераміки ZrB<sub>2</sub>-15%SiC-5%WC та ZrB<sub>2</sub>-15%SiC-5%Mo<sub>2</sub>C можна описати, розглядаючи можливі реакції, взаємодії. У нашому випадку на поверхні частинок бориду цирконію присутні домішки оксиду бору та оксиду цирконію, які вступають в реакцію із WC чи Mo<sub>2</sub>C за відповідними рівняннями реакцій:



Відповідно до термодинамічних розрахунків найбільш вигідною є реакція 5.5 при температурі 1600°C енергія Гібса даної реакції становить -42 кДж/моль. При збільшенні температури (>1600 °C) починає бути вигідною реакція 5.6. Утворення оксиду молібдену (529кДж/моль) чи чистого молібдену (131кДж/моль) не вигідне,

тому даної фази в структурі композиційної кераміки не спостерігається. Тому найбільш вірогідними реакціями є (5.5) та (5.6) так як вони повністю відповідають утворенню тих фаз, які присутні в матеріалі після спікання.

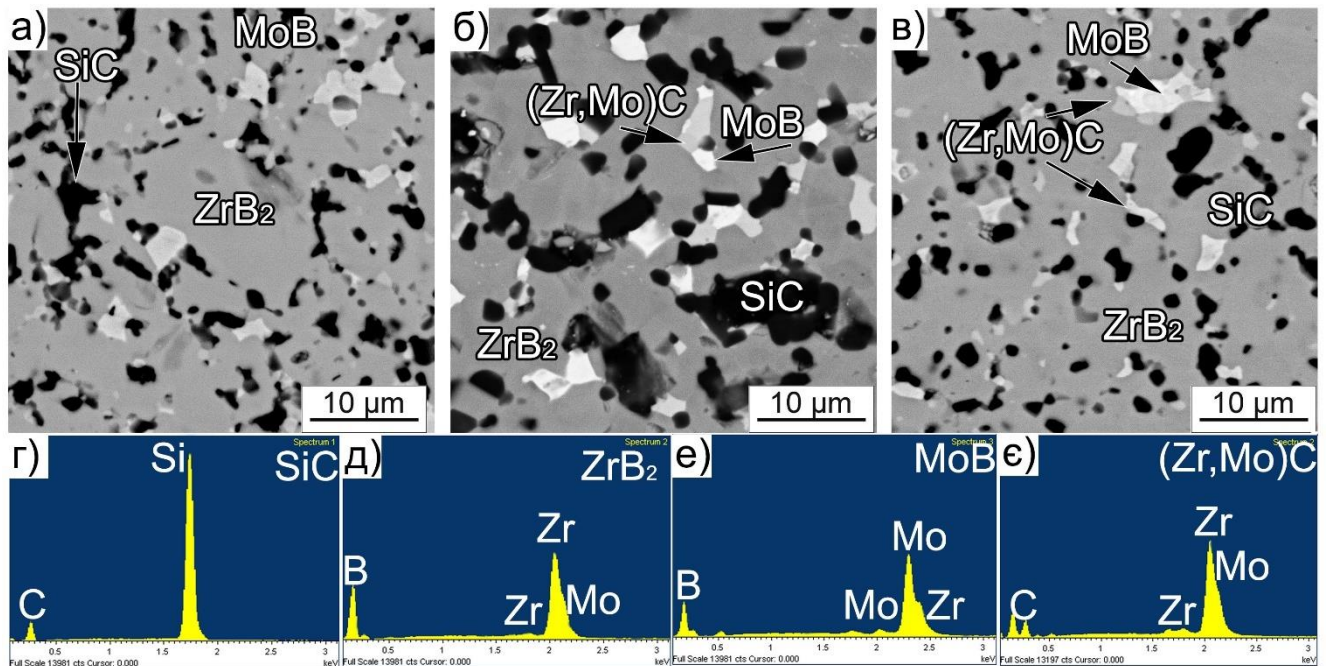


Рисунок 5.12 – Композит  $ZrB_2$ -15%SiC-5%MoO<sub>2</sub>C отриманий різними методами: а) гарячим пресуванням, б) вакуумним спіканням, в) високотемпературна вакуумна обробка із подальшим гарячим пресуванням та відповідні спектри: г)SiC д)ZrB<sub>2</sub> е)MoB є)(Zr,Mo)C

При використанні технології ВТО і ГП для отримання композиційної кераміки кількість бориду молібдену в структурі більша, чим при використанні ВС технології. Імовірно це пов'язано з тим що у випадку ВТО відбувалася витримка при температурі 1600 °С, де вигідна реакція 5.5, однак реакції 5.6, 5.7 - ні. Тому весь борний ангідрид витратився на утворення бориду молібдену, а реакція на утворення карбиду цирконію ще не розпочалась. При використанні технології ВС, процес ущільнення відбувається при 1950 °С, тому до реакцій 5.6 та 5.7 по утворенню карбиду цирконію є більш вигідною, що призводить до максимальної його кількості в структурі.

Відповідно до РФА, зафіксовано збільшення інтенсивності ліній бориду вольфраму, рисунок 5.13 та його кількості відповідно до структур, рисунок 5.11.

Даний факт пов'язаний з тим, що в процесі попереднього спікання при температурі 1600 °С з витримкою в одну годину відбувається утворення зародків бориду вольфраму, так як вольфрам утворює борид при температурах вищих за 1300°С [39]; такий же ефект ми спостерігаємо і у випадку бориду молібдену, рисунок 5.12.

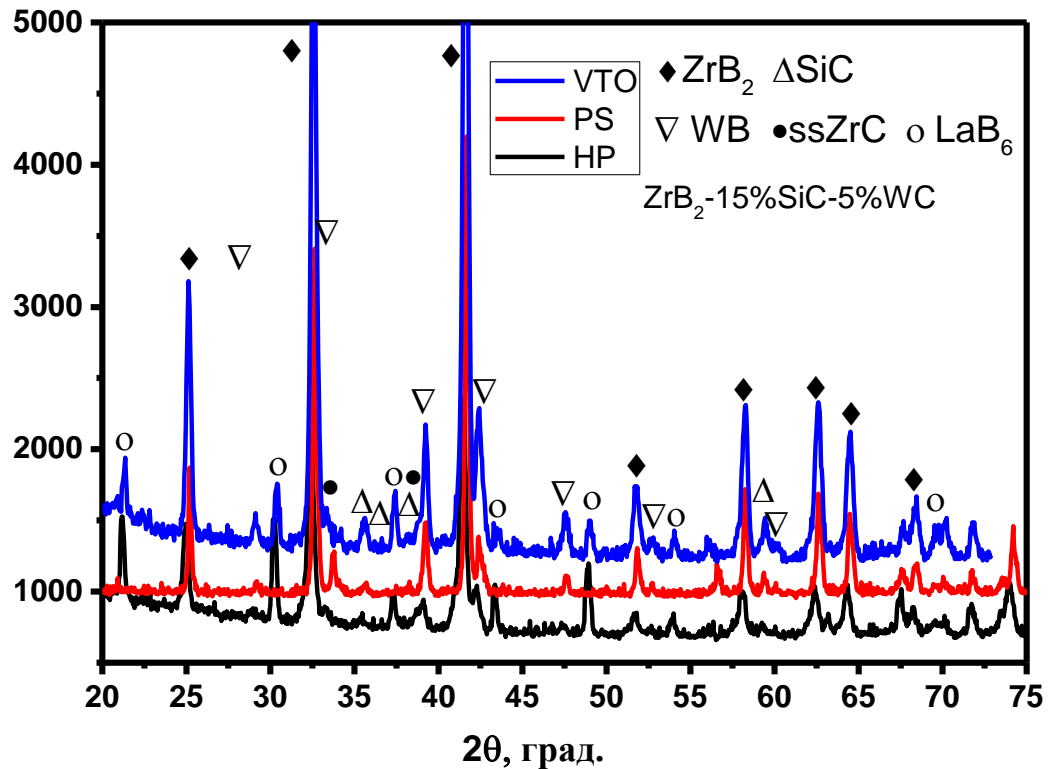
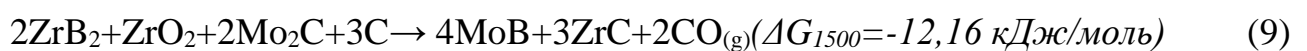


Рисунок 5.13 – РФА композита  $ZrB_2$ -15%SiC-5%WC отриманого різними методами: а) ГП б) ВС в) ВТО

При спіканні  $ZrB_2$ -15%SiC-5%Mo<sub>2</sub>C фазовий склад дещо змінюється: відбувається утворення твердих розчинів на основі бориду цирконію з молібденом. За результатами МРСА (рисунок 5.12) в даному випадку розчинність молібдену в  $ZrB_2$  склала 3 ат.%. Кількість розчиненого молібдену в карбіді цирконію становила 10 ат.%, що узгоджується із результатами [92], [94]. Саму реакцію можна описати наступним чином:



Особливістю матеріалу отриманого технологією ВС є утворення витягнутих кристалів (Mo,W)B, рисунок. 5.14. Хімічну формулу відповідно до МРСА аналізу можна записати наступним чином (Mo<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>)B. Утворення даної фази могло



відбутися за рахунок того, що молібден і вольфрам, повністю розчинившись в бориді та карбіді цирконію, частково виділилися на границі зерен даних фаз.

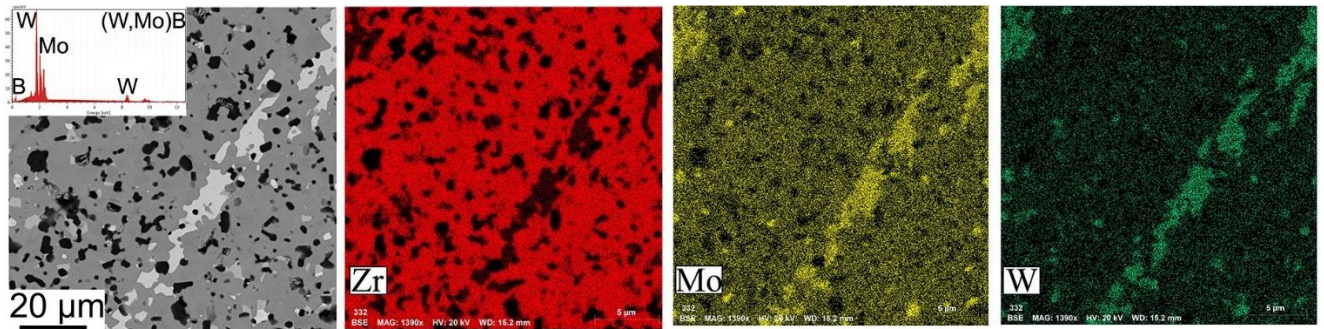


Рисунок 5.14 - Структура  $ZrB_2-15\%SiC-5\%Mo_2C$  з картами розподілу елементів з спектром елементів  $(Mo_{0.5}W_{0.5})B$

В свою чергу молібден і вольфрам, починаючи з температури 1100 °С, утворюють бориди вольфраму та молібдену [116]. Утворивши бориди (WB, MoB) на границі зерен бориду цирконію, вони кристалізують витягнуту форму, яка відповідно до їх кристалографічної орієнтації є найбільш вигідною, що також спостерігалось в статті [117].

Отже, при використанні технології вакуумного спікання відбуваються суттєві зміни структурного та фазового стану кераміки. З боку структури відбувається значна рекристалізація зерен, що відповідно погіршує механічні властивості. Щодо фазового стану, за рахунок збільшення часу дифузійних процесів відбувається формування нових фаз  $(Mo_{0.5}W_{0.5})B$ .

Таким чином, попередня термічна обробка композиційної кераміки у вакуумі при температурі 1600°C дозволяє зменшити кількість оксиду кремнію та оксиду бору на поверхні порошкового тіла за рахунок хімічної взаємодії оксидів ( $B_2O_3$  та  $ZrO_2$ ) з WC чи  $Mo_2C$  та утворенням відповідного бориду, а також внаслідок випаровування  $B_2O_3$  і  $SiO_2$ . Підвищення температури і часу витримки, що реалізується в технології вакуумного спікання призводить до утворення значного збільшення розмірів боридних і карбідних фаз за рахунок дифузійних процесів, які лежать в основі спікання тугоплавких сполук.

### 5.2.1 Вплив технології отримання на механічні властивості композиційної кераміки на основі $ZrB_2$

Для ультра високотемпературних матеріалів на основі  $ZrB_2$  важливою характеристикою є міцність та її залежність від температури. Вище було показано, що використання технології гарячого пресування дозволяє отримати матеріал із найменшим розміром зерна, однак в матеріалі спостерігається залишкова пористість та невеликий процент кисню. У випадку використання комбінованої технології матеріали є більш щільними та з меншим залишком кисню. У випадку ВС технології недоліком є ріст зерна, що негативно впливає на міцність. Результати вимірювання механічних характеристик композиційної кераміки на основі  $ZrB_2$  отриманих технологіями ГП, ВТО та ВС при кімнатній температурі та температурі 1800 °С наведено в таблиці 5.2.

Міцність матеріалів визначається як складом так і структурним станом. У випадку коли розмір зерна більший, міцність кераміки при кімнатній температурі зменшується, що є наслідком закону Холла-Петча. Тому при порівнянні технологій отримання для матеріалів одного складу ми спостерігаємо різні значення міцності. Так при додаванні карбиду молібдену до  $ZrB_2$  чи  $ZrB_2$ -15%SiC та використанні технології ВТО спостерігається найменший розмір включень, що призводить до максимізації міцності при кімнатній температурі.

Таблиця 5.2 - Склад, технологія отримання, розмір включень та міцність при кімнатній та температурі 1800 °С композиційної кераміки на основі  $ZrB_2$

Склад, об. %	Технологія отримання	Технологічні параметри отримання			Розмірний розмір фаз, мкм				Міцність на згин, МПа	
		T, °C	P, МПа	t, хв	(ZrB <sub>2</sub> )	SiC	(ZrC)	WB/MoB	T-23 °C	T-1800 °C
ZrB <sub>2</sub> -5%WC	ГП	2000	32	10	7,1	–	3,5	2,3	452±56	580±23
ZrB <sub>2</sub> -5%WC	ВТО+ГП	2150	32	15	9,3	–	4,4	1,8	385±90	600±28
ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-5%WC	ГП	2050	32	10	4,5	4,4	2,3	2,6	544±45	<b>674±52</b>
ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-5%WC	ВТО+ГП	2100	32	15	5,2	5,1	2,5	3,8	472±65	797±45
ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-5%WC	ВС	2000	-	60	13,2	9,0	5,7	6,1	230±50	-
ZrB <sub>2</sub> -5%Mo <sub>2</sub> C	ГП	1900	32	10	3,4	–	1,9	2,3	436±76	245±42
ZrB <sub>2</sub> -5%Mo <sub>2</sub> C	ВТО+ГП	1950	32	10	3,1	–	2,3	2,8	817±52	268±31
ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-5%Mo <sub>2</sub> C	ГП	1850	32	10	3,8	4,6	2,1	4,1	650±86	193±23
ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-5%Mo <sub>2</sub> C	ВТО+ГП	1900	32	10	4,3	4,2	2,5	6,1	821±69	210±29
ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-5%Mo <sub>2</sub> C	ВС	1950	-	60	10,2	9,1	3,9	2,7	382±67	-

Фактографічний аналіз поверхонь зламів композиційної кераміки  $ZrB_2$ -15%SiC-5%Mo<sub>2</sub>C вказує на різний характер руйнування, рисунок 5.15. Матеріал отриманий методом ВС має чисто транскристалітний характер руйнування, тобто руйнування по тілу зерна. У випадку використання технології ВТО, характер руху тріщини змінюється і стає переважно інтеркристалітним з невеликою долею транскристалітного руйнування.

Для кераміки іншого складу тенденція залишається не змінною, для технології ВС, де реалізується найбільший розмір включень міцність найменша, у випадку ГП і ВТО технологій міцність найбільша.

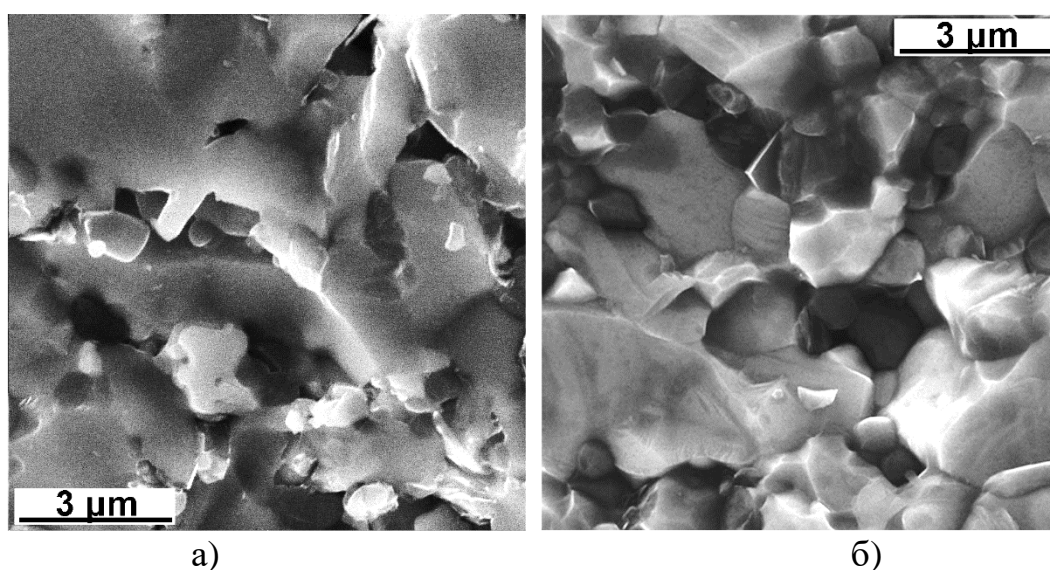


Рисунок 5.15 – Поверхня зламу кераміки  $ZrB_2$ -15%SiC-5%Mo<sub>2</sub>C при кімнатній температурі б) отриманої гарячим пресуванням в) отриманої гарячим пресування із додаткової термічною обробкою у вакуумі

При переході до вимірювання механічних характеристик при температурі 1800 °С, міцність змінює свій характер і вже більше залежить від структурного стану границь ніж від розміру фаз, рис 5.16. Для керамічного композиту  $ZrB_2$ -15%SiC-5%Mo<sub>2</sub>C спостерігається різний характер руйнування при 1800 °С в залежності від технології отримання. При гарячому пресуванні відбувається чисто інтеркристалітне руйнування без помітної пластичної деформації. При використанні комбінованої технології на зломі спостерігаються сходинки зламу, також утворення сходинок зламу на самих зернах, рисунок 5.16 з. Це вказує на те, що в



даному випадку під час руйнування матеріалу відбувалася значна пластична деформація зерен. За рахунок пластичної деформації зерен витрачається більша енергія, ніж при руйнуванні матеріалу по границі зерна.

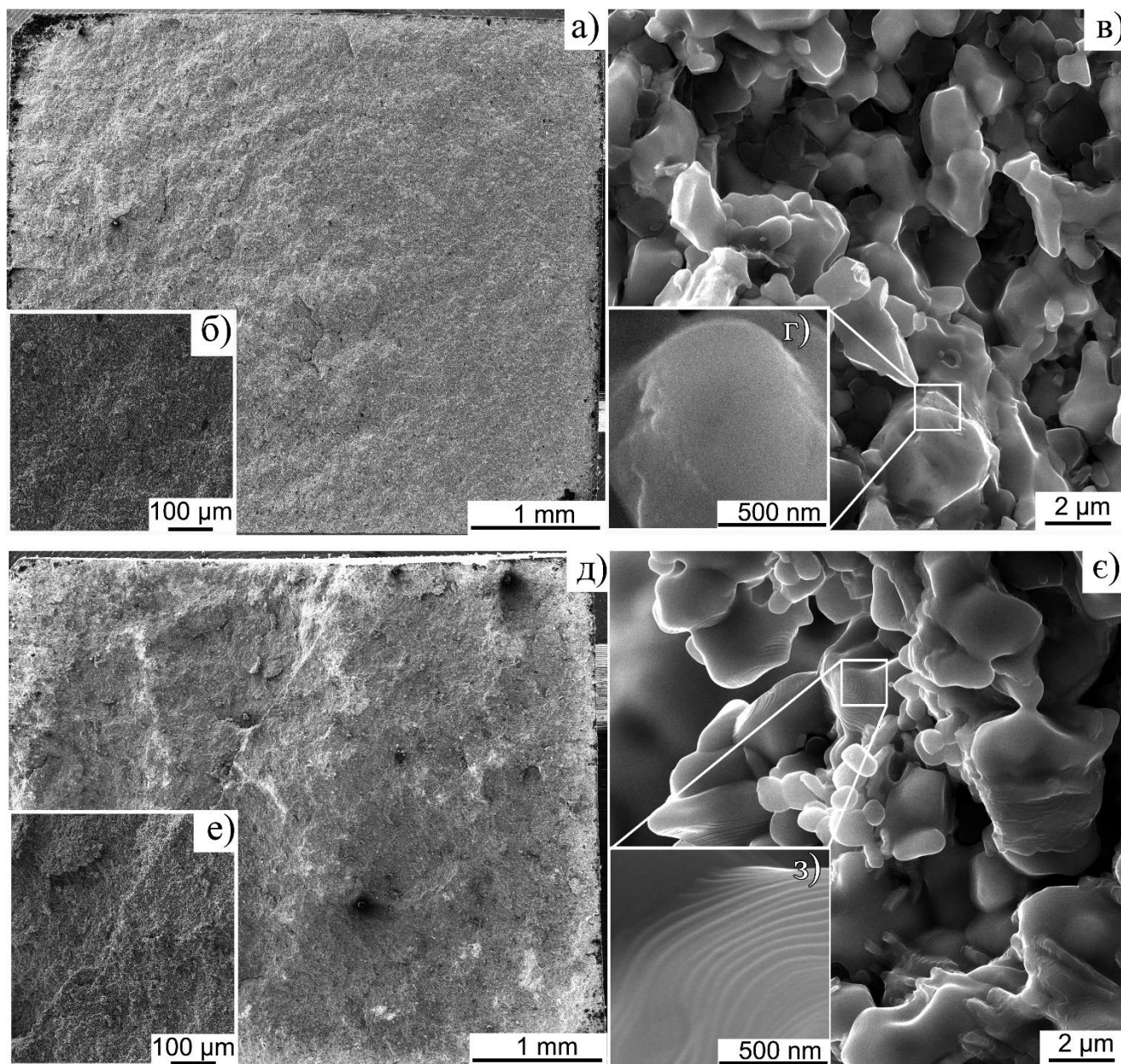


Рисунок 5.16 – Поверхня злому кераміки  $ZrB_2-15\%SiC-5\%Mo_2C$  отриманої технологією гарячого пресування (а-г) та за допомогою комбінованої технології (д-з): а,д) загальний вигляд, б,е) характерні ділянки зламу, в,є) ділянки зламу при великому збільшенні, г,з) поверхня зламу зерен

Також при використанні комбінованої технології можливо отримати матеріал із вмістом кисню менше 0,1 % в той час як при використанні технології гарячого

пресування кількість кисню становить від 1 мас.% і більше. Зміна вмісту кисню в кераміці в цілому супроводжується зміною хімічного складу і товщини зернограничних прошарків, в яких кисень і розташований, що має супроводжуватися зміною зернограничної міцності кераміки і, як наслідок, зміною її механічних характеристик.

Для класу керамічних матеріалів важливим показником, який визначає більшість механічних та експлуатаційних характеристик, є його міцність границь зерен [107]. У даному випадку міцність границь зерен визначали методом індетування, рисунок 5.17 а. Показано, що зі збільшенням міцності границь зерен зростає як міцність при кімнатній температурі, так і високотемпературна міцність [107].

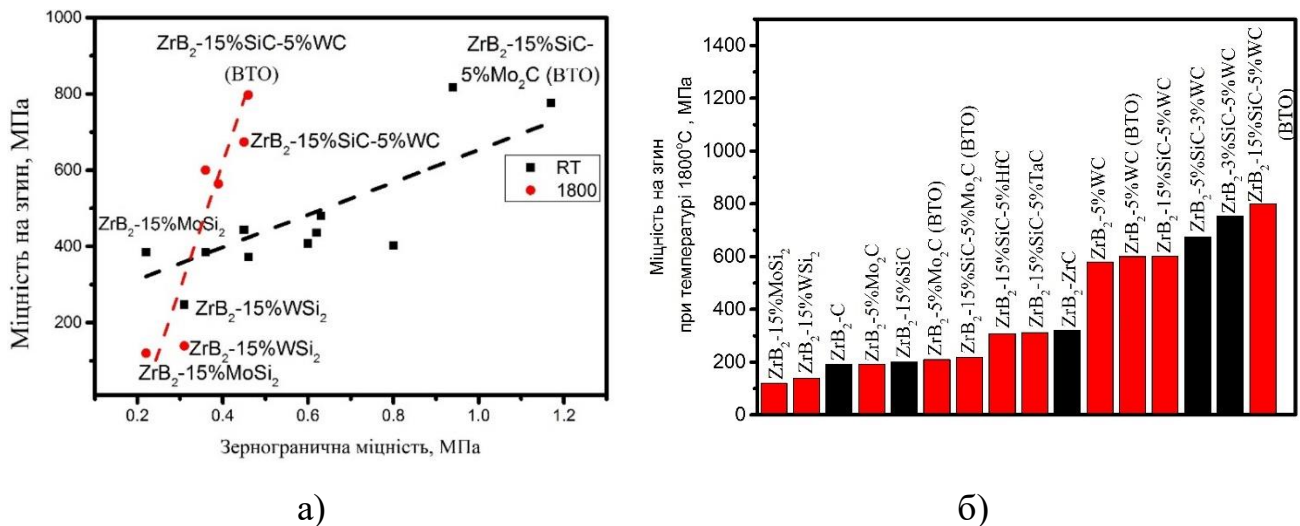


Рисунок 5.17 – Залежність міцності на згин від зернограничної міцності як при кімнатній так і температурі 1800°C (а) та порівняння міцності при температурі 1800°C отриманих композитів (червоний колір) із вже відомими (чорний колір) (б)

Тому, для максимізації міцності при підвищеній температурі необхідно, щоб кількість включень, які гальмують рух тріщини (бориду вольфраму чи бориду молібдену), була достатньою для забезпечення максимальної міцності, з одночасним зменшенням кількості кисню на границі зерен, які розташовані на границі стику SiC/SiO<sub>2</sub>.

Ці всі аспекти було враховано при розробці технології гарячого пресування з попередньою термічною обробкою в вакуумі, що дозволило підвищити високотемпературні механічні характеристики.

### **5.2.2 Стійкість до високотемпературного окиснення кераміки**

#### **ZrB<sub>2</sub>-SiC-MeC**

Залежність приросту маси від температури та часу для композиційної кераміки на основі бориду цирконію наведено на рисунку 5.18. Однак, дослідження стійкості до високотемпературного окиснення на основі результатів вимірювань маси не є достатнім аргументом для ствердження кращої чи гіршої стійкості, оскільки легкоплавкі окисли можуть випаровуватися із поверхні матеріалу вносячи свою поправку. В свою чергу в роботі [69] виявлено, що випаровування борного ангідриду становить 20%, а при додаванні інших тугоплавких окислів (WO<sub>3</sub>) даний ефект уповільнюється та становить до 11%. Незважаючи на це, приріст ваги є доволі простим та ефективним методом для порівняння матеріалів, які досліджувалися в однакових умовах.

У нашому випадку залежність приросту маси від температур має стандартні параболічні залежності від температури. Найвища стійкість до окиснення композитів на основі дибориду цирконію спостерігається при додаванні дисиліциду молібдену, що пов'язано із його унікальною стійкістю при високотемпературному окисненні, яку ми розглянули раніше. Слід звернути увагу, що криві окиснення в залежності від часу теж мають стандартні параболічні залежності, що вказує на утворення стійкої захисної плівки на поверхні матеріалу внаслідок того, що в процесі окиснення лежить дифузійні закони.

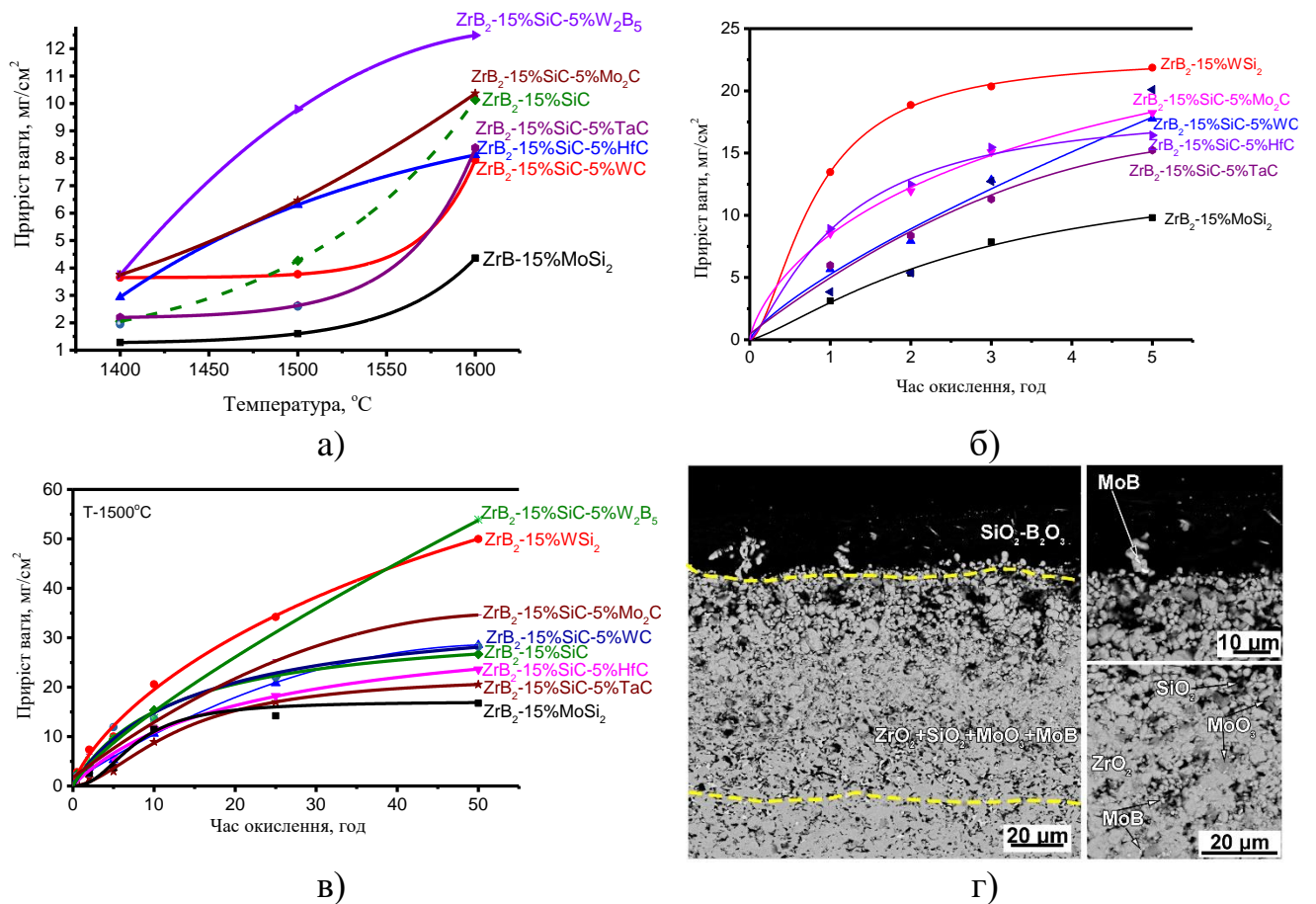


Рисунок 5.18 – Залежність приросту маси: від температури при витримці 2 години для системи ZrB<sub>2</sub>-SiC-тугоплавка сполука (а), від часу при температурі 1500 °C для системи ZrB<sub>2</sub>-SiC-тугоплавке сполука (б), від часу при температурі 1600 °C для системи ZrB<sub>2</sub>-SiC-тугоплавке сполука (в), ZrB<sub>2</sub>-15%MoSi<sub>2</sub> окислений при температурі 1600 °C з витримкою 2 год (г).

Відповідно до отриманих результатів, температура впливає на швидкість окиснення більше, ніж час. Так, у випадку найбільш корозійно стійкого матеріалу швидкість окиснення становить 0,4 мг/см<sup>2</sup> г при температурі 1500 °C, в той час як для температури 1600 °C ця швидкість становить 2 мг/см<sup>2</sup> г. Така значна різниця у швидкостях окиснення пов'язана із тим, що дифузійні процеси, як і сам процес окиснення сильно залежать від температури і при збільшенні останньої прискорюються [100]. Для більше детального та достовірного аналізу було виконано поперечний перетин окислених керамік при температурі 1600°C з витримкою 2 години, рисунок 5.19.

Відповідно до структури в матеріалі відбувається формування твердих розчинів (Zr,Me)B<sub>2</sub>. Для врахування можливих термодинамічно вигідних реакцій,



які відбуваються під час окиснення, слід розглядати окремо окиснення  $ZrB_2$  та  $MeB_2$  так як термодинамічні результати для  $(Zr,Me)B_2$  на даний момент відсутні.

У випадку композиту  $ZrB_2$ -15%SiC-5%Mo<sub>2</sub>C спостерігається утворення декілька рівневої структури з верхнім та середнім шарами окалини і матеріалом, збідненим на бор та кремній. Відповідно до карт елементів, верхній шар даного окисненого матеріалу складається із круглих включень оксиду цирконію в матриці із боросилікатного скла, рисунок 5.19 а. Як можна побачити, в даному випадку рідке боросилікатне скло виконує роль розклинювача оксиду цирконію на окремі зерна чи групу зерен.

Структура шару діоксиду цирконію безпориста, рисунок 5.19 д, та містить включення бориду молібдену, механізм утворення якого відрізняється описаного в роботах [10], [17]. Так, під час окиснення в середньому шарі окалини присутній борид молібдену, який відповідно до діаграми стабільності Mo-B-O [17] може існувати в даних умовах на даній товщині окалини.

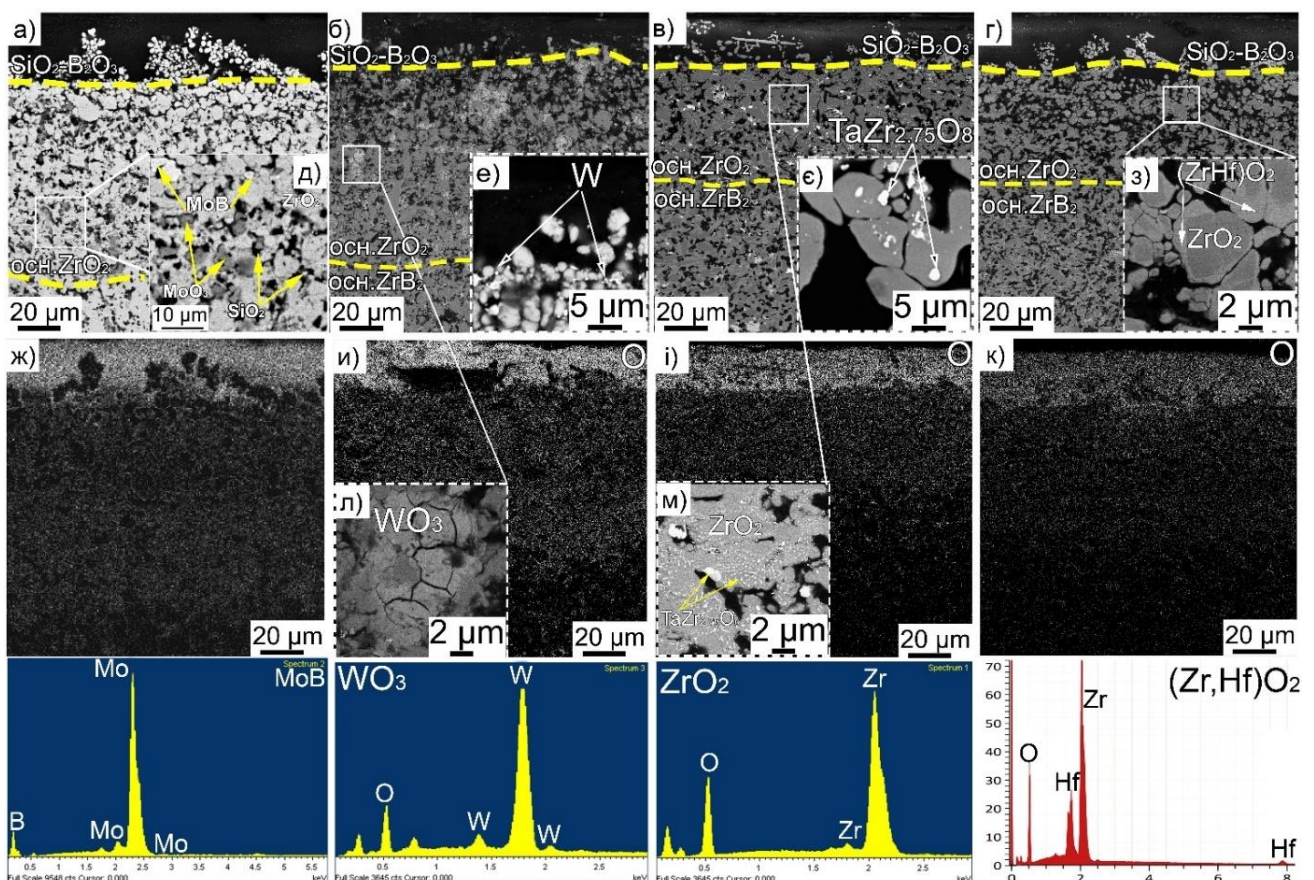
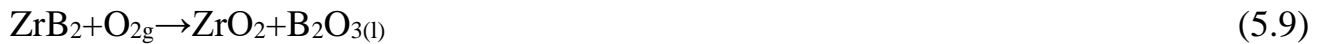


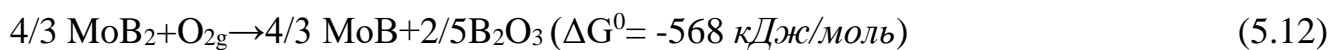
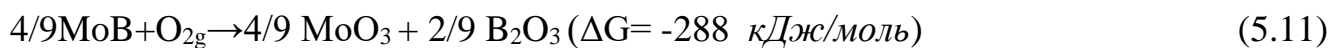
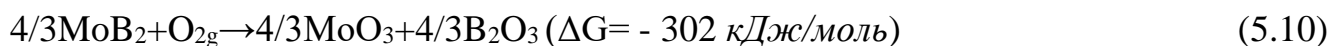
Рисунок 5.19 – Поперечний перетин окисленої кераміки при температурі 1600 °С протягом 2 годин складів: а,д,ж)  $ZrB_2$ -15%SiC-5%Mo<sub>2</sub>C б,е,и,л)  $ZrB_2$ -

15%SiC-5%WC в,є,і,м) ZrB<sub>2</sub>-15%SiC-5%TaC г,з,к) ZrB<sub>2</sub>-15%SiC-5%HfC де ж,и,і,к-розподіл кисню в окалині з відповідними спектрами: MoB, WO<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, (Zr,Hf)O<sub>2</sub>

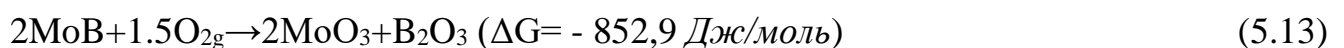
На початкових стадіях починає окислятися борид цирконію [6], з утворенням борного ангідриду та оксиду цирконію:



З іншого боку, якщо розглянути можливі реакції взаємодії бориду молібдену, який розчинений в бориді цирконію отримуємо наступне:

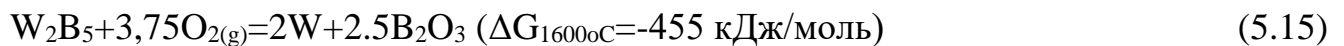
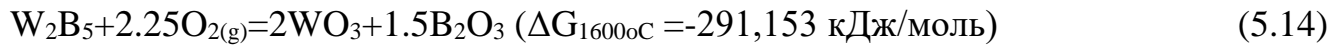


Утворення оксидів молібдену є менш термодинамічно вигідною реакцією під час окиснення MoB<sub>2</sub>. Найбільш термодинамічно вигідною реакцією є утворення бориду молібдену. Включення оксиду молібдену утворюються в середині окалини, про що також повідомлялося в статі [17]. Найбільш термодинамічно вірогідною реакцією окиснення бориду молібдену, який присутній в композиті описується реакцією:



Таким чином, під час окиснення кераміки ZrB<sub>2</sub>-15%SiC-5%Mo<sub>2</sub>C відбуваються наступні процеси: утворення бориду молібдену в окалині за рахунок окиснення MoB<sub>2</sub> до MoB, та окиснення вже присутнього MoB до MoO<sub>3</sub> і продуктів реакції бориду цирконію та карбиду кремнію з киснем.

Композит ZrB<sub>2</sub>-15%SiC-5%WC має інший механізм окиснення. Детально механізм окиснення даних матеріалів отриманих вакуумним гарячим пресуванням описано в статтях [19], [58]. В даному випадку товщина окалини становить ~110 μm при витримці 2 години, в порівнянні із відомими результатами 40-50 μm з витримкою 15 хвилин, рисунок 5.19 б. Процес окиснення відбувається з утворенням частинок з розміром менше 1 мкм, які відповідно до МРСА є чистим вольфрамом, рисунок 5.19 е. Утворення вольфраму та оксиду вольфраму є термодинамічно вигідною реакцією:



Однак існування W чи  $\text{WO}_3$  в окалині перш за все обумовлено умовами окиснення. Як відомо, в процесі окиснення найвища температура реалізується на поверхні окалини і зменшується по перетину, те саме відбувається із тиском, рисунок 5.20.

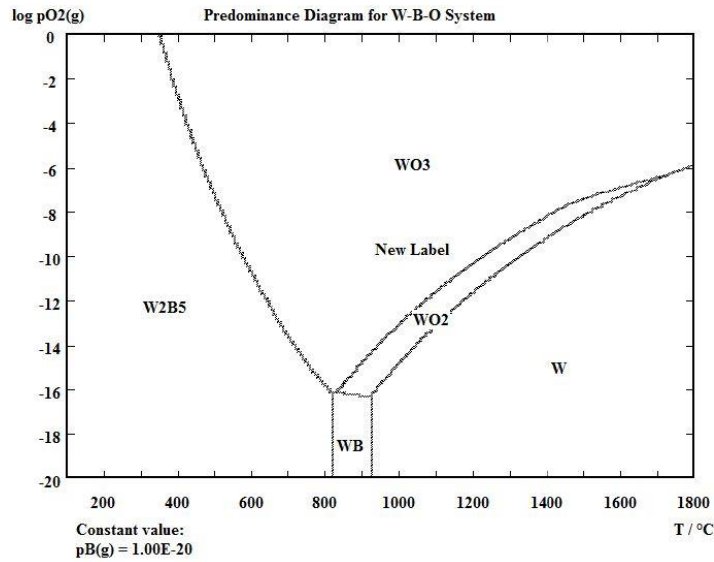


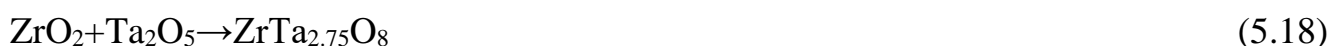
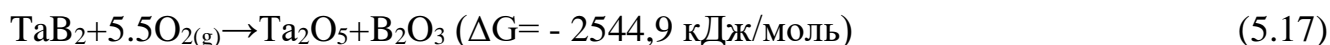
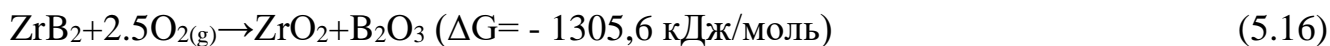
Рисунок 5.20 - Залежність тиску кисню від температури для систем W-B-O

Тобто, в середині окалини  $\text{ZrB}_2$ -15%SiC-5%WC термодинамічно вигідне існування фаз на основі оксиду вольфраму та чистого вольфраму, про що повідомлялося в роботі [58], а точне підтвердження існування чистого вольфраму було зроблено в роботі [105].

Таким чином процес окиснення композиційної кераміки  $\text{ZrB}_2$ -15%SiC-5%WC супроводжується утворенням вольфраму та оксиду вольфраму у матриці із діоксиду цирконію.

Механізм окиснення  $\text{ZrB}_2$ -15%SiC-5%TaC відрізняється від попередніх випадків, рисунок 5.19. У верхній частині окалини на поверхні окисленої кераміки присутня фаза Zr-Ta-O, яка методами МРСА (рисунок 5.19) та РФА (рисунок 5.21) ідентифіковано як  $\text{ZrTa}_{2.75}\text{O}_8$ . В роботах [51], [109], [110] фазу  $\text{ZrTa}_{2.75}\text{O}_8$ , було виявлено після окиснення  $\text{ZrB}_2$ -TaSi<sub>2</sub>. Відмінність між літературними даними та

результатами наших досліджень полягає у середньому шарі окалини. Так як даний композит має структуру «ядро-оболонка» процес окиснення починається із взаємодії кисню з оболонкою, яка являє собою твердий розчин бориду танталу в бориді цирконію. При цьому диборид танталу буде активніше вступати в реакцію ніж диборид цирконію, за рахунок меншої енергії Гібса:



Тому в середньому шарі окалини спостерігається мікроскопічні включення оксиду танталу біля структур «ядро-оболонка» та ядра з оксиду цирконію, а також великі білі включення, які виникли в результаті взаємодії  $(\text{ZrTa})\text{C}$  з киснем.

Композит  $\text{ZrB}_2\text{-15\%SiC-5\%HfC}$  має подібний механізм окиснення до  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  оскільки як гафній має високу спорідненість до цирконію.

Особливістю процесу окиснення в даному випадку є те що  $\text{HfB}_2$  який знаходиться в оболонці  $(\text{Zr,Hf})\text{B}_2$  реагує першим за таким же самим механізмом як і у випадку  $\text{ZrB}_2\text{-15\%SiC-5\%TaC}$ . Утворений оксиду гафнію формує твердий розчин із оксидом цирконію [118], тому структурно не спостерігаються чітких змін, де частинки оксиду цирконію оточені оболонкою твердого розчину  $(\text{Zr,Hf})\text{O}_2$ , рисунок 5.19 з.

При додаванні карбиду гафнію стійкість до окиснення є найбільшою серед композитів  $\text{ZrB}_2\text{-15\%SiC-5\%MeC}$ . Пояснення даного ефекту, швидше за все, пов'язане із високою стійкістю до окиснення гафнію чи бориду гафнію. Відомо, що оксид гафнію має вищу температуру переходу від моноклінної до тетрагональної модифікації [119] і завдяки його додаванню до  $\text{ZrO}_2$  підвищується температура фазового переходу [68].  $\text{HfO}_2$  також має більшу енергію дифузії по кисню [120], ніж  $\text{ZrO}_2$  [121], що також ускладнює дифузії  $\text{O}_2$  через окалину. Таким чином, саме при додаванні  $\text{HfC}$  до  $\text{ZrB}_2\text{-15\%SiC}$  відбувається формування окалини із найнижчою дифузії по кисню.



Основною фазою у всіх випадках є моноклінний оксид цирконію із включенням інших оксидів. Так само як і в попередньому випадку спостерігається утворення тетрагонального оксиду цирконію за рахунок присутності атмосфери СО. Аналізуючи дифрактограми на кутах від 14 до 28 можна помітити утворення гало, що вказує на утворення рентген аморфної фази, 5.22 а., що відповідає фазі на основі  $\text{SiO}_2$ .

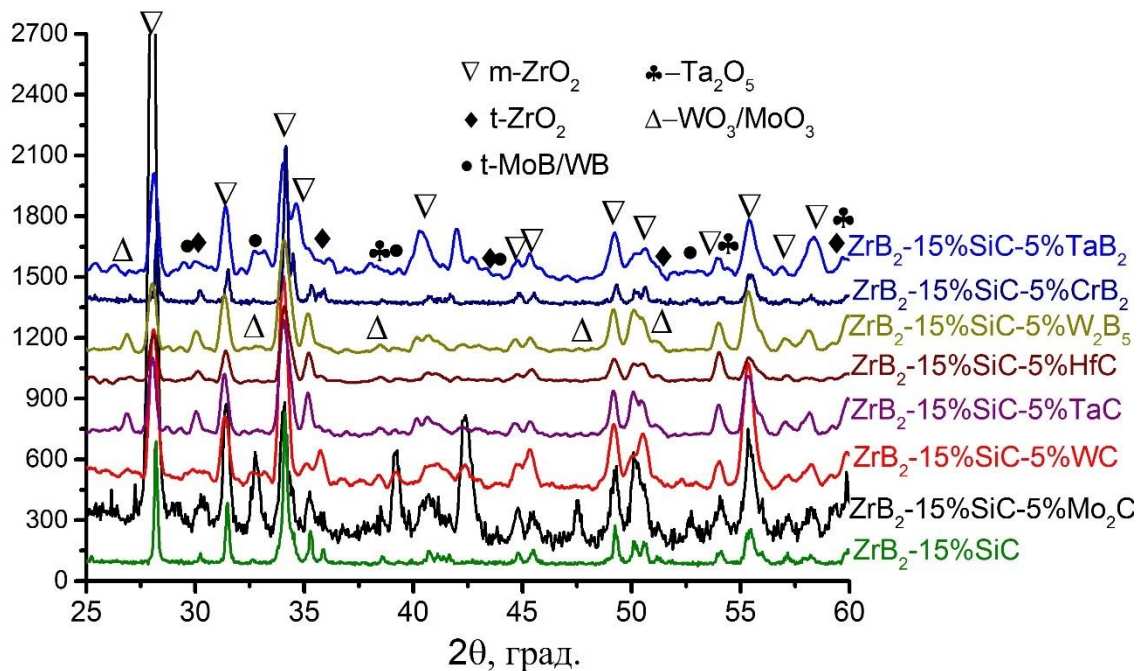


Рисунок 5.21 – РФА окисленої кераміки при температурі 1600 °С та витримці 2 години

Аналізуючи утворену аморфну фазу за допомогою правила Еренфеста [122] було встановлено наступне, рисунок 5.22б. Легування утвореного на поверхні борисікатного скла на основі  $\text{SiO}_2$  під час окиснення металевими елементами (цирконією, танталом, вольфрамом чи молібдено) призводить до зменшення його товщини. Розчинення металевих елементів в  $\text{SiO}_2$  підтверджується методом мікрорентгеноспектрального аналізу, рис. 5.22 в. Даний ефект пов'язаний з тим, що в боросікатному склі дані метали розчиняючись, зменшують радіус першої координаційної сфери і утворюють бар'єр для проникнення кисню всередину матеріалу зменшуючи його товщину. І як наслідок підвищуються стійкість до високотемпературного окиснення.

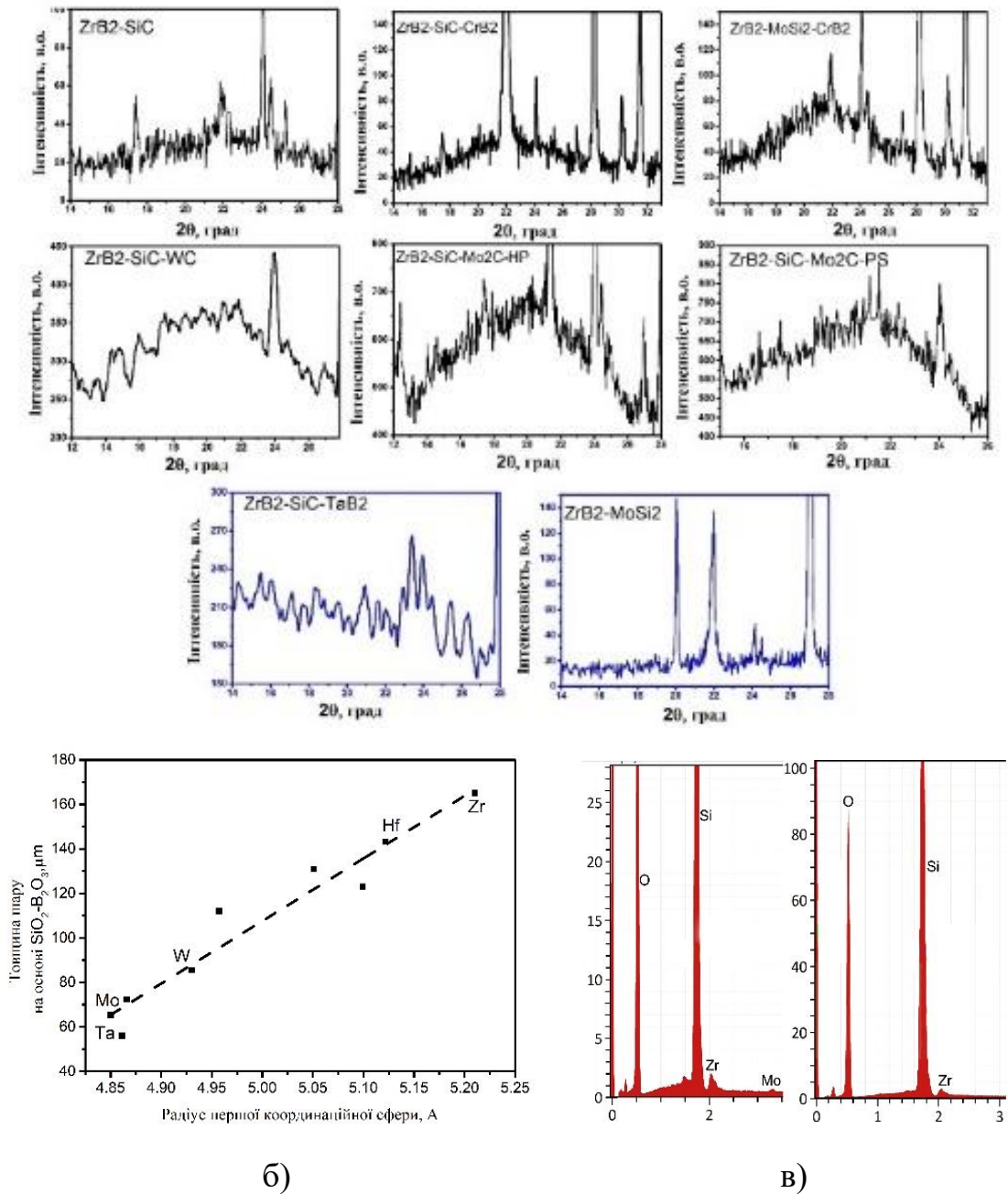


Рисунок 5.22 – Дифрактограма окислених матеріалів на кутах від 14 до 28 градусах а) та залежність радіусу першої координаційної сфери для аморфного оксиду кремнію від його товщини (б) та спектри боросилікатного скла (в)

Таким чином стійкість до окиснення кераміки на основі ZrB<sub>2</sub>-15%SiC суттєво підвищується при введенні добавок і визначається структурним станом. Суттєва різниця в структурі окалини в першу чергу пов'язана із структурно фазовим складом композиційної кераміки. Як було показано вище структура композитів ZrB<sub>2</sub>-15%SiC-5%MeC складається із: ZrB<sub>2</sub>, SiC, MoB(WB), твердого розчину на основі

ZrC та твердого розчину  $(Zr,Me)B_2$ . Оскільки чисті компоненти ( $ZrB_2$ , SiC, MoB (WB),) не можуть так суттєво впливати на фазовий склад окалини та визначати на стійкість до окиснення через утворення подібних продуктів реакції. Тому визначальним фактором є процес окиснення оболонки  $(Zr,Me)B_2$  так як саме різниця в хімічному складі оболонки визначає фазовий склад окалини, і як наслідок стійкість до окиснення.

На рисунку 5.23 представлена модельна схема процесу окиснення кераміки  $ZrB_2$  з різним типом оболонки  $(Zr,Me)B_2$ . У випадку коли більш енергетично вигідно окиснення добавки в оболонці  $(Zr,Me)B_2$  чим чистому бориду цирконію спочатку окислюється добавка з утворенням дрібних окислів ( $TaZr_{2.75}O_8$ ), як це спостерігається у випадку  $(Zr,Ta)B_2$ , рисунок 5.23. Коли енергії активації має однакове значення, то процес відбувається одночасно для  $(Zr,Mo)B_2$  чи  $(Zr,W)B_2$  з утворенням MoB та W та  $WO_3$ . При окисленні  $(Zr,Hf)B_2$  утворюється більш стійка до окиснення оболонка із твердого розчину  $(Zr,Hf)O_2$  із ядром оксиду цирконію.

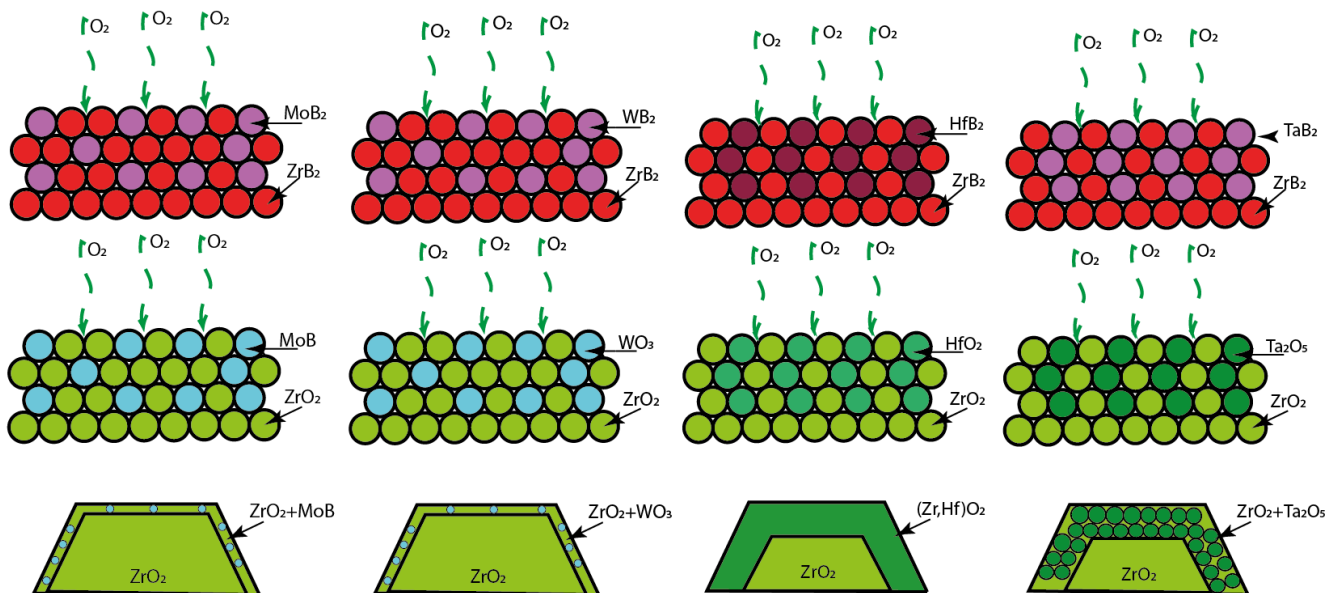


Рисунок 5.23 – Схема процесу окиснення оболонки  $(Zr,Me)B_2$  при температурі  $1600\text{ }^\circ\text{C}$

Зокрема у випадку  $(Zr,Mo)B_2$  чи  $(Zr,W)B_2$  відбувається формування не тільки оксидних фаз, а  $MoB$  і  $W$ . Це пов'язана із тим що на границі розділу газ окалини тиск кисню вищий, чим в середині окалини що створює такі умови при яких можуть існувати не тільки окисли, а інші високотемпературні фази відповідно до діаграм стабільності які наведені вище.

Таким чином найбільш жаростійким композитом поряд із  $ZrB_2-15\%MoSi_2$  виявився  $ZrB_2-15\%SiC-5\%HfC$  при температурі  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  з витримкою в 2 години. Особливістю є те що процес окиснення кераміки на основі бориду цирконію є структурочутливою складовою. На початкових стадіях окиснення в кераміці відбувається окиснення оболонки, яка визначає подальший механізм окиснення. Елементи, які мають вищу спорідненість до кисню та не утворюють із оксидом цирконію твердих розчинів, такі як тантал, окислюються утворюючи окремі включення  $TaZr_{2.75}O_8$ . У випадку близької спорідненості до кисню і завдяки здатністю до утворення твердих розчинів структура ядро-оболонка зберігається навіть під час процесу окиснення із відповідними оксидними фазами, наприклад випадку гафнію. У структурі ядро оболонка, де оболонка утворена додавання вольфраму чи молібдену спострігаються включення більш термодинамічно стабільних фаз у випадку молібдену-борид молібдену, вольфраму-оксид вольфраму. Наші композити  $ZrB_2-15\%SiC-5\%MeC$  мають приблизно однакову стійкість до високотемпературного окиснення, однак володіють рядом інших відмінностей. Наприклад карбід молібдену дозволить отримати матеріал при найнижчій температурі, однак з мінімальною міцністю при  $1800^\circ\text{C}$  карбід вольфраму має найвищу температуру спікання і відповідно має найвищу міцність при високотемпературних випробуваннях.

### 5.2.3 Стійкість до окиснення при температурі 1500°C з витримкою 50 годин

При створенні ультра високотемпературних матеріалів також необхідно забезпечити тривалий ресурс їх експлуатації при високих температурах. Тому для визначення можливості застосування розроблених матеріалів на основі  $ZrB_2$  в екстремальних умовах необхідно дослідити їх стійкість до високотемпературного окиснення при довготривалій витримці. Переважна більшість опублікованих на сьогодні наукових праць присвячена дослідженню стійкості кераміки на основі бориду цирконію до високотемпературного окиснення при витримці не більше 10-15 годин [57, 45] і лише в одній роботі дослідження високотемпературної стійкості кераміки на основі  $ZrB_2$  вивчали при температурі 1400°C протягом 100 годин [75]. Висока стійкість характерна для матеріалів де не відбувається зміни хімічного складу та відшарування окалини від основи.

У даній роботі процес окиснення композиційних матеріалів системи кераміки на основі  $ZrB_2$ , отриманих методом гарячого пресування, вивчали при температурі 1500°C з витримкою 50 годин. Відповідно до залежності приросту маси від часу (рисунку 5.18) на ряду із найбільш жаростійкою керамікою  $ZrB_2-15\%MoSi_2$  розташована кераміка  $ZrB_2-15\%SiC$  з карбідними добавками. Висока стійкість до окиснення характерна для матеріалів, в яких не відбувається зміни хімічного складу та відшарування окалини від основи. Тому після окиснення методами МРСА та РФА вивчали структурно-фазовий склад та товщину окалини на поверхні зразків кераміки (рис. 5.24, рис.5.25).

Внаслідок окиснення на поверхні композиційних матеріалів утворюється окалина, яка складається з трьох прошарків: верхній – боросилікатне скло  $SiO_2-B_2O_3$ ; нижній – шар на основі  $ZrO_2$  з іншими оксидами та шар збіднений на бор та кремій.

Оскільки швидкість реакції окиснення кремнієвмісних елементів при даній температурі є найвищою, то в першу чергу відбувається формування прошарку боросилікатного скла. Подальше окиснення композитів залежить від того,

наскільки ефективно прошарок  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  перешкоджає проникненню кисню вглиб матеріалу. Зокрема, можна відмітити, що найменша товщина окалини спостерігається на поверхні композиту  $\text{ZrB}_2\text{-15\%SiC-5\%WC}$ , для якого характерним є формування досить щільного прошарку  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ .

Порівняно з короткочасними випробуваннями (2 год) особливістю процесу окиснення керамічних матеріалів при тривалій витримці (50 год) є утворення на їх поверхні окалини  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  більшої товщини ( $> 30$  мкм) (рис. 5.25). Іншим важливим аспектом є стабілізація оксиду цирконію в високотемпературну фазу при довготривалій витримці. Так при витримці в 2 год. кількість  $t\text{-ZrO}_2$  становила  $\sim 10\%$ , а при витримці в 50 год. –  $72\%$ , рис. 5.24. Тобто, під впливом довготривалої витримки відбувається формування високотемпературної стабільної окалини, яка захищає матеріал від подальшого впливу кисню.

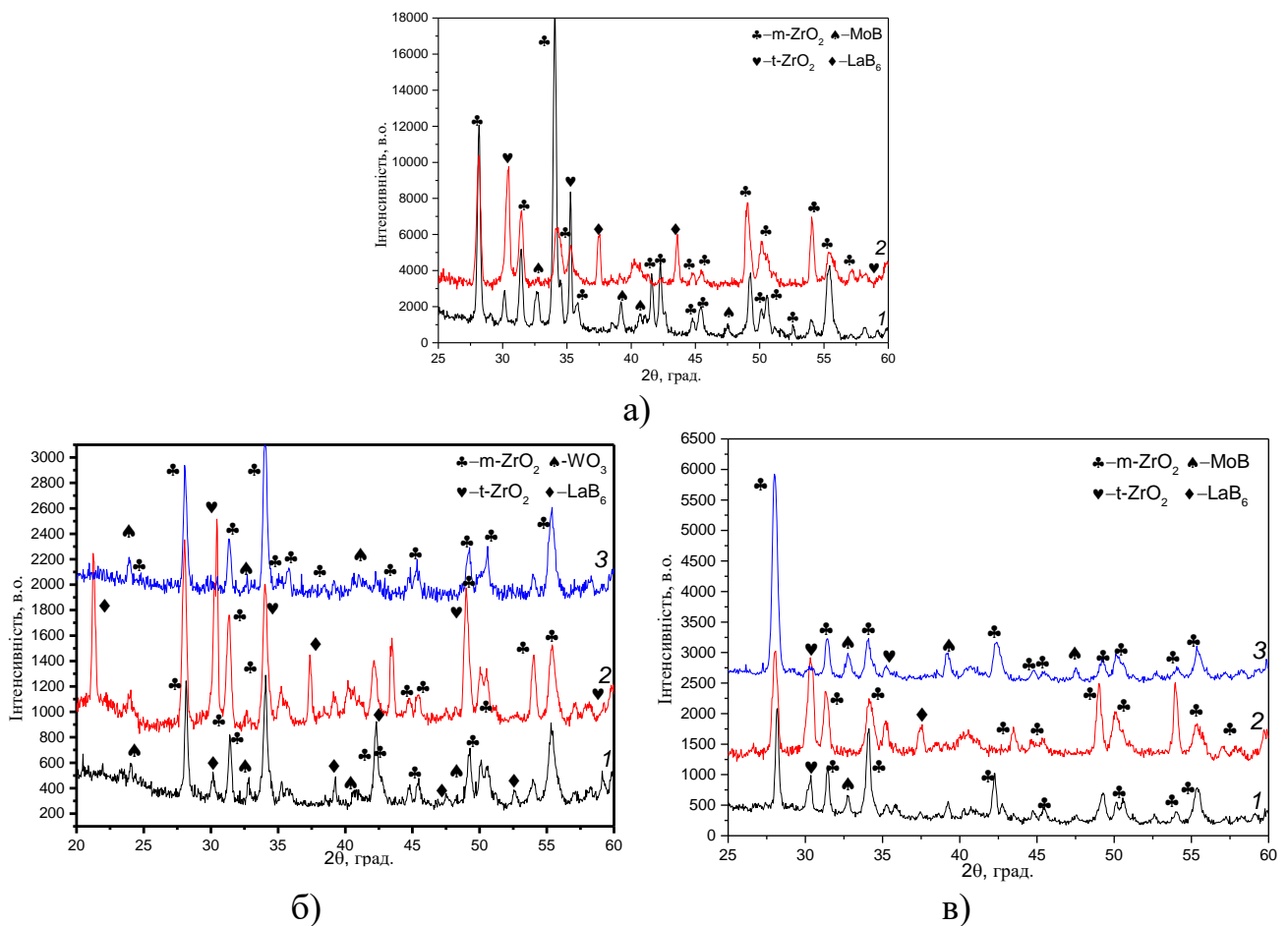


Рисунок 5.24 – РФА з поверхні окисленої кераміки при температурі  $1\text{-T-1500}$  °C;  $t\text{-2 год.}$   $2\text{-T-1500 °C;}$   $t\text{-50 год.}$   $3\text{-T-1600 °C;}$   $t\text{-2 год.}$  для складів : а)  $\text{ZrB}_2\text{-15\%MoSi}_2$  б)  $\text{ZrB}_2\text{-15\%SiC-5\%WC}$  в)  $\text{ZrB}_2\text{-15\%SiC-5\%Mo}_2\text{C}$



При цьому товщина окалини та її окремих прошарків визначається вмістом легуючої добавки до композитів  $ZrB_2$ -15%SiC. Аналізуючи дані рис. 5.25, можна відмітити, що найменшу товщину окалини має композит  $ZrB_2$ -MoSi<sub>2</sub>, що пов'язано з механізмом окиснення [17].

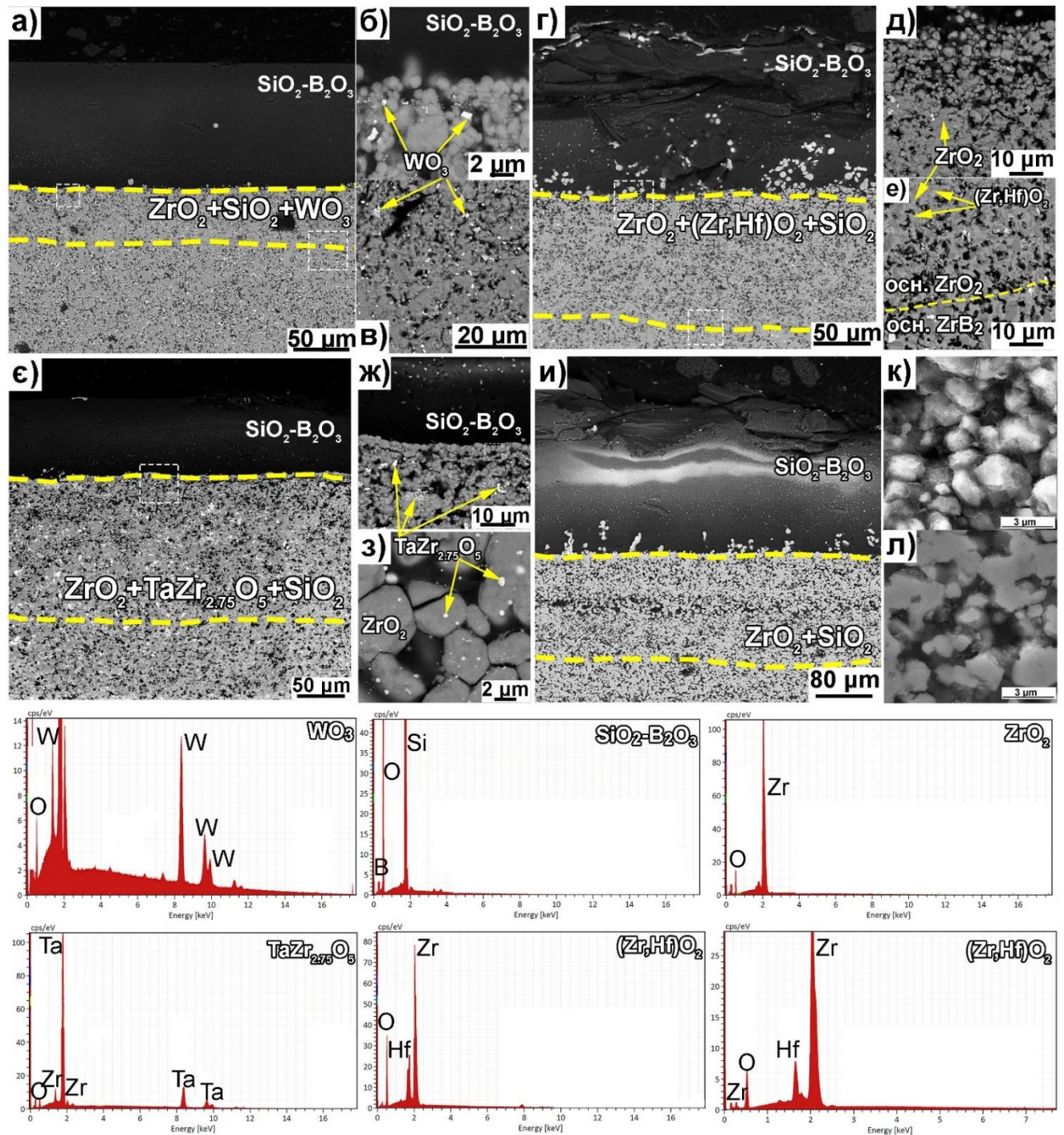


Рисунок 5.25 – Поперечний перетин окисленої кераміки при температурі 1500°C з витримкою 50 годин: а)  $ZrB_2$ -15%SiC-5%WC б)  $ZrB_2$ -15%SiC-5%HfC в)  $ZrB_2$ -15%SiC-5%TaC г)  $ZrB_2$ -15%SiC



Таблиця 5.3 - Товщина окалини, фазовий склад та приріст ваги при температурі 1500 °С з витримкою 50 год кераміки на основі  $ZrB_2$

Склад, об.%	Товщина окалини, мкм		Фазовий склад окалини	Приріст ваги, мг/см <sup>2</sup>
	SiO <sub>2</sub> - B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мкм	ZrO <sub>2</sub> осн., мкм		
ZrB <sub>2</sub> -15%SiC	158±43	152±33	ZrO <sub>2</sub> ,SiO <sub>2</sub>	28,7±1,4
ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-5%Mo <sub>2</sub> C	103±12	156±19	ZrO <sub>2</sub> ,SiO <sub>2</sub> ,MoB,MoO <sub>3</sub>	34,1±1,9
ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-5%WC	116±10	64±11	ZrO <sub>2</sub> ,SiO <sub>2</sub> ,W,WO <sub>3</sub>	26,3±2,4
ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-5%TaC	68,5±16	122±13	ZrO <sub>2</sub> ,SiO <sub>2</sub> ,TaZr <sub>2</sub> O <sub>7.25</sub>	20,6±3,7
ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-5%HfC	104±18	82±15	ZrO <sub>2</sub> ,SiO <sub>2</sub> ,(Zr,Hf)O <sub>2</sub>	23,6±3,4
ZrB <sub>2</sub> -15%SiC-5%W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	147±30	211±58	ZrO <sub>2</sub> ,SiO <sub>2</sub> ,W,WO <sub>3</sub>	53,7±5,4
ZrB <sub>2</sub> -MoSi <sub>2</sub>	27,7±4	56,7±8	ZrO <sub>2</sub> ,SiO <sub>2</sub> ,MoB,MoO <sub>3</sub>	16,8±2,4
ZrB <sub>2</sub> -WSi <sub>2</sub>	260±25	345±60	ZrO <sub>2</sub> ,SiO <sub>2</sub> ,WO <sub>3</sub>	49,2±6,4

Таким чином, під час довготривалої витримки (50 годин) при температурі 1500°C в середовищі повітря процес окиснення кераміки на основі бориду цирконію із кремнієвміщуючими фазами (SiC чи MoSi<sub>2</sub>) зводиться до: утворення більш товстого шару боросилікатного скла на поверхні матеріалу, в порівняння із витримкою в 2 години, який в деяких випадках перевищує товщину оксиду цирконію. Фазовий склад окалини не залежить від температури чи часу витримки відповідно до РФА, рисунок 5.24 .

Загалом механізм окиснення керамічних матеріалів ZrB<sub>2</sub>-15%SiC з добавками карбідів (Mo<sub>2</sub>C, WC, HfC, TaC) та боридів (W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>) при температурі 1500 °С протягом 50 годин аналогічний механізму окиснення цих матеріалів при витримці 2 години. Однак, найбільш сприятливою реакцією в даних умовах є взаємодія кремнієвмісної фази (SiC чи MoSi<sub>2</sub>) із киснем з утворенням боросилікатного скла. Так як швидкість реакції окиснення кремнієвмісних елементів, при даній температурі, є найвищою [123], [124].

### 5.2.4 Вплив технології на стійкість до окиснення

Для визначення впливу технології отримання на стійкість до високотемпературного окиснення керамік  $ZrB_2-15\%SiC-5\%WC$  та  $ZrB_2-15\%SiC-5\%Mo_2C$  було виконано піроцес окислення при температурах  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  та  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ , результати яких наведено на рисунку 5.26. Як видно із отриманих результатів, стійкість до окиснення суттєво залежить від композиції так і технології отримання що імовірно пов'язано із структурним станом кераміки.

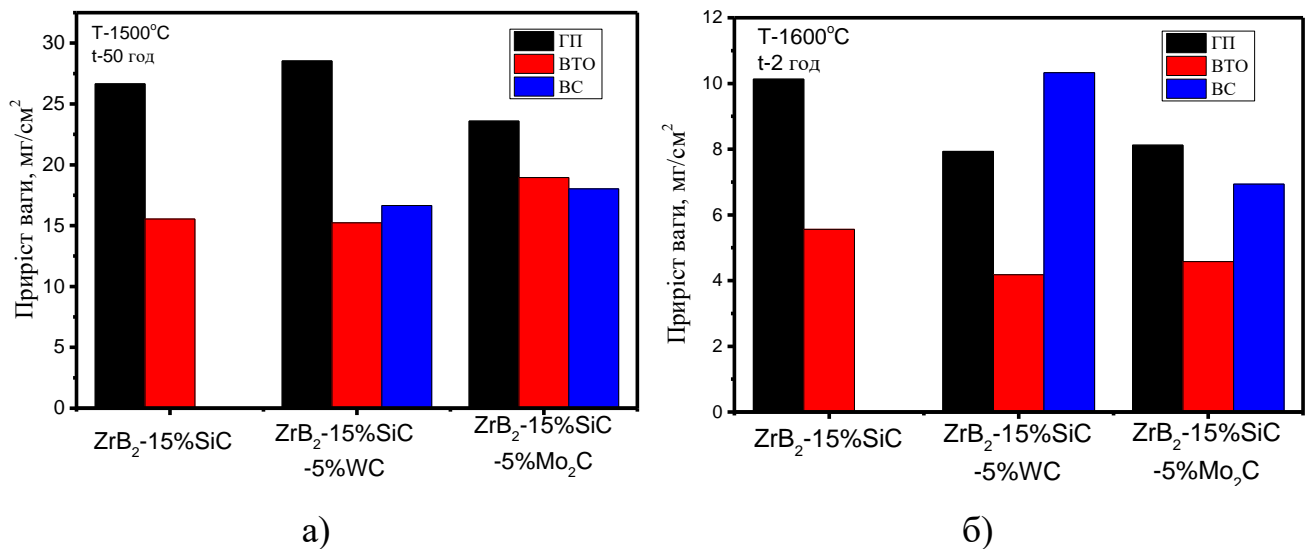


Рисунок 5.26 – Порівняння приросту маси для керамік отриманих за допомогою різних технологій при температурі  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  з витримкою 50 год. (а) та при температурі  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  з витримкою 2 год. (б)

Для більш детального аналізу було виконано поперечний перетин зразків окисленої кераміки при температурі  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  з витримкою 2 години, рисунок 5.27., 5.28. Можна зробити висновок що технологія отримання не впливає на фазовий склад окалини, але впливає на його товщину. У ГП кераміки спостерігається більша пористість ніж у ВС чи WTO матеріалу. Як відомо, пористість негативно впливає на стійкість до окиснення оскільки більша кількість кисню може проникнути в матеріалу і провзаємодіяти з матрицею утворивши оксиди на поверхні.

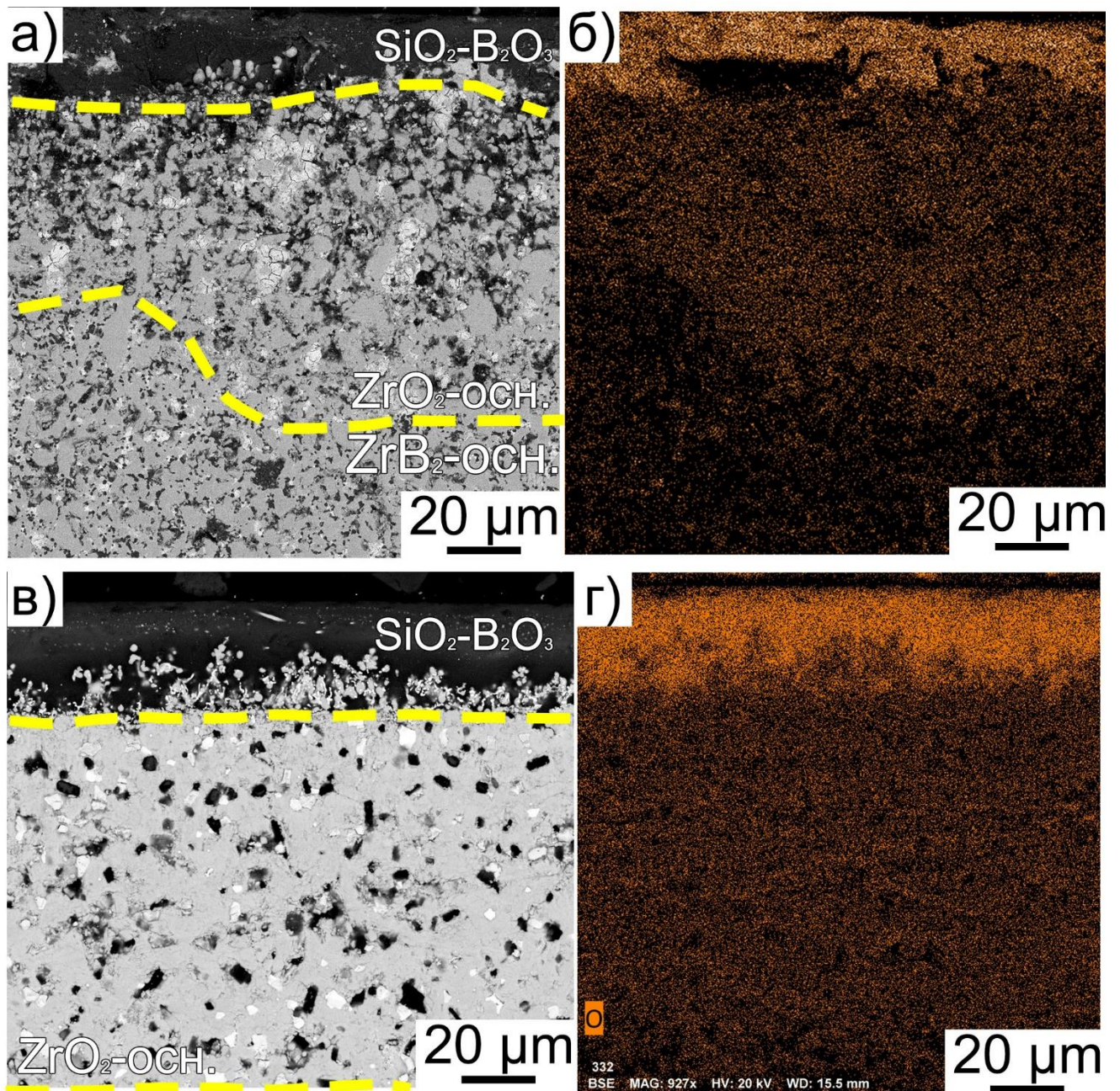


Рисунок 5.27 – Поперечний перетин окисленої кераміки  $ZrB_2$ -15%SiC-5%WC при  $1600^\circ\text{C}$  протягом 2 години отриманої технологією ГП (а,б) та технологією вакуумного спікання (в,г)

Однак, при однаковій щільності для керамік  $ZrB_2$ -15%SiC-5%Mo<sub>2</sub>C отриманих методом ВС та ВТО спостерігається деяка різниця. Враховуючи розмірний розмір фаз (таблиця 5.2), а саме розмір зерен карбиду кремнію, який виконує роль захисту матеріалу від окиснення в температурному інтервалі  $1200$ - $1600^\circ\text{C}$  можна побачити, що у ВТО кераміки розмір зерен менший.



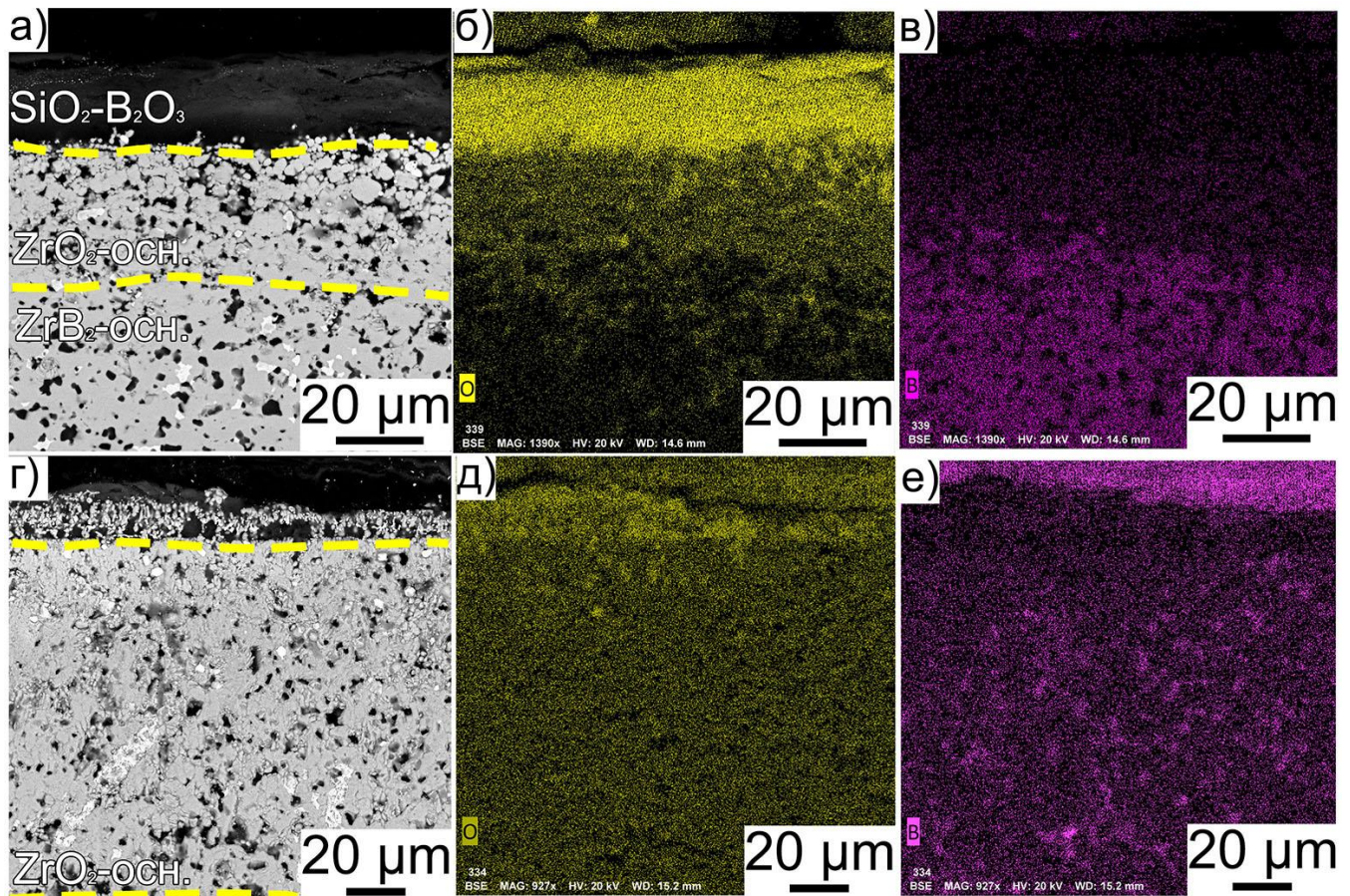


Рисунок 5.28 – Поперечний перетин окисленої кераміки  $ZrB_2$ -15%SiC-5%Mo<sub>2</sub>C при 1600°C протягом 2 години отриманої технологією ВТО (а-в) та технологією вакуумного спікання (г-е), де б,д розподіл атомів кисню та в,е розподіл атомів бору

Як повідомляється в роботі [44], [124], менший розмір зерна карбиду кремнію позитивно впливає на стійкість до окиснення, за рахунок того, що частинка швидше вступає в реакцію і тим самим швидше створюється стійкий захисний шар на поверхні. Даний ефект спостерігається і в нашому випадку. При зменшенні розміру зерна карбиду кремнію в базовій системі  $ZrB_2$ -15%SiC збільшується кількість зародків  $SiO_2$ , яка в свою чергу розтікаючись по поверхні утворюють стійке скло, яке зменшує дифузію кисню всередину, рисунок 5.29 в. У випадку коли розмір зерна SiC перевищує 8 мкм він повністю витрачається на утворення кремнезему.



Даний ефект сильно виражений коли матеріал був отриманий методом вакуумного спікання, рисунок 5.29 г.

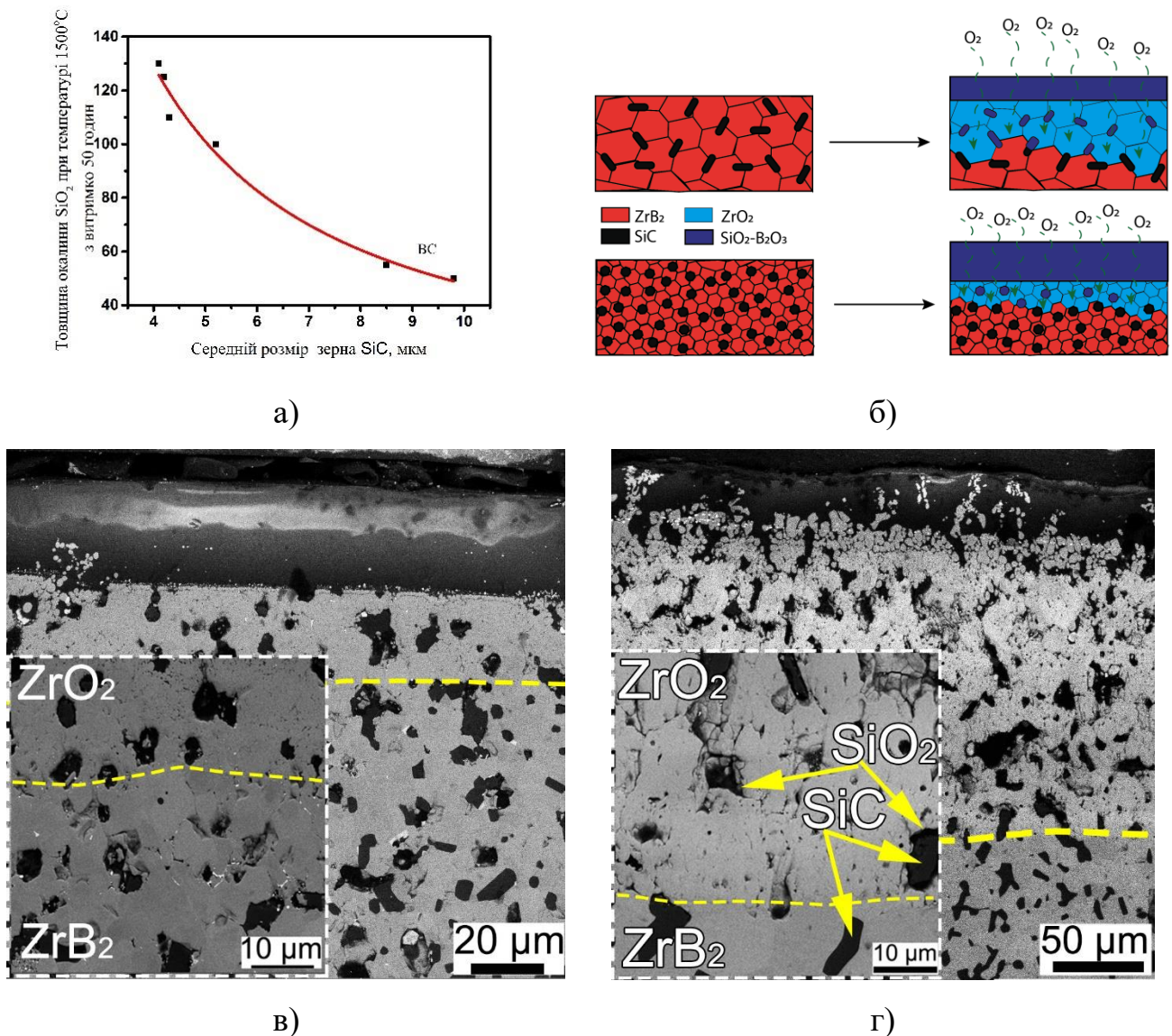


Рисунок 5.29 – Залежність товщини шару SiO<sub>2</sub> від розміру зерна SiC (а) та (б) поперечний перетин кераміки ZrB<sub>2</sub>-15%SiC отриманої вакуумним спікання окисленої при температурі 1500°C з витримкою 2 години, в) схема процесу окиснення

Ця ситуація спостерігається при збільшенні часу витримки при температурі 1500°C, де товщина шару оксиду кремнію може перевищувати 30 мкм, рис. 5.35. Товщина окалини на основі оксиду цирконію більша при використанні технології ВС, що пов'язане із меншою товщиною боросилікатного скла, яке на початкових

стадіях відіграє роль захисту від окиснення. Підвищення температури чи часу витримки призводить до того, що у матеріалі отриманому технологією ВС утворений шар  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  тонкий і кисню легше дифундувати та окислювати матеріал як це показано на рисунку 5.35 в. Справа в тому, що при використанні технології ВС розмір зерна карбїду кремнію значно більший. Тобто, кількість зерен карбїду кремнію на площу менша, що призводить до утворення тоншої окалини  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  і як наслідок більшої окалини на основі оксиду цирконію.

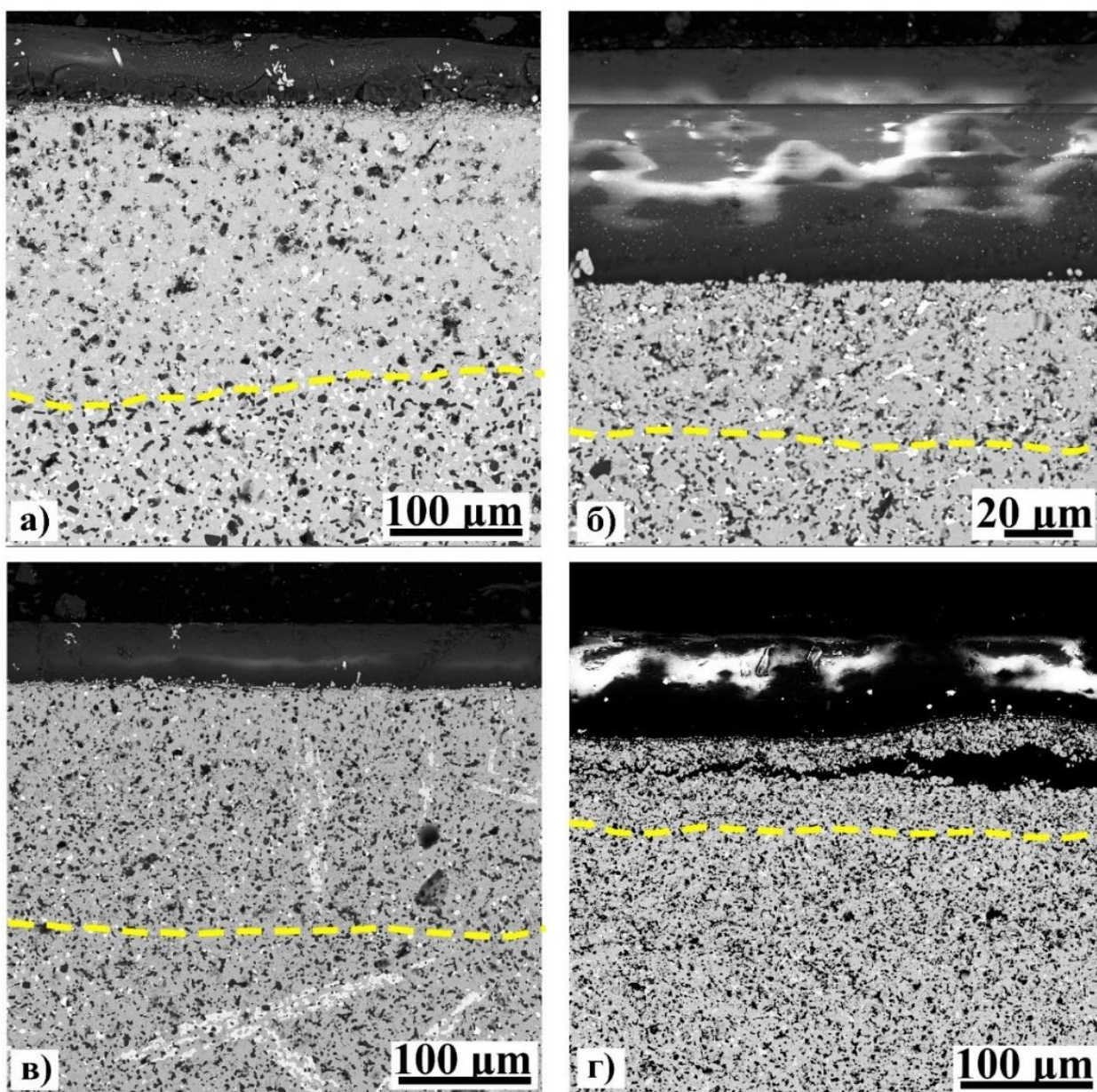


Рисунок 5.30 - Поперечний перетин окисленої кераміки при температурі  $1500^\circ\text{C}$  з витримкою 50 годин складу  $\text{ZrB}_2\text{-15\%SiC-5\%WC}$  отриманої методом ВС (а) та ВТО(б) і  $\text{ZrB}_2\text{-15\%SiC-5\%Mo}_2\text{C}$  отриманої методом ВС(в) та ВТО(г)



Таким чином, для досягнення міцності як при кімнатній так і температурі 1800°C та стійкості до високотемпературного окиснення необхідно зберігати менший розмір зерен в матеріалі. Запропонована комбінована технологія дозволяє не тільки зменшити вміст кисню, а і отримати високощільні матеріали з оптимальним розміром включень, який дозволяє підвищити стійкість до окиснення.

### **5.3 Вплив окиснення на міцність кераміки на основі $ZrB_2$**

Дослідження процесів окиснення кераміки на основі бориду цирконію починаючи з 80 років 20 століття і до сьогодні має велику кількість результатів. Встановлено, як вплив тугоплавких компонентів так і металів на стійкість до високотемпературного окиснення. Однак, існує невелика кількість роботи, які показують як саме окиснення впливає на механічні характеристики в особливості на залишкову міцність. Так відомі роботи в яких показано, що використовуючи окиснення до температур 1400°C з часом витримки до 2 годин можна отримати на поверхні боросилікатне скло яке заліковує дефекти на поверхні матеріалу [125]–[129] тим самим підвищуючи міцність кераміки. У нашому випадку окиснення проводилося при температурах 1300-1600 °C з витримкою до 50 годин, що в більшій мірі відповідає робочим умовам кераміки. Залежність залишкової міцності від температури та час представлено на рисунку 5.31.

Отриманні результати показують, що міцність керамічних матеріалів після окиснення може зменшуватися, або залишатися не змінними на всьому температурному інтервалі. Особливу увагу на себе звертає те що температурний фактор впливає більше ніж час витримки при температурі рисунок 5.31 а,б. Дана особливість пов'язана перш за все із станом поверхні матеріалу після випробувань, так як міцність це величина, яка залежить від стану поверхні в особливості для керамічних матеріалів [130].



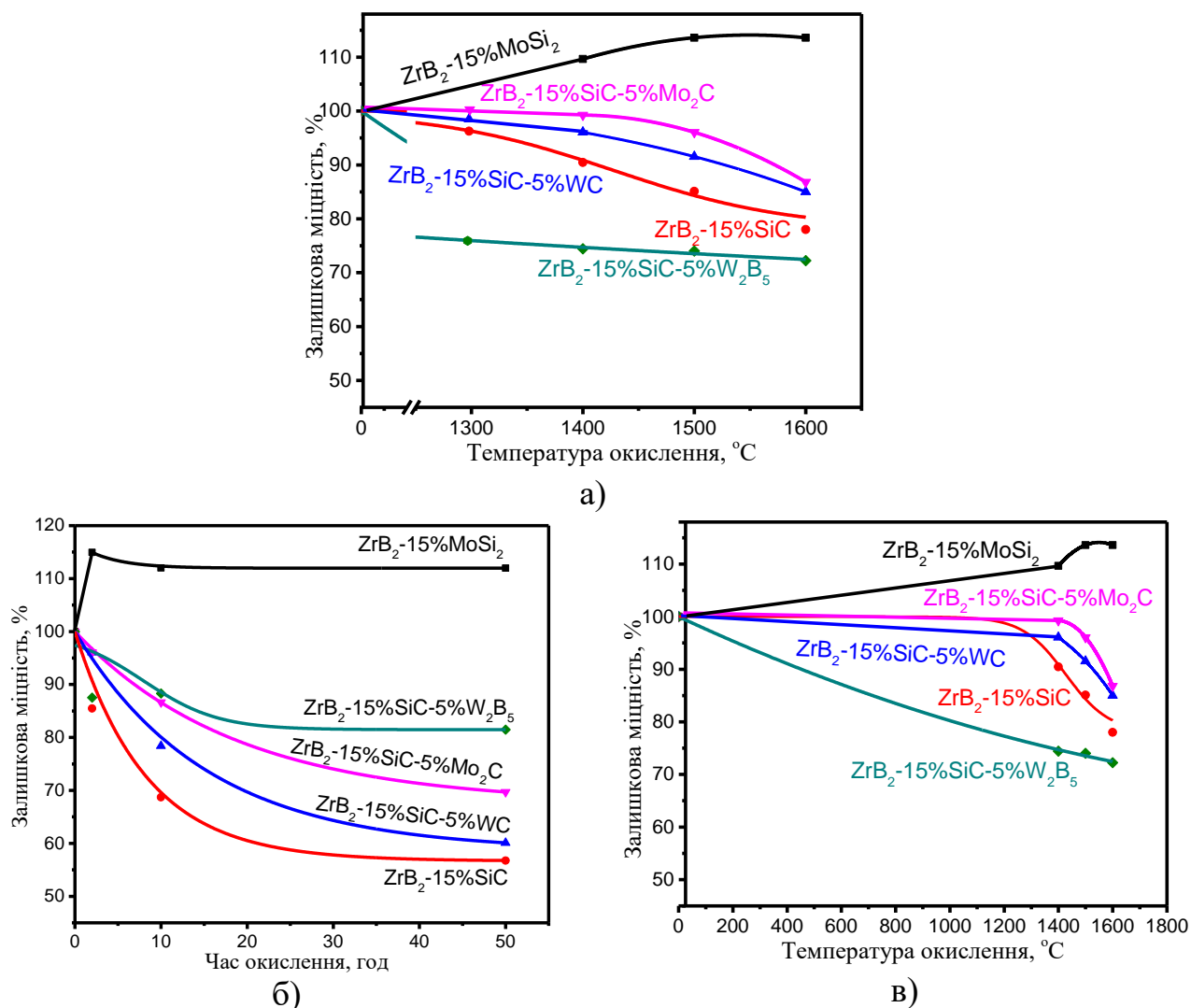


Рисунок 5.31 – Залежність міцності на згин від температури окиснення при витримці 2 години (а), від часу при температурі 1500°C (б) та від часу при температурі 1600°C

Так для композиту ZrB<sub>2</sub>-15%MoSi<sub>2</sub> окиснення не впливає на рівень фізико механічних властивостей, за рахунок того що в процесі окиснення утворюється захисна плівка на поверхні, з мінімальною кількістю кратерів і дефектів, рисунок 5.32 а. У випадку ZrB<sub>2</sub>-15%SiC залишкова міцність суттєво зменшується, за рахунок гіршої корозійної стійкості. Введення WC і Mo<sub>2</sub>C дозволяє підвищити як рівень корозійної стійкості так і залишкову міцність, однак вона нижча чим у найбільш корозійно стійкого композиту, що пов'язане із утворенням кратерів на поверхні матеріалу з розмірами більше 50 мкм, рисунок 5.32 д,е.

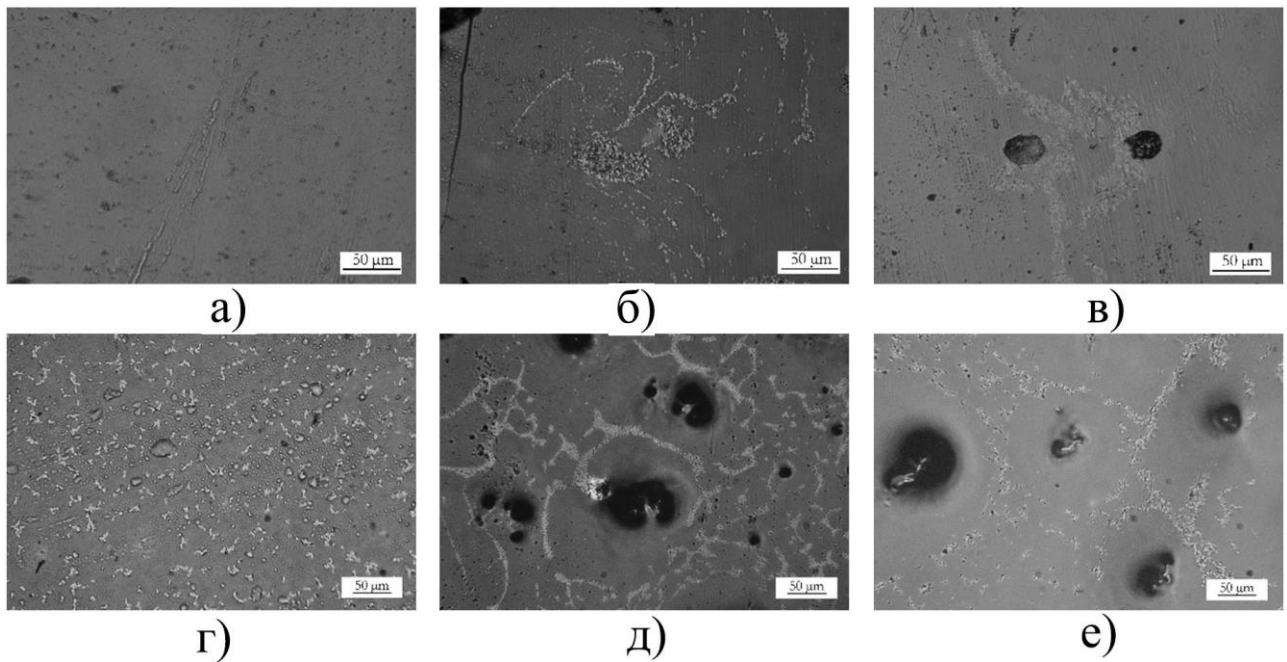


Рисунок 5.32 – Поверхня керамічних матеріалів після окиснення при температурі 1500°C (а,б,в) і 1600°C(г,д,е): а,г-MoSi<sub>2</sub>; б,д-SiC-WC; в,е- SiC-Mo<sub>2</sub>C;

Можна припустити, що кратери на поверхні композиційної кераміки утворилися в результаті двох процесів:

- випаровування борного ангідриду з поверхні оксидної плівки;
- окиснення карбїду кремнію, яке супроводжується виділенням CO<sub>g</sub>/CO<sub>2g</sub>.

Згідно даних робіт [131]–[134] максимальна кількість кратерів на поверхні окиснених зразків композиційної кераміки на основі ZrB<sub>2</sub>, спостерігається при їх витримці в окисному середовищі протягом 2 годин. Подальше збільшення часу витримки призводить до зменшення кількості кратерів за рахунок збільшення товщини плівки боросилікатного скла.

Відповідно до наших результатів на залишкову міцність кераміки після окиснення можуть впливати наступні фактори: а) фазовий склад окалини та її товщина, б) стан поверхні після окиснення (наявність кратерів та пустот), в) різниця коефіцієнтів термічного розширення продуктів окиснення. Для розуміння особливостей впливу процесів окиснення на процеси руйнування кераміки при високих температурах розглянемо кожний із цих факторів більш детально.

Як було показано вище, товщина окалини в першу чергу визначається її структурно-фазовим складом і може становити від 50 до більше чим 100 мкм. Як

відомо, оксидний шар товщиною в 1 мкм може суттєво впливати на механічні властивості кераміки [135]. В деяких випадках оксидний шар на поверхні композиційної кераміки призводить до погіршення властивостей, а в деяких випадках – внаслідок формування оксидного шару відбувається заліковування дефектів на поверхні кераміки, що сприяє збереженню чи підвищенню властивостей. Залежність залишкової міцності від приросту маси після окислення для композиційних керамік на основі  $ZrB_2$  наведено на рисунку 5.38 а. У випадку, коли приріст маси композиційної кераміки при окисленні перевищує  $24 \text{ мг/см}^2$ , спостерігається зниження залишкової міцності. Слід зазначити, що в даному випадку товщина окалини на поверхні кераміки становить  $\sim 250 \text{ мкм}$  і на міжфазній границі окалина-кераміка утворюються поля внутрішніх напруг, які сприяють процесу руйнування кераміки, що призводить до зменшення залишкової міцності.

Іншим важливим фактором, який впливає саме на залишкову міцність кераміки на основі дибориду цирконію є структурно-фазовий склад оксидної плівки. Так під час окиснення розмір зерен в структурі продуктів окиснення завжди відрізняється від розміру зерен керамічного матеріалу. В роботі встановлено, що на початкових етапах окиснення визначальну роль в забезпеченні залишкової міцності відіграє розмір зерен оксиду цирконію в окалинні на поверхні матеріалу, рис. 5.38 в. Менший розмір зерна  $ZrO_2$  ( $\sim 3 \text{ мкм}$ ) в структурі окалини кераміки  $ZrB_2$ -15% $MoSi_2$  пояснюється більшим співвідношенням  $SiO_2$  до  $B_2O_3$  ( $\sim 80:20$ ), що призводить до меншої змочуваності зерен оксиду цирконію боросилікатним склом  $SiO_2$ - $B_2O_3$ , яке при температурі  $1500$ - $1600 \text{ }^\circ\text{C}$  перебуває у рідкій фазі. У випадку  $ZrB_2$ -15% $SiC$  кількість  $SiO_2$  в окалинні менша ( $\sim 60:40$ ), що призводить до більшої змочуваності  $SiO_2$ - $B_2O_3$  зерен оксиду цирконію і, як наслідок, утворення продовгуватих та круглих зерен  $ZrO_2$  розміром від  $4 \text{ мкм}$ .

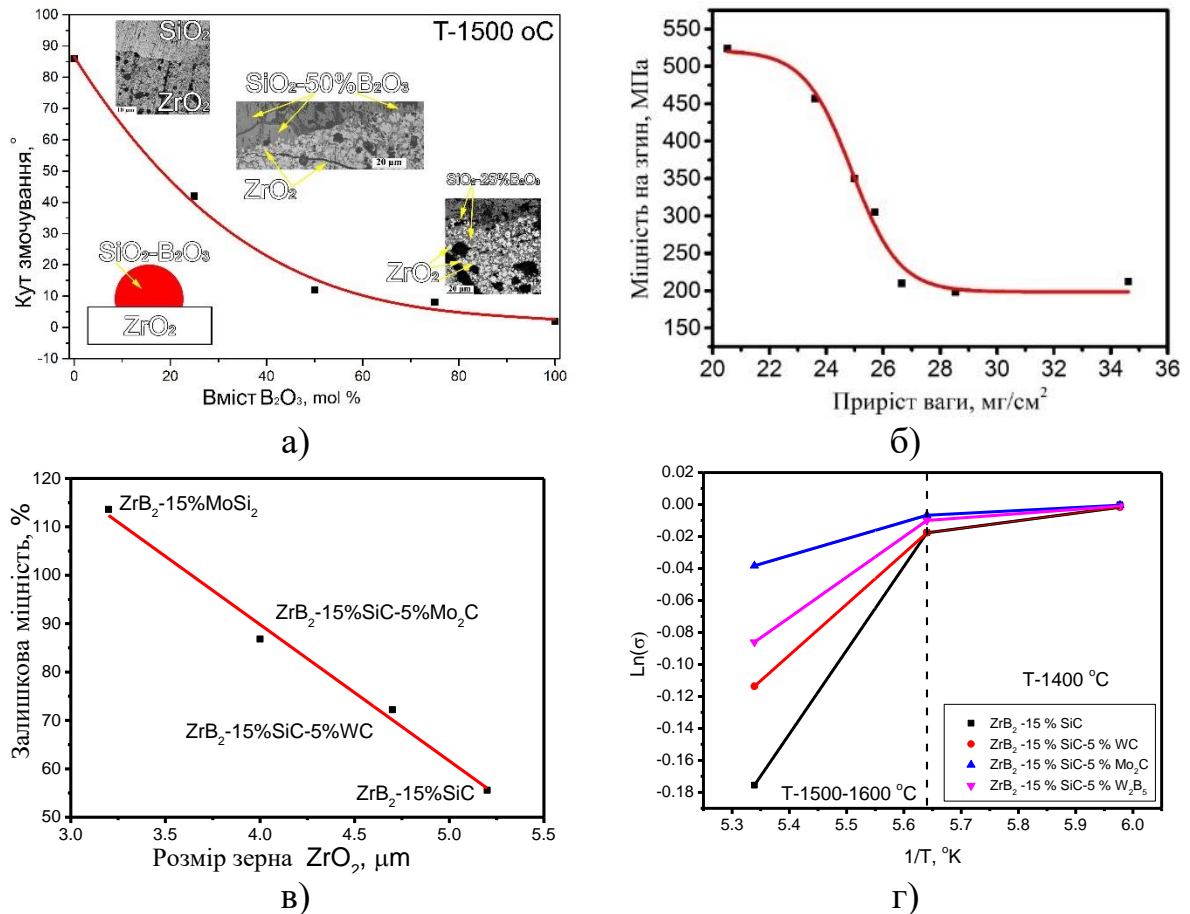


Рисунок 5.38 – Залежність контактного кута змочування від вмісту B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в склі (SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) поверхні ZrO<sub>2</sub> (а), Залежність міцності на згин від приросту маси при температурі 1500 °C (б), від розміру зерна оксиду цирконію при температурі 1600 °C (в) та залежність логарифмічної залишкової міцності від оберненої температури (г)

Термоактиваційний аналіз, рисунок 5.38 г, показав, що починаючи із температури 1400 °C в матеріалі відбувається зміна характеру процесу руйнування. При температурах до 1300 °C на поверхні кераміки на основі ZrB<sub>2</sub> відбувається утворення окалини із малою кількістю дефектів, при цьому міцність зменшується лише на 5%. Підвищення температури окиснення вище 1300 °C призводить до накопичення кількості дефектів та неоднорідностей в окалині, що призводить до значеного падіння залишкової міцності кераміки.

Іншим важливим фактором який може передбачити можливість формування щільної окалини є значення коефіцієнту Пілінга-Бедворса (П-Б):

$$R_{PB} = \frac{V_{\text{oxide}}}{V_{\text{metal}}} = \frac{M_{\text{oxide}} \cdot \rho_{\text{metal}}}{n \cdot M_{\text{metal}} \cdot \rho_{\text{oxide}}} \quad (5.19)$$

Відповідно до правила Пілінга-Бедворса, якщо об'єм утвореної окалини більший за об'єм матеріалу ( $R_{PB} > 1$ ), то відбувається його відшарування з поверхні, внаслідок чого кисень швидше та ефективніше проникає вглиб матеріалу. У випадку, коли об'єм окалини малий ( $R_{PB} < 1$ ) утворюється не щільна оксидна плівка по всьому об'єму матеріалу.

Під час окиснення кераміки на основі  $ZrB_2$ -15%SiC утворюються як рідка складова у вигляді  $SiO_2$ - $B_2O_3$  так і тверда окалина на основі  $ZrO_2$ . Тому розрахунок співвідношення Пілінга-Бедворса потрібно проводити враховуючи ці аспекти, як це було показано в роботі [136]. У випадку молярного об'єму для твердої окалини він складає  $ZrO_2/ZrB_2$ –1.34 для  $MoO_3/MoSi_2$ –1.26 для  $MoO_3/MoB$ –2.52 для  $WO_3/WB$ –2.66 . В свою чергу для рідкого стану  $B_2O_3/ZrB_2$ –2.95 для  $SiO_2/SiC$ –2.2 для  $SiO_2/MoSi_2$ –1.01. При введенні добавок вольфраму чи молібдену коефіцієнт  $R_{PB}$  більший 2, що відповідає утворенню нещільної окалини. При розгляді рідкої складової вищий показник  $R_{PB}$  у композитах на основі  $ZrB_2$ -15%SiC при утворенні рідкого боросилікатного скла, ніж у композиті  $ZrB_2$ -15% $MoSi_2$ , призводить до утворення неоднорідностей в окалини.

У випадку керамічних матеріалів на основі бориду цирконію при додаванні хромвмісних сполук ( $CrB_2$ ) коефіцієнт Пілінга-Бедворса менше одиниці. Тому відбувається утворення пустот в окалині внаслідок чого кисень проникає в матеріал і сприяє його руйнуванню. Крім того, під час окиснення композиційної кераміки на поверхні окалини відбувається утворення кратерів в результаті руйнування бульбашок  $SiO_2$ - $B_2O_3$ .

Яскравий приклад відшарування окалини, яке відбувається в результаті окиснення, спостерігається на матеріалі  $ZrB_2$ -15%SiC при окисленні при температурі 1600 °C з витримкою 2 години, рисунок 5.36 а. В деяких частинах

матеріалу спостерігається відшарування, що, імовірно, пов'язано із тим що, утворена рідина  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  добре змочує зерна оксиду цирконію і тим самим розклинює окремі зерна та групи зерен.

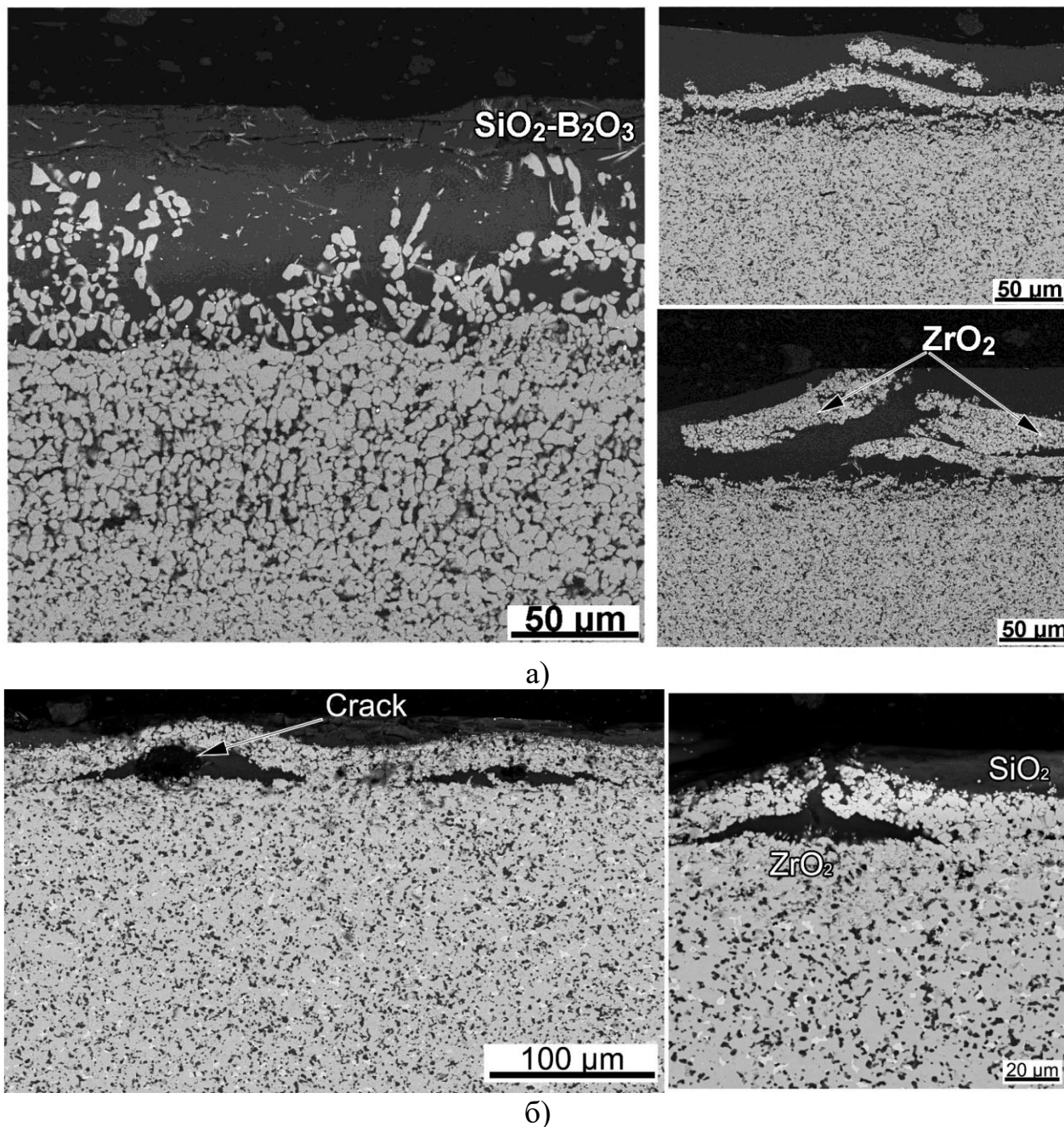


Рисунок 5.36 – Поперечний перетин окисленої кераміки при температурі  $1600^\circ\text{C}$  з витримкою 2 години: а)  $\text{ZrB}_2\text{-15\%SiC}$  та б)  $\text{ZrB}_2\text{-15\%SiC-5\%Mo}_2\text{C}$

З іншого боку, в матеріалі утворюються характерні кратери. Вигляд цих кратерів вказує на те, що відбувається розкриття тріщини з середини. Механізм та



схеми утворення даного виду кратерів описано в роботі [136]. Суть даного механізму полягає в тому, що об'єм утвореного сформованого « $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ » набагато більший чим  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  на поверхні. За рахунок такої різниці відбувається утворення даних кратерів.

Таким чином можна зробити висновок, що на міцність керамічних матеріалів після випробувань на високотемпературну стійкість до окиснення впливають багато факторів. Одним із головних чинників є стан поверхні матеріалу: у випадку формування рівномірного однорідного окисленого шару без пор, тріщин та кратерів міцність кераміки зберігається або підвищується за рахунок заліковування мікрodefektів на поверхні. Товщина окисленого шару не повинна перевищувати 500 мкм, оскільки утворення шару більшої товщини знизить ефективну міцність матеріалу тим самим і міцність самого матеріалу. Показано, що важливим фактором для утворення щільної окалини є показник Пілінга-Бедвордса. Виявлено, що залишкова міцність базової кераміки  $\text{ZrB}_2\text{-15\% SiC}$  складає  $\sim 50\%$  від початкової. З додаванням до неї  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{W}_2\text{B}_5$  підвищується стійкість до окиснення, а отже, збільшується залишкова міцність. Зниження початкової міцності спричиняють неоднорідності, пустоти та тріщини в окалині, притаманні базовій системі  $\text{ZrB}_2\text{-15\% SiC}$ . Матеріал  $\text{ZrB}_2\text{-15\% MoSi}_2$ , окиснюючись, утворює на поверхні тонку окалину без пор та тріщин, яка заліковує поверхневі дефекти. Для забезпечення залишкової міцності оптимальним є введення добавок дисиліциду молібдену та комплексної добавки карбіду кремнію та карбіду гафнію, оскільки в даному випадку коеф. П-Б знаходиться в межах 1-2 що свідчить про утворення щільної плівки. Тобто керамічний матеріал можна повторно використовувати після високотемпературного окиснення при 1500 і 1600°C, оскільки вони не втрачає міцності.

#### 5.4 Узагальнення високотемпературної міцності та стійкості до окиснення композитів на основі $ZrB_2$ та $ZrB_2-SiC$

В попередніх розділах було показано, що на високотемпературні властивості дибориду цирконію такі як, стійкість до високотемпературного окиснення та високотемпературну міцність впливають: фазовий склад, структурний стан, стан границь зерен та інше, що в свою чергу контролюється активатором спікання та методом отримання.

Узагальнення по властивостям композиційної кераміки на основі  $ZrB_2$  наведено в таблиці 5.4.

Таблиця 5.4 – Узагальнена таблиця для композиційної кераміки на основі дибориду цирконію

Склад	Режими отримання			Розмір зерна $ZrB_2$ з врахуванням оболонки, мкм	Міцність на згин 23 °С, МПа	Міцність на згин 1800 °С, МПа	Товщина окалини при T-1600 °С з витримкою 2 год., мкм
	T, °С	P, МПа	t, хв				
$ZrB_2-5\%Mo_2C$	1850	32	10	4,9±0,8	436±64	245±42	-
$ZrB_2-5\%WC$	2100	35	15	6,1±1,1	452±56	580±23	-
$ZrB_2-15\%WSi_2$	1880	32	10	5,0±0,4	432±71	120±61	-
$ZrB_2-15\%MoSi_2$	1850	32	10	4,2±0,3	477±51	139±43	52±3
$ZrB_2-15\%MoSi_2-5\%WC$	1850	32	10	4,6±1,3	425±62	138±23	-
$ZrB_2-7,5\%MoSi_2-5\%WC$	1850	32	10	4,9±1,1	434±54	165±39	-
$ZrB_2-15\%SiC$	1950	32	15	4,1±0,7	435±80	200±30	168±30
$ZrB_2-15\%SiC-5\%Mo_2C$	1850	32	10	3,8±0,4	650±86	192±23	134±15
$ZrB_2-15\%SiC-5\%WC$	2050	32	10	4,5±0,3	544±45	674±52	128±12
$ZrB_2-15\%SiC-5\%HfC$	2000	32	10	4,1±0,8	502±53	308±19	70±8
$ZrB_2-15\%SiC-5\%TaC$	2050	32	10	4,5±0,9	508±38	336±25	75±6
$ZrB_2-15\%SiC-5\%W_2B_5$	1950	32	15	4,4±0,3	480±90	489±85	169±23
$ZrB_2-15\%SiC-5\%WC$ (BTO)	2100	32	15	5,2±0,7	472±65	797±45	59±9
$ZrB_2-15\%SiC-5\%WC$	2000	-	60	13,2±1,8	297±57	-	140±4
$ZrB_2-15\%SiC-5\%Mo_2C$ (BTO)	1900	32	10	4,2±0,6	821±69	210±29	55±9
$ZrB_2-15\%SiC-5\%Mo_2C$	1950	-	60	10,2±1,3	343±66	-	150±2

Як видно із отриманих результатів на високотемпературну міцність кераміки, в нашому випадку, впливає більше склад зернограничної фази  $(Zr,Me)B_2$  чи розмір

зерна кераміки. Наприклад, при відсутності зернограничного прошарку в кераміці  $ZrB_2-15\%SiC$  з розміром зерен  $ZrB_2$  4,1 мкм, міцність становить  $200\pm 30$  МПа. В той же час поява зернограничного прошарку, зі збереженням схожого розміру зерна, призводить до підвищення міцності в 1,5 разів.

Відповідно до таблиці 5.4, матеріали  $ZrB_2-15\%SiC$  із карбідними добавками та додатковою вакуумною термічною обробкою мають найкращі показники міцності при високій температурі за рахунок додаткового очищення границь зерен від оксидів, що значно підвищує високотемпературну міцність. З іншого, боку стійкість до окиснення даних композитів на рівні найкращого композиційного матеріалу  $ZrB_2-15\%MoSi_2$ , за рахунок створення на поверхні матеріалу стійких до окиснення шарів, що дозволить використовувати дані матеріали в екстремальних умовах експлуатації.

## 5.5 Висновки до розділу

1. Структуроутворення в композиційній кераміці  $ZrB_2-15\%SiC$  із карбідними добавками  $Cr_3C_2$ ,  $Mo_2C$ ,  $WC$ ,  $HfC$ ,  $TaC$  в кількості 5 об.% мають схожий механізм що і для подвійних систем ( $ZrB_2$ -карбідні добавки), так як карбід кремнію не взаємодіє із компонентами. Особливістю є те що розчинність металоїду в структурі ядро-оболонка зростає в ряді:  $W > Mo > Ta > Hf$ . Утворення характерної структури ядро-оболонка, визначає всі характеристики матеріалу.
2. Встановлено, що додавання саме вольфрам вмістної складової ( $W_2B_5$  чи  $WC$ ) позитивно впливає на міцність при температурі 1800 °С. Для досягнення максимальних значень міцності слід використовувати карбід вольфраму, який в процесі спікання додатково очищує матеріал від домішок кисню та забезпечує переважно транскристалітне руйнування матеріалу.
3. Показано, що потрібні композити системи  $ZrB_2-15\%SiC-MeC$  мають стійкість до окиснення на рівні найбільш корозійно стійкого  $ZrB_2-15\%MoSi_2$ , однак вищу міцність при температурі 1800°С. Особливість такої високої

стійкості до окислення є відмінний механізм окиснення в порівнянні із базовими системами. Домінуючим є створення в шарі на основі  $\text{SiO}_2$  розчинів іонів металів із малім радіусом (Mo, Ta) та формування в шарі на основі  $\text{ZrO}_2$  фаз із меншою дифузією по кисню:  $\text{ZrSiO}_4$  та  $(\text{Hf,Zr})\text{O}_2$ .

4. Встановлено, що технологія отримання композиційної кераміки впливає на високотемпературні міцність та стійкість до високотемпературного окислення. Ключовим фактором в цих аспектах є товщина зернограничного шару, кінцевий фазовий склад кераміки та розмір зерен.
5. Одним із важливих факторів, який дозволить повторне використання даних матеріалів це залишкова міцність матеріалу після окиснення. Було встановлено, що залишкова міцність композиційних матеріалів більш чутлива до температурного фактору чим до часу витримки при заданій температурі. Так як при збільшенні температури утворюється більша кількість кратерів та пустот, що особливо показово при переході із температури окиснення від  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  до  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  . Встановлено, що важливим фактором для утворення щільної окалини є показник Пілінга-Бедвордса. Так додавання хром вмісних сполук та силіциду цирконію призводить до відшарування окалини, найкращим є додавання дисиліциду молібдену та комплексної добавки карбіду кремнію та карбіду гафнію.

## **6 МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ОКИСНЕННЯ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ ДИБОРИДУ ЦИРКОНІЮ**

Як було показано вище, процес окиснення кераміки на основі бориду цирконію зводиться до утворення трьох рівневої окалини: верхній шар на основі боросилікатного скла, проміжний шар на основі оксиду цирконію, та нижній шар збіднений на бор та кремній. Модифікування кожного із шарів дозволяє підвищити чи погіршити стійкість до високотемпературного окиснення. Отриманні експериментальні результати піддаються моделюванню оскільки їх можна описати аналітичними моделями. Моделювання результатів потрібне для розуміння того, які саме добавки та яка саме технологія дозволить максимізувати стійкість до окиснення кераміки на основі бориду цирконію.

### **6.1 Опис моделі, яка використовується в роботі**

На сьогоднішній день відомо багато робіт які присвячені моделюванню процесу окиснення кераміки на основі бориду цирконію. В більшості вони розглядається стандартна класична система  $ZrB_2-SiC$  та вплив різних факторів: таких як тиск кисню, температуру та інше [27], [133], [134], [137]–[140]. Однак, моделей, які розглядають процес окиснення з урахуванням шаруватої структури, мало. В цьому відношенні найбільш підходящою є модель В.Б. Галанова яку присвячено розробленню моделі окиснення композиційної кераміки на основі бориду цирконію з урахуванням шарової структури окалини [7]. Суть моделі полягає в почерговому утворенні багат шарової окалини, як представлено на рисунок 6.1.

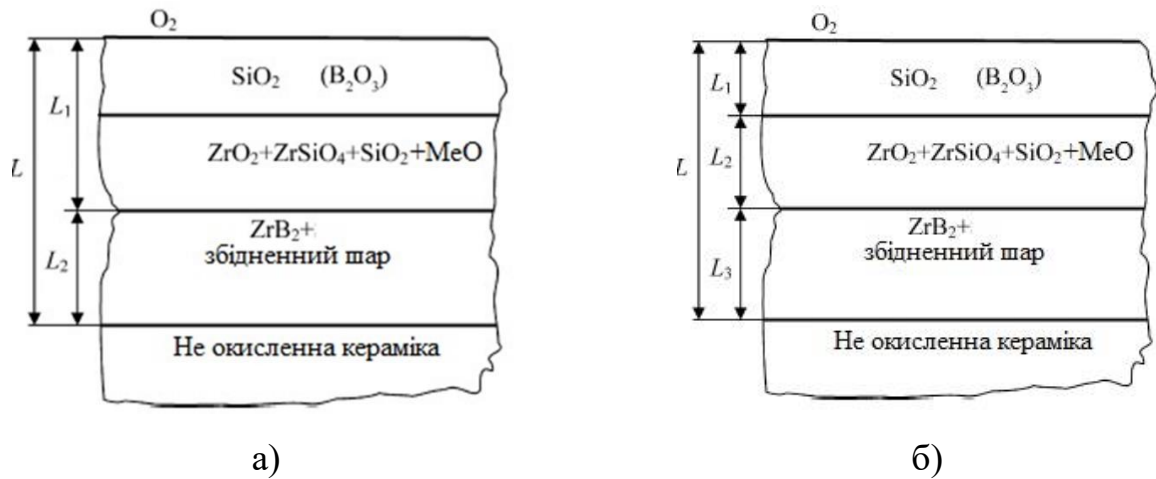


Рисунок 6.1 – Схематичний процес наростання плівки під час окиснення кераміки на основі бориду цирконію [44]

У моделі [7] виведено і визначено ряд параметрів, а саме: хімічну ( $h$ ) та фізичну константу реакції ( $K$ ), які визначаються за допомогою розв'язання системи рівнянь [7]. Проте дана система розглядалась з урахування 2 шарів окалини при цьому шар  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  об'єднувався із шаром  $\text{ZrO}_2$  для спрощення розрахунків (рисунок 6.1 а). У даній роботі розглядається трьох шарова окалина із урахуванням процесів в кожному шарі окремо, як це наведено на рисунку 6.1 б. Сама система рівнянь має наступний вигляд [7]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dg_1}{dt} = \left( \frac{1}{h_1} + \frac{g_1}{k_1} \right)^{-1} \\ \frac{dg_2}{dt} = \left( \frac{1}{h_2} + \frac{g_2}{k_2} \right)^{-1} - \frac{dg_1}{dt} \\ \frac{dg_3}{dt} = \left( \frac{1}{h_2} + \frac{g_3}{k_3} \right)^{-1} - \frac{dg_1}{dt} - \frac{dg_2}{dt} - \alpha \cdot \exp(-\beta t) \end{array} \right.$$

$$t \geq 0, g_1(0) = g_2(0) = g_3(0) = 0;$$

$$k_1 > k_2 > k_3$$

де  $h_i$  – хімічна константа в  $i$  шарі,  $\text{мг}/\text{см}^2 \text{ год}$

$K_i$  – дифузійна константа в  $i$  шарі,  $\text{мг}^2/\text{см}^4 \text{ год}$

$t$  – час, год.

$\alpha, \beta$  – константи які враховують неоднорідність на початкових стадіях окиснення



Як було показано вище, під час окиснення кераміки на основі бориду цирконію характерно утворення декілька рівневої окалини. Також слід відмітити, що розуміється під «здібненим шаром». На рисунку 6.2 наведено карти розподілу елементів в композиційній кераміці після окиснення. При аналізі карт елементів, можна відмітити, що кремній з приповерхнього шару кераміки локалізований у верхній частині окалини, а в не окисненій кераміці є шар з недостатньою кількістю кремнію, який був детально описаний в роботі [141].

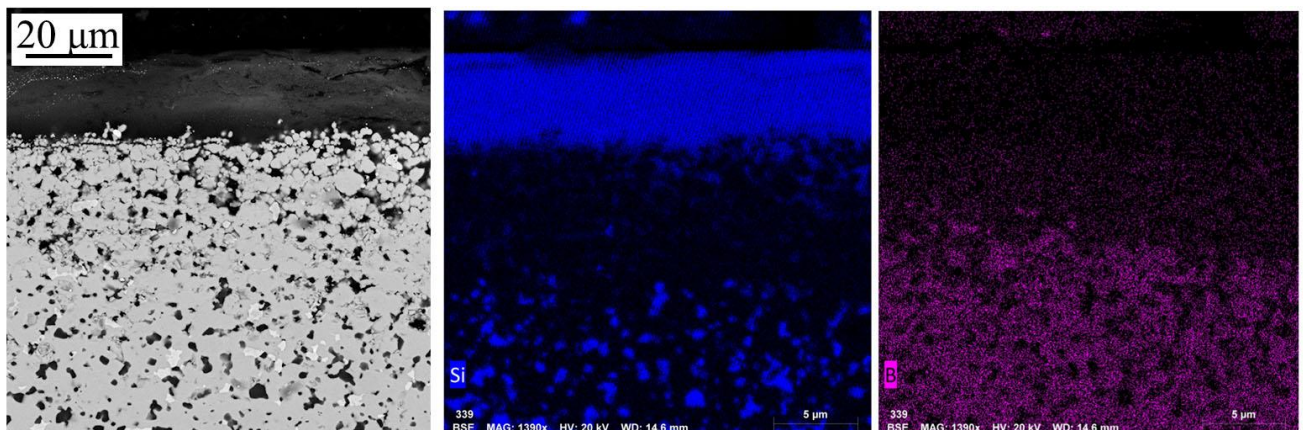
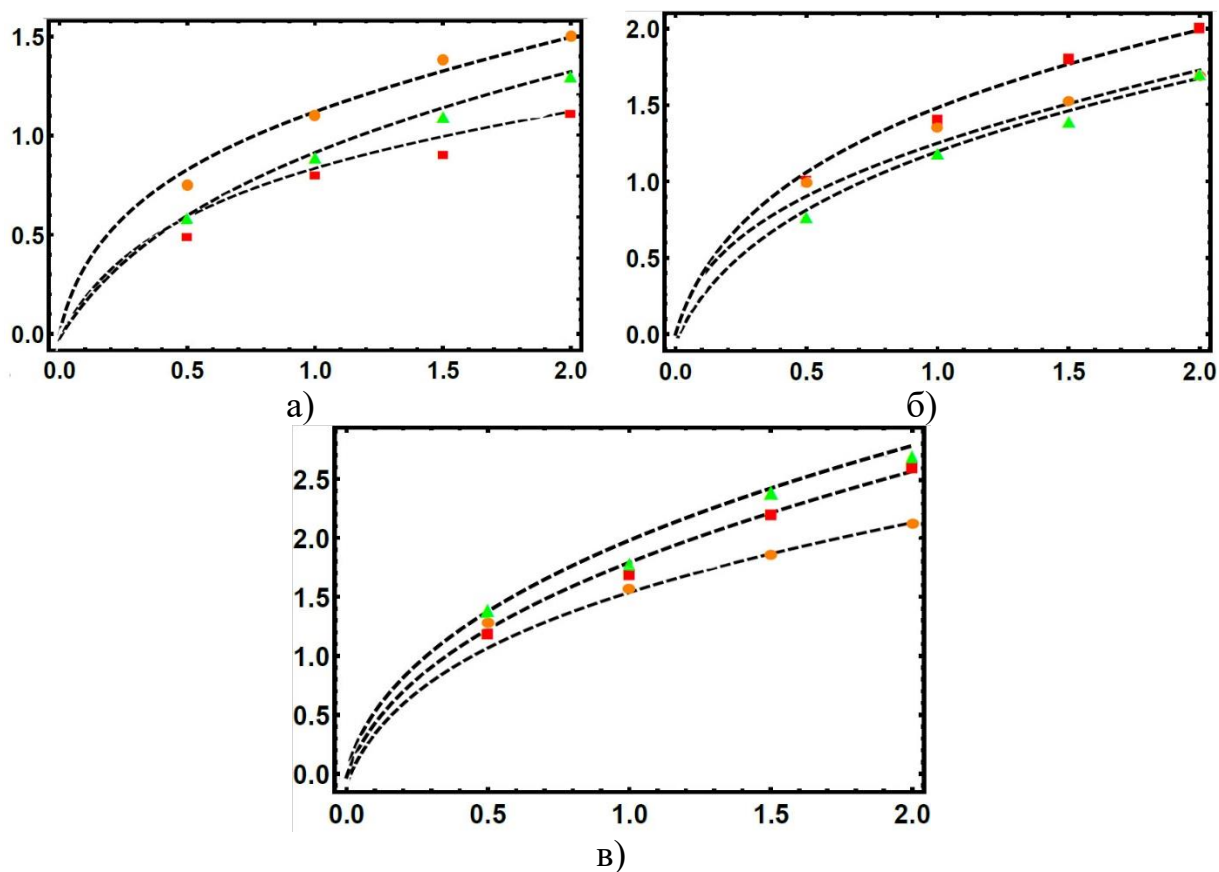


Рисунок 6.2 – Карта розподілу елементів після окиснення для кераміки системи  $ZrB_2$ -SiC- $Mo_2C$  отриманої за допомогою комбінованої технології

Тому модель окиснення Галанова [7], яка було взято за основу розрахунку дифузійної та фізичної константи, оскільки вона повністю відповідає процесу утворення окалини на поверхні композиційної кераміки на основі  $ZrB_2$ .

## 6.2 Вплив температури на дифузійні та хімічні константи в трьох шаровій окалині

Як відомо, більшість параметрів окиснення, як хімічних так і фізичних в значній мірі залежать від температури. Тому в даному розділі розглянемо вплив температури на фізичну та дифузійну константи під час окиснення в кераміці на основі бориду цирконію. Залежність приросту маси композиційної кераміки від часу при різних температурах наведено на рисунку 6.3.

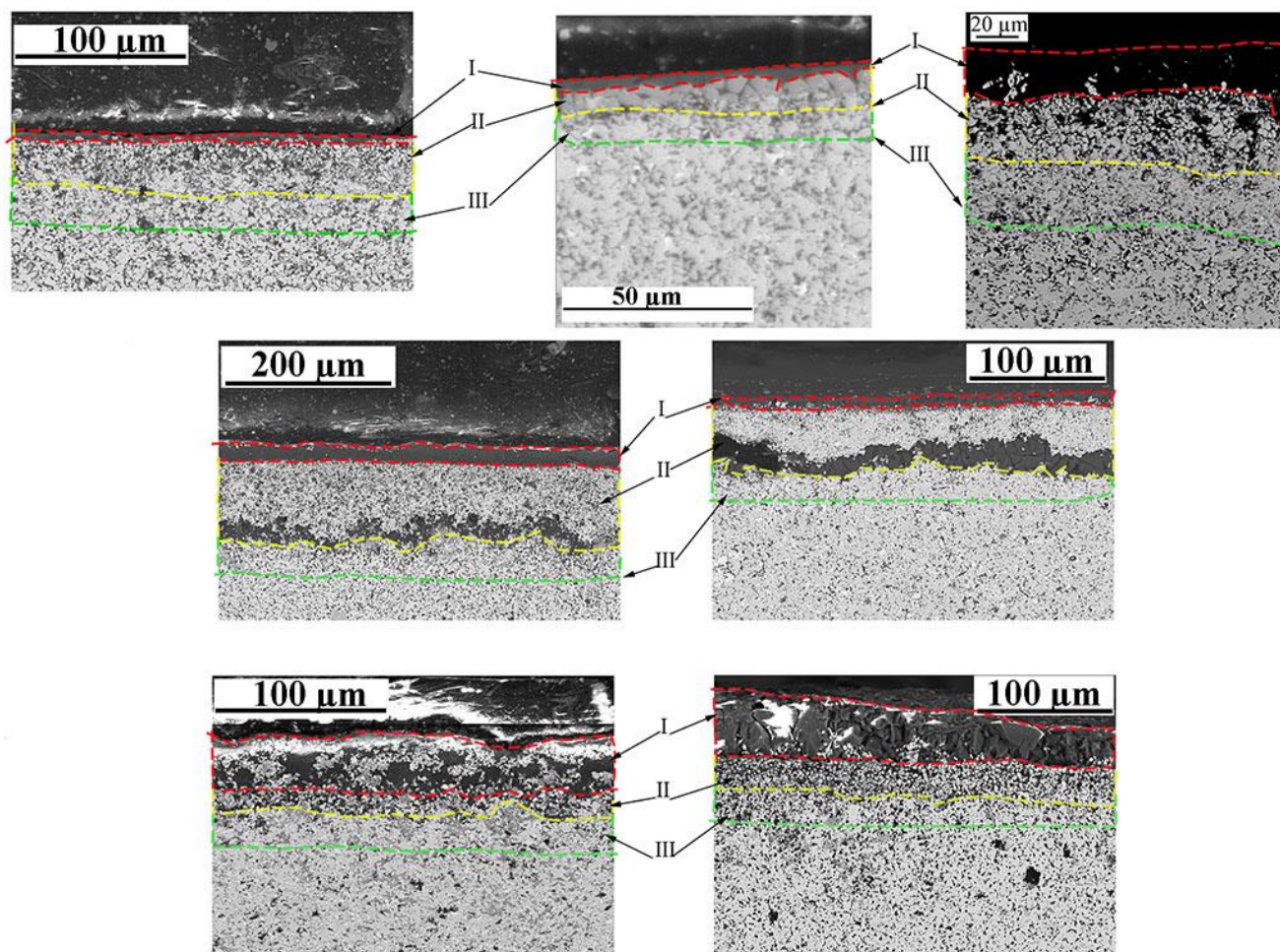


*a*– 1300; *б*–1400; *в*–1500

Рисунок 6.3 – Кинетика процесу окислення кераміки на основі ZrB<sub>2</sub> при температурах 1300 – 1500 °С, точки експериментальні результати, штрих пунктирна лінія результати моделювання: ●- ZrB<sub>2</sub>-15% MoSi<sub>2</sub>; ■- ZrB<sub>2</sub>-15 % MoSi<sub>2</sub>-5% CrB<sub>2</sub>; ▲- ZrB<sub>2</sub>-15 % SiC -5% CrB<sub>2</sub>

Отримані результати показують, що криві мають стандартні залежності приросту маси від часу. У деяких випадках спостерігається параболічна залежність, у деяких лінійна, що вказує на те що в процесі окиснення лежать різні механізми окиснення.

На поперечному перетині окисленої кераміки при температурі 1500°С, рисунок 6.4 виділено 3 зони, які розглядаються в описаній моделі вище.



*a*–  $ZrB_2-15\% MoSi_2$ ; *б*–  $ZrB_2-15\% MoSi_2-5\% CrB_2$ ;

*в*– $ZrB_2-15\% SiC-5\% CrB_2$

Рисунок 6.4 – Поперечний перетин зразків окисленої кераміки при температурах 1400-1600°C з витримкою 2 години з вказанням кожного із шарів, відповідно до моделі

Слід відмітити, що зі збільшенням температури окиснення зростає лише товщина окисленого шару. Особливо ця закономірність спостерігається при підвищенні температури від 1400 °C до 1600 °C: товщина шару  $SiO_2-B_2O_3$  на поверхні кераміки зростає більше чим на 30%. У випадку утворення  $SiO_2-B_2O_3$  на границі розділу між окалиною і збідненим шаром. У випадку кераміки  $ZrB_2-15\% MoSi_2-5\% CrB_2$  процес вже почався при температурі 1400°C і подальше підвищенні температури призвело до збільшення кількості рідкої фази. Причини утворення такої окалини описані вище. У випадку  $ZrB_2-15\% SiC-5\% CrB_2$  відбувається

утворення великої кількості боросилікатного скла на поверхні матеріалу вже при температурі 1400 °С. Ці випадки обрано через те що: при додаванні дисисліциду молібдену відбувається утворення щільної і тонкої окалини на поверхні. Додавання бориду хрому до даної композиції призводить до утворення розшарування, що може негативно вплинути на корозійну стійкість. У випадку  $ZrB_2-15\% SiC-5\% CrB_2$  відбувається утворення аномально великої кількості боросилікатного скла, що дозволить встановити яким чином даний фактор може вплинути на процес моделювання. На рисунку 6.5 представлено залежність дифузійної та хімічної константи в I та II шарі в залежності від температури окиснення.

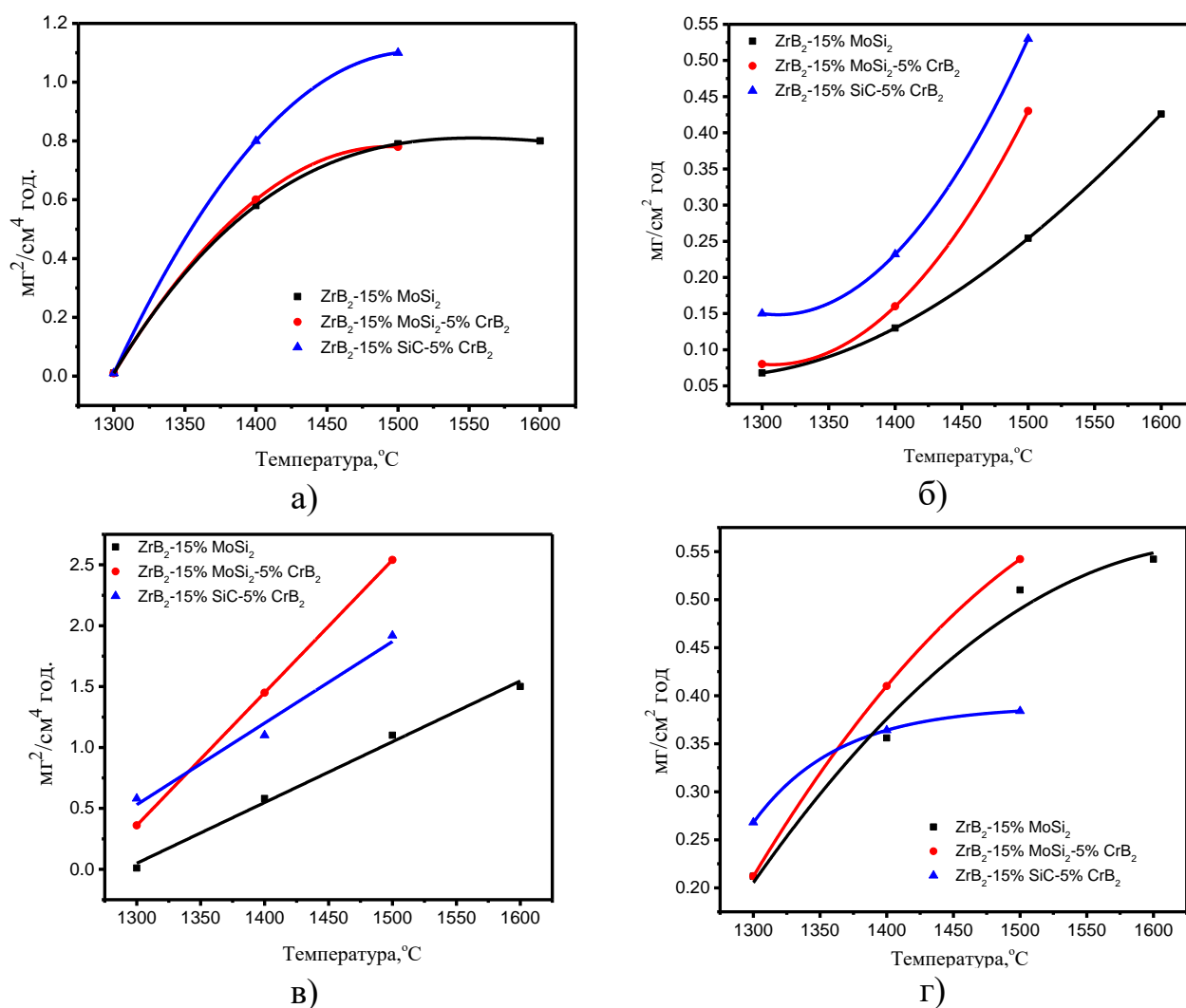


Рисунок 6.5 - Залежність дифузійної константи (а,в) та хімічної константи (б,г) для першого і другого шарів від температури



У розглянутих випадках спостерігається, зростання всіх коефіцієнтів при збільшення температури окиснення. Даний ефект є логічним, оскільки підвищення температури призводить до прискорення дифузійних та хімічних процесів, які відбуваються в матеріалах на поверхні. Особливу увагу слід приділити хімічній константі в першому шарі: рисунок 6.5 (б), для композиту із додавання карбиду кремнію та бориду хрому вона найбільша, що відповідає найбільшій товщині  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  в першому шарі, підвищення температури призводить до збільшення даної константи  $i$ , як наслідок, до зростання товщини. При температурі  $1600^\circ\text{C}$  для композиту  $\text{ZrB}_2\text{-15 \% MoSi}_2$  хімічна константа в I шарі має приблизно таке значення, яке відповідає товщині для композиту  $\text{ZrB}_2\text{-15 \% MoSi}_2\text{-5\% CrB}_2$ .

Дифузія через вже утворену окалину контролюється дифузійною константою в кожному шарі для кожного матеріал. Найбільш важливими константами для даних матеріалів є дифузія кисню через перший та другий шар. В розглянутих випадків ми спостерігаємо, що дана константа добре корелює із приростом маси, рисунок 6.3. Оскільки саме дифузія кисню відіграє ключову роль в подальшій стійкості матеріалу. У випадку найбільш корозійно стійкого матеріалу  $\text{ZrB}_2\text{-15\%MoSi}_2$  утворюється тонка окалина боросилікатного скла і прошарку із оксиду цирконію. Утворені щільні оксидні шари є досить щільними і зменшують швидкість проникнення кисню в матеріал. У випадку утворення на поверхні матеріалу рідкого боросилікатного скла, кисню проникнути через нього легше чим через спечений шар твердого оксиду цирконію, оскільки дифузія через тверду фазу менша чим через рідку фазу.

Таким чином, в результаті моделювання процесу окиснення від температури виявлено, що збільшення температури призводить до зростання всіх констант як дифузійної, так хімічної в кожному шарі що підтверджується товщинами утворених шарів. Більші значення хімічної константи в певному шарі відповідають за утворення товстішої окалини на поверхні, оскільки більша кількість елементів приймає участь в утворенні нової хімічної сполуки з киснем на поверхні. З іншого боку, дифузійна константа відповідає за проникнення кисню в середину матеріалу

за рахунок дифузії через вже утворену окалину і чим менша тим відповідно, і менша кількість кисню проникає в матеріал.

### 6.3 Моделювання кінетичного процесу окиснення при температурі 1500 °С з витримкою 50 годин

Експеримент з окиснення композиційної кераміки на основі  $ZrB_2$  при температурі 1500°C відбувався з витримкою 50 годин. Встановлено, що середня товщина окисленого шару для даного класу керамічних матеріалів не перевищує 300 мкм. Залежність приросту маси від часу поруч із модельними розрахунками наведено на рисунку 6.6.

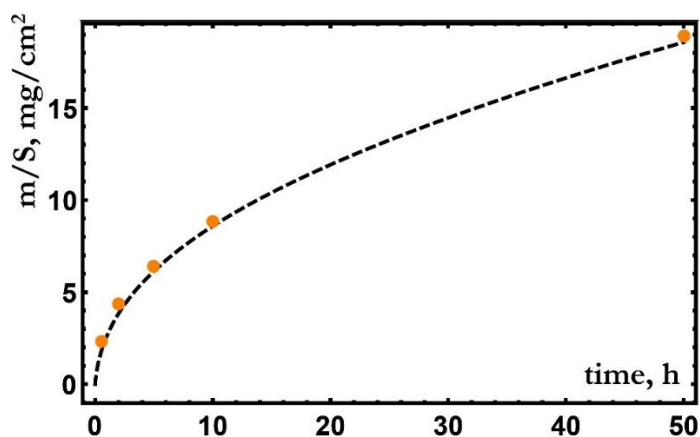


Рисунок 6.6 - Залежність приросту маси композиційної кераміки від часу окиснення при температурі 1500°C де кружки позначення експеримент, штрихована лінія модель, для складу  $ZrB_2$ -15 об.% SiC-5 об.%Mo<sub>2</sub>C

Встановлено, що визначальним фактором є дифузійна константа в  $ZrO_2$  та збідненим шаром на основі бориду цирконію, рисунок 6.7. Отримані результати відповідають уявленням про механізм окиснення кераміки. Фазовий склад оксидного шару на основі  $SiO_2$ - $B_2O_3$  не відрізняється суттєво по хім. складу для матеріалів з різним хімічним складом. Значна різниця спостерігається в шарі на основі  $ZrO_2$ , так як так фазовий склад окалини для кожного композиту різний, що призводить до різної дифузійної константи.



Дана особливість пов'язана із тим, що зменшення дифузійної константи, а отже це наслідок, дифузії кисню у даному шарі, призводить до зменшення приросту маси і як наслідок підвищення корозійної стійкості, рисунок 6.7.

Про співпадіння результатів із експериментом також свідчать і значення дифузійної константи у 2 шарі, який відповідає  $ZrO_2-SiO_2-MeO$ . Приблизно такий самий рівень дифузійної константи для вакуумно спеченого матеріалу та матеріалу, який був отриманий комбінованим методом вказують на те, що процес в даному шарі відбувався із однаковою швидкістю, про що свідчать і товщини даних шарів після окиснення, більше значення констант вказують на те, що процес відбувався швидше, що відповідно впливає на товщину продуктів реакції під час окиснення, рисунок 6.7 б.

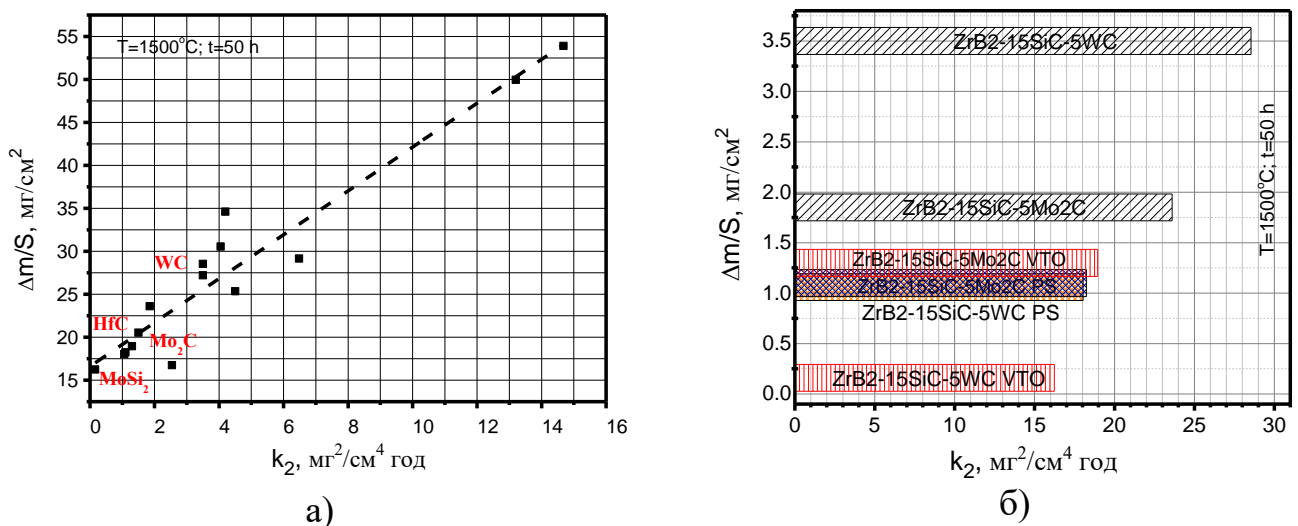


Рисунок 6.7 - Залежність дифузійної константи в окалині від приросту ваги при температурі 1500 °С з витримкою 50 годин (а) та порівняння з технологіями отримання (б).

Як було показано експериментально на стійкість до окиснення кераміки  $ZrB_2-15\%SiC$  та кераміки на основі  $ZrB_2$  впливає і розмір зерна. У випадку великого розміру зерна карбиду кремнію на поверхні матеріалу утворюється тонша окалини на основі  $SiO_2$ , а при малому розмірі карбиду кремнію окалина на основі  $SiO_2$  більша. Цей ефект пояснюється більшою контактною площею при меншому розмірі зерна карбиду кремнію. З іншого боку, результати моделювання показують

наступне. У випадку більшого розміру зерна, який характерний для при використанні технології спікання хімічна константа в шарі на основі  $\text{SiO}_2$  низька, що призводить до її тоншої окалин.

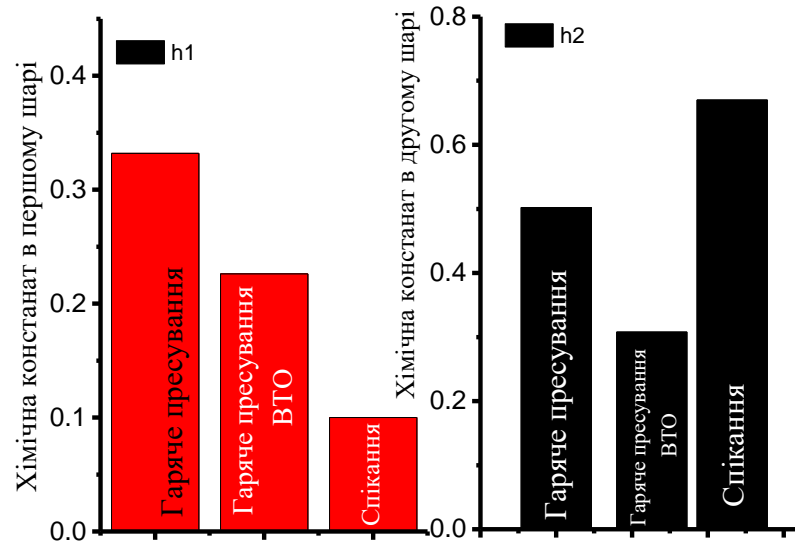


Рисунок 6.8 Залежність хімічної константи в першому та другому шарі окалини для кераміки отриманої за допомогою різних технологій.

В той же час, хімічна константа в шарі на основі  $\text{ZrO}_2$  більша, що призводить до утворення більшої товщини окалин в даному шарі. Отримані результати повністю узгоджуються із експериментальними.

Таким чином запропонована модель, дозволяє не тільки аналізувати отримані результати, а і прогнозувати поведінку матеріалу під час окиснення. Відповідно до розроблено моделі найважливішими параметрами, які визначають стійкість композиційної кераміки до високотемпературного окиснення є: а) другий шар в окалини, де зменшення дифузійної константи призводить до зменшення дифузії кисню в середину окалини і відповідно підвищує стійкість до окиснення; б) розмір зерна, при зменшенні якого збільшується його питома поверхня, внаслідок того утворюється більш стійкий боросилікатний шар на поверхні матеріалу.

#### 6.4 Висновки до розділу

1. Результати моделювання являються фізичною основою розуміння реальних фізико-хімічних процесів і закономірностей окиснення, які відбуваються в при поверхневих шарах при термічному впливі в агресивних середовищах.
2. Моделювання процесу окиснення композиційної кераміки при температурах 1400-1600 °C показало, що стійкість до окиснення в першу чергу визначається дифузією кисню в середину матеріалу, так як склад окалини формується вже при температурі 1100-1400 °C; підвищення температури призводить до росту шарів та незначної зміни фазового складу в них. Тому зменшення саме дифузійної константи призводить до підвищення стійкості до високотемпературного окиснення.
3. За допомогою моделювання процесу окиснення було показано, що зменшення розміру зерна кераміки призводить до збільшення хімічної активності під час окиснення і, як наслідок, швидкого утворення на поверхні стійких шарів, які зменшують дифузії кисню, як це відбувається на матеріалах отриманих комбінованою технологією.
4. В результаті спільного аналізу процесу окиснення за результатами експериментальної роботи і моделювання обрано складу керамік на основі  $ZrB_2$ , які забезпечують утворення найбільш стійких до окиснення при поверхневих шарів з високою стійкістю до окиснення.

## ВИСНОВКИ

В роботі вирішено важливе науково технічне завдання-створення нових композиційних матеріалів на основі  $ZrB_2$  з високим рівнем як жаростійкості, так і жароміцності при температурах ( $1800\text{ }^\circ\text{C}$ ), що відповідає потребам до матеріалів відповідальних деталей різних пристроїв авіакосмічної техніки (обтікачі літальних апаратів, конструкційні елементи авіаційних та ракетних газотурбінних та турбореактивних двигунів).

Показано, що для повного ущільнення кераміки на основі бориду цирконію активаторами спікання можуть виступати тугоплавкі сполуки:  $Cr_3C_2$ ,  $CrB_2$ ,  $Mo_2C$ ,  $WC$ ,  $WSi_2$ ,  $MoSi_2$ . В процесі отримання відбувається хімічна взаємодія з утворенням нових високотемпературних фаз  $ZrC$ ,  $MeB$ ,  $SiC$  та інші. Оптимальний вміст добавки з точки зору ущільнення та високотемпературного окиснення є 5 об.% для  $WC$ ,  $Mo_2C$ ,  $W_2B_5$ . Для добавок на основі  $MoSi_2$  та  $WSi_2$  15 об.%. Подвійні системи  $ZrB_2$ -тугоплавка сполука із додаванням  $Cr_3C_2$ ,  $CrB_2$ ,  $Mo_2C$ ,  $WC$  стійкі до високотемпературного окиснення при температурі  $1500^\circ\text{C}$  до 5 годин, в той час як матеріали із добавками  $WSi_2$ ,  $MoSi_2$  - 50 годин за рахунок утворення стійкої окалини  $SiO_2$ - $B_2O_3$  на поверхні матеріалу. Однак, найвища міцність при температурі  $1800^\circ\text{C}$  досягається при додаванні карбідних добавок, зокрема карбиду вольфраму.

Встановлено, що у потрібних системах  $ZrB_2$ -15% $SiC$ -5% $MeC$  ( $Me$ - $Mo, W, Ta, Hf$ ) фазовий склад кераміки наступний:  $ZrB_2$ ,  $(Zr, Me)B_2$ ,  $(Zr, Me)C$ ,  $MeB$ ,  $SiC$ . Утворення твердого розчину на основі карбиду цирконію відбувається за рахунок відновлення оксидів ( $ZrO_2$ ,  $B_2O_3$ ), які знаходяться на поверхні бориду цирконію. Детальний аналіз твердого розчину на основі  $ZrB_2$  показав, що кількість розчиненого металу і кількість утвореного твердого розчину залежить від спорідненості металоїду до бориду цирконію і зростає у ряд:  $W > Mo > Ta > Hf$ . Утворений твердий розчин знаходиться на границях зерен  $ZrB_2$  і призводить до формування структури ядро-оболонка. Показано, що утворення твердого розчину

на границі зерен бориду цирконію відіграє ключову роль та впливає на високотемпературну міцність та стійкість до високотемпературного окиснення.

Встановлено, що саме вольфрам вмістний твердий розчин  $(Zr,W)B_2$  позитивно впливає на міцність при температурі 1800 °С, за рахунок формування жорстких границь. Для досягнення максимальних значень міцності слід використовувати карбід вольфраму, який в процесі спікання додатково очищує матеріал від домішок кисню та забезпечує переважно транскристалітне руйнування матеріалу. У випадку  $(Zr,Mo)B_2$  відбувається суттєва пластична деформація зерен, а у для  $(Zr,Hf)B_2$  та  $(Zr,Ta)B_2$  змішаний характер руйнування.

З точки зору окиснення, коли більш енергетично вигідно окиснення добавки чим бориду цирконію спочатку окислюється добавка з утворенням дрібних окислів, як це спостерігається у випадку додавання танталу. Коли здатність має однакове значення, то процес відбувається одночасно, а у випадку додавання гафнію утворюється більш стійка до окиснення оболонка із твердого розчину  $(Zr,Hf)O_2$  із ядром оксиду гафнію. Також в процесі окиснення відбувається утворення не тільки оксидів, а і інших фаз, таких як боридів металів у випадку додавання Мо вмісних сполук. Дана особливість пов'язана із тим що на границі розділу газ окалини тиск кисню вищий чим в середині окалини і строюються такі умови при яких можуть існувати не тільки окисли, а інші високотемпературні фази.

Вперше досліджено залишкову міцність кераміки на основі  $ZrB_2$  після високотемпературного окиснення. Показано, що залишкова міцність може зберігати початковий рівень міцності чи знижуватись аж на 50%, що впершу чергу залежить від температурного, що пов'язане із інтенсифікацією процесу окиснення. Збереження початкової міцності на рівні 70 % від початкової дозволяє повторно використовувати композиційну кераміку на основі  $ZrB_2$  після високотемпературного окиснення.

Розвинута первинна математична модель окиснення кераміки Галанова Б.О., дозволяє не тільки аналізувати отримані результати, а і прогнозувати поведінку матеріалу під час окиснення. Так найважливішими параметрам, які визначають стійкість до високотемпературного окиснення є: а) другий шар в окалини, де

зменшення дифузійної константи призводить до зменшення дифузії кисню в середину окалини і відповідно підвищує стійкість до окиснення. б) розмір зерна, при зменшенні якого збільшується його питома поверхня, яка призводить до того, що матеріал утворює більш стійкий боросилікатний шар на поверхні. Запропонована модель може бути використана для аналізу процесів, які мають місце під час високотемпературного окиснення для композитів на основі бориду цирконію, а також для аналізу процесів структуроутворення в зерногранічних зонах спеченої кераміки.



**СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ**

- [1] W. G. Fahrenholtz, E. J. Wuchina, W. E. Lee, and Y. Zhou, *Ultra-High Temperature Ceramics Materials for Extreme Environment Applications*. John Wiley & Son, 2014.
- [2] G. J. K. Harrington and G. E. Hilmas, “Thermal Conductivity of  $ZrB_2$  and  $HfB_2$ ,” *Ultra-High Temp. Ceram. Mater. Extrem. Environ. Appl.*, vol. 9781118700, pp. 197–235, 2014, doi: 10.1002/9781118700853.ch9.
- [3] L. Silvestroni et al., “An overview of ultra-refractory ceramics for thermodynamic solar energy generation at high temperature,” *Renew. Energy*, vol. 133, pp. 1257–1267, 2018, doi: 10.1016/j.renene.2018.08.036.
- [4] M. A. Kuzenkova and P. S. Kislyi, “The shrinkage of zirconium diboride,” *Poroshkovaya Metall.*, vol. 2, no. 38, pp. 46–55, 1966.
- [5] P. S. Kislyi and M. A. Kuzenkova, “Regularities of sintering of zirconium diboride-molibdenum alloys,” *Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 6, no. 4, pp. 270–272, 1976.
- [6] V. O. Lavrenko, A. D. Panasyuk, O. M. Grigorev, O. V Koroteev, and V. A. Kotenko, “High-temperature (to 1600A degrees C) oxidation of  $ZrB_2$ - $MoSi_2$  ceramics in air,” *Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 51, no. 1–2, pp. 102–107, 2012, doi: 10.1007/s11106-012-9403-8.
- [7] O. N. Grigoriev et al., “Oxidation of  $ZrB_2$ - $SiC$ - $ZrSi_2$  ceramics in oxygen,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, no. 11, pp. 2397–2405, 2010, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.03.016.
- [8] E. Opila, S. Levine, and J. Lorincz, “Oxidation of  $ZrB_2$ - and  $HfB_2$ -based ultra-high temperature ceramics: Effect of Ta additions,” *J. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 19, pp. 5969–5977, 2004, doi: 10.1023/B:JMISC.0000041693.32531.d1.
- [9] L. Silvestroni, H. J. Kleebe, W. G. Fahrenholtz, and J. Watts, “Super-strong materials for temperatures exceeding 2000 °C,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. December 2016, pp. 1–8, 2017, doi: 10.1038/srep40730.

- [10] L. Silvestroni, G. Meriggi, and D. Sciti, "Oxidation behavior of ZrB<sub>2</sub> composites doped with various transition metal silicides," *Corros. Sci.*, vol. 83, pp. 281–291, 2014, doi: 10.1016/j.corsci.2014.02.026.
- [11] F. Monteverde, S. Guicciardi, and A. Bellosi, "Advances in microstructure and mechanical properties of zirconium diboride based ceramics," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 346, no. 1–2, pp. 310–319, 2003, doi: 10.1016/S0921-5093(02)00520-8.
- [12] F. Monteverde, R. J. Grohsmeyer, A. D. Stanfield, G. E. Hilmas, and W. G. Fahrenholtz, "Densification behavior of ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> ceramics: The formation and evolution of core-shell solid solution structures," *J. Alloys Compd.*, pp. 950–961, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.11.238.
- [13] H. Bin Ma, J. Zou, J. T. Zhu, L. F. Liu, and G. J. Zhang, "Segregation of tungsten atoms at ZrB<sub>2</sub> grain boundaries in strong ZrB<sub>2</sub>-SiC-WC ceramics," *Scr. Mater.*, vol. 157, pp. 76–80, 2018, doi: 10.1016/j.scriptamat.2018.07.038.
- [14] W. M. Guo and G. J. Zhang, "Oxidation resistance and strength retention of ZrB<sub>2</sub>-SiC ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, no. 11, pp. 2387–2395, 2010, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.028.
- [15] J. F. Justin, a. Jankowiak, and A. J. J.F.Justin, "Ultra High Temperature Ceramics: Densification, Properties and Thermal Stability," *Aerosp. Lab J.*, vol. 8, no. 3, pp. 1–11, 2011, [Online]. Available: <http://www.aerospacelab-journal.org/sites/www.aerospacelab-journal.org/files/AL3-08.pdf>.
- [16] A. L. Chamberlain, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, and D. T. Ellerby, "High-strength zirconium diboride-based ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 87, no. 6, pp. 1170–1172, 2004, doi: 10.1111/j.1551-2916.2004.01170.x.
- [17] L. Silvestroni, K. Stricker, D. Sciti, and H. J. Kleebe, "Understanding the oxidation behavior of a ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> composite at ultra-high temperatures," *Acta Mater.*, vol. 151, pp. 216–228, 2018, doi: 10.1016/j.actamat.2018.03.042.

- [18] Y. H. Seong and D. K. Kim, "Oxidation behavior of ZrB<sub>2</sub>-xSiC composites at 1500 °C under different oxygen partial pressures," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 9 PART B, pp. 15303–15311, 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.07.036.
- [19] F. Monteverde and L. Silvestroni, "Combined effects of WC and SiC on densification and thermo-mechanical stability of ZrB<sub>2</sub> ceramics," *Mater. Des.*, vol. 109, pp. 396–407, 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2016.06.114.
- [20] J. L. Watts, "Stress Measurement and Development of Zirconium Diboridesilicon Carbide Ceramics," p. 202, 2011.
- [21] P. Hu and Z. Wang, "Flexural strength and fracture behavior of ZrB<sub>2</sub>-SiC ultra-high temperature ceramic composites at 1800 °C," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, no. 4, pp. 1021–1026, 2010, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.09.029.
- [22] R. Borrelli, A. Riccio, D. Tescione, R. Gardi, and G. Marino, "Thermo-structural behaviour of an UHTC made nose cap of a reentry vehicle," *Acta Astronaut.*, vol. 65, no. 3–4, pp. 442–456, 2009, doi: 10.1016/j.actaastro.2009.02.016.
- [23] M. H. Bocanegra-Bernal and S. Diaz de la Torre, "Phase transitions in zirconium dioxide and related materials for high," *J. Mater. Sci.*, vol. 7, pp. 4947–4971, 2002.
- [24] A. Zarkov et al., "On the synthesis of yttria-stabilized zirconia: a comparative study," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 76, no. 2, pp. 309–319, 2015, doi: 10.1007/s10971-015-3778-1.
- [25] D. L. Mcclane, "Thermal properties of zirconium diboride - transition metal boride solid solutions," 2014.
- [26] F. S. Moghanlou, M. Vajdi, J. Sha, A. Motallebzadeh, M. Shokouhimehr, and M. S. Asl, "A numerical approach to the heat transfer in monolithic and SiC reinforced HfB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub> and TiB<sub>2</sub> ceramic cutting tools," *Ceram. Int.*, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.05.095.

- [27] T. A. Parthasarathy, R. A. Rapp, M. Opeka, and R. J. Kerans, "A model for the oxidation of  $ZrB_2$ ,  $HfB_2$  and  $TiB_2$ ," *Acta Mater.*, vol. 55, no. 17, pp. 5999–6010, 2007, doi: 10.1016/j.actamat.2007.07.027.
- [28] W. G. Fahrenholtz, "The  $ZrB_2$  volatility diagram," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, no. 12, pp. 3509–3512, 2005, doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00599.x.
- [29] O. N. Grigoriev et al., "Oxidation of  $ZrB_2$ -SiC- $ZrSi_2$  ceramics in oxygen," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, no. 11, pp. 2397–2405, 2010, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.03.016.
- [30] S. Q. Guo, "Densification of  $ZrB_2$ -based composites and their mechanical and physical properties: A review," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 6, pp. 995–1011, 2009, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.11.008.
- [31] B. Predel, *Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys*, B. Predel., vol. 12. New York: Springer US, 2018.
- [32] F. Monteverde, A. Bellosi, and L. Scatteia, "Processing and properties of ultra-high temperature ceramics for space applications," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 485, no. 1–2, pp. 415–421, 2008, doi: 10.1016/j.msea.2007.08.054.
- [33] M. Suárez, A. Fernández, and J. Menéndez, "Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering," *Sinter. Appl.*, 2013, doi: 10.5772/53706.
- [34] H. Wang, C. A. Wang, X. Yao, and D. Fang, "Processing and mechanical properties of zirconium diboride-based ceramics prepared by spark plasma sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 7, pp. 1992–1997, 2007, doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.01665.x.
- [35] I. G. Talmy, J. A. Zaykoski, and M. M. Opeka, "High-temperature chemistry and oxidation of  $ZrB_2$  ceramics containing SiC,  $Si_3N_4$ ,  $Ta_5Si_3$ , and  $TaSi_2$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 7, pp. 2250–2257, 2008, doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02420.x.
- [36] O. N. Grigoriev, B. A. Galanov, V. A. Kotenko, S. M. Ivanov, A. V. Koroteev, and N. P. Brodnikovsky, "Mechanical properties of  $ZrB_2$ -SiC( $ZrSi_2$ ) ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, no. 11, pp. 2173–2181, 2010, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.03.022.

- [37] M. Kazemzadeh Dehdashti, W. G. Fahrenholtz, and G. E. Hilmas, "Effects of transition metals on the oxidation behavior of  $ZrB_2$  ceramics," *Corros. Sci.*, vol. 91, pp. 224–231, 2015, doi: 10.1016/j.corsci.2014.11.019.
- [38] C. Artini, M. L. Muolo, A. Passerone, F. Valenza, P. Manfrinetti, and G. Cacciamani, "Experimental investigations and thermodynamic modeling in the  $ZrB_2$ -Ni section of the B-Ni-Zr system," *J. Alloys Compd.*, vol. 592, pp. 115–120, 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.12.254.
- [39] G. L. Zhunkovskii, T. M. Evtushok, O. N. Grigor'Ev, V. A. Kotenko, and P. V. Mazur, "Activated sintering of refractory borides," *Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 50, no. 3–4, pp. 212–216, 2011, doi: 10.1007/s11106-011-9320-2.
- [40] G. L. Zhunkovskii, T. V. Mosina, I. P. Neshpor, O. N. Grigoriev, and V. A. Kotenko, "Contact Interaction of Zirconium Diboride with Nickel and its Alloys. I. The Features of Contact Interaction in the  $ZrB_2$  –Ni System," *Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 57, no. 9–10, pp. 551–556, 2019, doi: 10.1007/s11106-019-00014-x.
- [41] M. Kazemzadeh Dehdashti, W. G. Fahrenholtz, and G. E. Hilmas, "Oxidation of zirconium diboride with niobium additions," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 10, pp. 1591–1598, 2013, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.01.033.
- [42] F. Monteverde and A. Bellosi, "Beneficial effects of AlN as sintering aid on microstructure and mechanical properties of hot-pressed  $ZrB_2$ ," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 5, no. 7, pp. 508–512, 2003, doi: 10.1002/adem.200300349.
- [43] O. N. Grigoriev et al., "Behavior of Ultrahigh-Temperature  $ZrB_2$ -Based Ceramics in Oxidation," *Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 56, no. 9–10, pp. 573–580, 2018, doi: 10.1007/s11106-018-9930-z.
- [44] M. Mashhadi, M. Shambuli, and S. Safi, "Effect of  $MoSi_2$  addition and particle size of SiC on pressureless sintering behavior and mechanical properties of  $ZrB_2$ -SiC- $MoSi_2$  composites," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 5, no. 3, pp. 200–205, 2016, doi: 10.1016/j.jmrt.2015.10.003.

- [45] D. Sciti, F. Monteverde, S. Guicciardi, G. Pezzotti, and A. Bellosi, "Microstructure and mechanical properties of  $ZrB_2$ - $MoSi_2$  ceramic composites produced by different sintering techniques," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 434, no. 1–2, pp. 303–309, 2006, doi: 10.1016/j.msea.2006.06.112.
- [46] L. Silvestroni and D. Sciti, "Effects of  $MoSi_2$  additions on the properties of Hf- and Zr- $B_2$  composites produced by pressureless sintering," *Scr. Mater.*, vol. 57, no. 2, pp. 165–168, 2007, doi: 10.1016/j.scriptamat.2007.02.040.
- [47] R. J. Grohsmeyer et al., "Zr $B_2$ - $MoSi_2$  ceramics: A comprehensive overview of microstructure and properties relationships. Part I: Processing and microstructure," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.01.022.
- [48] R. J. Grohsmeyer et al., "Zr $B_2$ - $MoSi_2$  ceramics: A comprehensive overview of microstructure and properties relationships. Part II: Mechanical properties," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.01.021.
- [49] L. Silvestroni, S. Failla, I. Neshpor, and O. Grigoriev, "Method to improve the oxidation resistance of  $ZrB_2$ -based ceramics for reusable space systems," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 6, pp. 2467–2476, 2018, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.01.025.
- [50] D. Sciti, L. Silvestroni, G. Celotti, C. Melandri, and S. Guicciardi, "Sintering and mechanical properties of  $ZrB_2$ - $TaSi_2$  and  $HfB_2$ - $TaSi_2$  ceramic composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 10, pp. 3285–3291, 2008, doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02593.x.
- [51] L. Silvestroni and H. J. Kleebe, "Critical oxidation behavior of Ta-containing  $ZrB_2$  composites in the 1500–1650 °C temperature range," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, no. 5, pp. 1899–1908, 2017, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.01.020.
- [52] E. W. Neuman, G. E. Hilmas, and W. G. Fahrenholtz, "Mechanical behavior of zirconium diboride-silicon carbide ceramics at elevated temperature in



- air,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 15–16, pp. 2889–2899, 2013, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.05.003.
- [53] I. G. Talmy, J. A. Zaykoski, and C. A. Martin, “Flexural creep deformation of  $ZrB_2/SiC$  ceramics in oxidizing atmosphere,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 5, pp. 1441–1447, 2008, doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02370.x.
- [54] J. Watts, G. Hilmas, W. G. Fahrenholtz, D. Brown, and B. Clausen, “Measurement of thermal residual stresses in  $ZrB_2-SiC$  composites,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, no. 9, pp. 1811–1820, 2011, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.03.024.
- [55] J. Zou et al., “Strong  $ZrB_2 - SiC - WC$  ceramics at 1600°C,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, no. 3, pp. 874–878, 2012, doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.05062.x.
- [56] H. Bin Ma, Z. Y. Man, J. X. Liu, F. F. Xu, and G. J. Zhang, “Microstructures, solid solution formation and high-temperature mechanical properties of  $ZrB_2$  ceramics doped with 5vol.% WC,” *Mater. Des.*, vol. 81, pp. 133–140, 2015, doi: 10.1016/j.matdes.2015.05.038.
- [57] L. Silvestroni, S. Failla, V. Vinokurov, I. Neshpor, and O. Grigoriev, “Core-shell structure: An effective feature for strengthening  $ZrB_2$  ceramics,” *Scr. Mater.*, vol. 160, pp. 1–4, 2019, doi: 10.1016/j.scriptamat.2018.09.024.
- [58] L. Silvestroni, D. Sciti, F. Monteverde, K. Stricker, and H. J. Kleebe, “Microstructure evolution of a W-doped  $ZrB_2$  ceramic upon high-temperature oxidation,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 100, no. 4, pp. 1760–1772, 2017, doi: 10.1111/jace.14738.
- [59] D. L. Hu, H. Gu, J. Zou, Q. Zheng, and G. J. Zhang, “Core–rim structure, bi-solubility and a hierarchical phase relationship in hot-pressed  $ZrB_2-SiC-MC$  ceramics ( $M=Nb, Hf, Ta, W$ ),” *J. Mater.*, vol. 7, no. 1, pp. 69–79, 2021, doi: 10.1016/j.jmat.2020.07.005.
- [60] S. C. Zhang, G. E. Hilmas, and W. G. Fahrenholtz, “Oxidation of zirconium diboride with tungsten carbide additions,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 4, pp. 1198–1205, 2011, doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.04216.x.

- [61] M. Mashhadi, H. Khaksari, and S. Safi, "Pressureless sintering behavior and mechanical properties of ZrB<sub>2</sub>-SiC composites: Effect of SiC content and particle size," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 4, no. 4, pp. 416–422, 2015, doi: 10.1016/j.jmrt.2015.02.004.
- [62] H. Zhang, Y. Yan, Z. Huang, X. Liu, and D. Jiang, "Pressureless sintering of ZrB<sub>2</sub>-SiC ceramics: the effect of B<sub>4</sub>C content," *Scr. Mater.*, vol. 60, no. 7, pp. 559–562, 2009, doi: 10.1016/j.scriptamat.2008.12.003.
- [63] R. M. Da Rocha, F. F. Sene, M. O. Juliani, and C. O. Davi, "Effect of ZrB<sub>2</sub> particle size on pressureless sintering of ZrB<sub>2</sub>- β-SiC composites," *J. Aerosp. Technol. Manag.*, vol. 11, pp. 1–13, 2019, doi: 10.5028/jatm.v11.1049.
- [64] W. W. Wu, Y. Sakka, M. Estili, T. S. Suzuki, T. Nishimura, and G. J. Zhang, "Microstructure and high-temperature strength of textured and non-textured ZrB<sub>2</sub> ceramics," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 15, no. 1, 2014, doi: 10.1088/1468-6996/15/1/014202.
- [65] E. W. Neuman, G. E. Hilmas, and W. G. Fahrenholtz, "Strength of zirconium diboride to 2300°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, no. 1, pp. 47–50, 2013, doi: 10.1111/jace.12114.
- [66] M. Lugovy et al., "Temperature dependence of elastic properties of ZrB<sub>2</sub>-SiC composites," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 2, pp. 2439–2445, 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.10.044.
- [67] E. Zapata-Solvas, D. D. Jayaseelan, H. T. Lin, P. Brown, and W. E. Lee, "Mechanical properties of ZrB<sub>2</sub>- and HfB<sub>2</sub>-based ultra-high temperature ceramics fabricated by spark plasma sintering," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 7, pp. 1373–1386, 2013, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.12.009.
- [68] R. Wang, W. Li, D. Li, and D. Fang, "A new temperature dependent fracture strength model for the ZrB<sub>2</sub>-SiC composites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 10, pp. 2957–2962, 2015, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.03.025.
- [69] M. K. Dehdashti, W. G. Fahrenholtz, and G. E. Hilmas, "Effects of temperature and the incorporation of W on the oxidation of ZrB<sub>2</sub> ceramics," *Corros. Sci.*, vol. 80, pp. 221–228, 2014, doi: 10.1016/j.corsci.2013.11.030.

- [70] V. a. Lavrenko, “Hight-temperature reactions of materials of the  $ZrB_2$ ,” vol. 6, no. 6, pp. 56–58, 1982.
- [71] V. A. Lavrenko, L. N. Yagupolskaya, L. I. Kuznetsova, L. K. Doroshenko, and E. S. Lugovskaya, “The oxidation of  $ZrB_2$ ,  $TaB_2$ ,  $NbB_2$ , and  $W_2B_5$  in atomic oxygen and by anodic polarization,” *Oxid. Met.*, vol. 8, no. 3, pp. 131–137, 1974, doi: 10.1007/BF00612169.
- [72] M. Voitovich, Pugach, “High-Temperature Oxidation Of Zirconium Diboride,” *Poroshkovaya Metall.*, vol. 6, no. 6, pp. 462–465, 1967, doi: 10.1007/BF00780133.
- [73] M. Imteyaz Ahmad, G. Mohanty, L. R. Cambrea, D. C. Harris, K. Rajan, and M. Akinc, “Crystal growth of  $ZrW_2O_8$  and its optical and mechanical characterization,” *J. Cryst. Growth*, vol. 343, no. 1, pp. 115–121, 2012, doi: 10.1016/j.jcrysgr.2011.12.081.
- [74] G. R. Kowach, “Growth of single crystals of  $ZrW_2O_8$ ,” *J. Cryst. Growth*, vol. 212, pp. 167–172, 2000.
- [75] D. Sciti, M. Brach, and A. Bellosi, “Long-term oxidation behavior and mechanical strength degradation of a pressurelessly sintered  $ZrB_2$ - $MoSi_2$  ceramic,” *Scr. Mater.*, vol. 53, no. 11, pp. 1297–1302, 2005, doi: 10.1016/j.scriptamat.2005.07.026.
- [76] J. Zhao, H. T. Liu, J. X. Liu, and G. J. Zhang, “ $ZrB_2$  ceramics doped with  $AlB_2$ ,” *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 6, pp. 8915–8920, 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.01.037.
- [77] H. L. Liu, J. X. Liu, H. T. Liu, and G. J. Zhang, “Changed oxidation behavior of  $ZrB_2$ - $SiC$  ceramics with the addition of  $ZrC$ ,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 6, pp. 8247–8251, 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.02.150.
- [78] S. Guo, T. Mizuguchi, M. Ikegami, and Y. Kagawa, “Oxidation behavior of  $ZrB_2$ - $MoSi_2$ - $SiC$  composites in air at 1500 °C,” *Ceram. Int.*, vol. 37, no. 2, pp. 585–591, 2011, doi: 10.1016/j.ceramint.2010.09.034.

- [79] V. Korobtsov, V. Balashev, and K. Bazarsad, “B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Decomposition on the Si (100) Surface,” *Phys. Low-Dimensional Struct.*, vol. 2, no. July, pp. 34–41, 2006.
- [80] Б. А. Галанов and О. Н. Григорьев, “Аналитическая модель индентирования хрупких материалов,” *Электронная микроскопия и прочность материалов*, vol. 14, pp. 4–42, 2006.
- [81] О. Н. Григорьев, Б. А. Галанов, В. . Котенко, and С. М. Иванов, “Контактная прочность и трещиностойкость твердых сплавов,” *Электронная микроскопия и прочность материалов*, vol. 14, pp. 43–53, 2006.
- [82] Р. . Ф. . Войтович, *Тугоплавкие соединения термодинамические характеристики*. Наукова думка, 1970.
- [83] Г. . В. . Синяев, Н. . А. . Ватолин, Б. . Г. . Трусов, and Г. . К. Моисеев, *Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов*. Наука, 1982.
- [84] J. Zou, S. K. Sun, G. J. Zhang, Y. M. Kan, P. L. Wang, and T. Ohji, “Chemical reactions, anisotropic grain growth and sintering mechanisms of self-reinforced ZrB<sub>2</sub>-SiC doped with WC,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 5, pp. 1575–1583, 2011, doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.04278.x.
- [85] F. Xiao, Q. Miao, S. Wei, Z. Li, T. Sun, and L. Xu, *Microstructure and mechanical properties of W-ZrO<sub>2</sub> alloys by different preparation techniques*, vol. 774. Elsevier B.V., 2019.
- [86] O. N. Grigoriev, V. B. Vinokurov, L. I. Klimenko, N. D. Bega, and N. I. Danilenko, “Sintering of Zirconium Diboride and Phase Transformations in the Presence of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>,” *Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 55, no. 3–4, pp. 185–194, 2016, doi: 10.1007/s11106-016-9793-0.
- [87] F. Paper, “Low-temperature densification, microstructures and mechanical properties of ZrB<sub>2</sub> - SiC composites with Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> additives,” 2018.
- [88] J. Zou, G. J. Zhang, and Y. M. Kan, “Formation of tough interlocking microstructure in ZrB<sub>2</sub>-SiC-based ultrahigh-temperature ceramics by

- pressureless sintering,” *J. Mater. Res.*, vol. 24, no. 7, pp. 2428–2434, 2009, doi: 10.1557/jmr.2009.0274.
- [89] А. Панасюк, Л. Глебов, Т. Проценко, И. Тимофеева, and В. Дятел, “Исследование высокотемпературного окисления материалов системы  $ZrB_2-CrSi_2$ ,” Киев ИПМ АН УССР Высокотемпературные бориды и силициды, pp. 127–130, 1978.
- [90] L. Silvestroni and D. Sciti, “Effect of transition metal silicides on microstructure and mechanical properties of ultra-high temperature ceramics,” *MAX Phases Ultra-High Temp. Ceram. Extrem. Environ.*, pp. 125–179, 2013, doi: 10.4018/978-1-4666-4066-5.ch005.
- [91] S. Otani, T. Aizawa, and N. Kieda, “Solid solution ranges of zirconium diboride with other refractory diborides:  $HfB_2$ ,  $TiB_2$ ,  $TaB_2$ ,  $NbB_2$ ,  $VB_2$  and  $CrB_2$ ,” *J. Alloys Compd.*, vol. 475, no. 1–2, pp. 273–275, 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.08.023.
- [92] I. L. Shabalin, *Ultra-High Temperature Materials I Carbon (Graphene/Graphite) and Refractory Metals*. Springer Dordrecht Heidelberg New York London, 2014.
- [93] Y. W. Zwi, C. N. A. Spiekane, and G. Boru, “The influence of chromium compounds,” *Polish Soc. Compos. Mater.*, vol. 4, pp. 245–249, 2013.
- [94] T. Y. Velikanova and V. N. Eremenko, “Phase equilibria in the ternary systems formed by molybdenum and tungsten with the groups IV and V transition metals and carbon,” *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 13, no. 4, pp. 293–297, 1974, doi: 10.1007/BF00796803.
- [95] W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, S. C. Zhang, and S. Zhu, “Pressureless sintering of zirconium diboride: Particle size and additive effects,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 5, pp. 1398–1404, 2008, doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.02169.x.
- [96] E. A. S. Kuz'ma Yu B., T.F.Fedorov, “Phase equilibria in the system  $Zr-W-C$ ,” *Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 26, no. 2, pp. 22–15, 1963, doi: 10.1007@BF00777011.

- [97] K. Kavakeb, Z. Balak, and H. Kafashan, “Densification and flexural strength of  $ZrB_2$ –30 vol% SiC with different amount of  $HfB_2$ ,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 83, no. May, 2019, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2019.104971.
- [98] D. Sciti, L. Silvestroni, and M. Nygren, “Spark plasma sintering of Zr- and Hf-borides with decreasing amounts of  $MoSi_2$  as sintering aid,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 6, pp. 1287–1296, 2008, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.09.043.
- [99] L. Silvestroni et al., “A simple route to fabricate strong boride hierarchical composites for use at ultra-high temperature,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 183, p. 107618, 2020, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.107618.
- [100] B. Jacques, *L’oxydation des métaux . Tome II, Monographies / sous la direction de Jacques Bénard,... ; avec la collaboration de Jean Herenguel, Pierre Lelong, Jean Moreau... [et al.]*. Paris: Gauthier-Villars.
- [101] A. Stenzel, D. Fähsing, M. Schütze, and M. C. Galetz, “Volatilization kinetics of chromium oxide, manganese oxide, and manganese chromium spinel at high temperatures in environments containing water vapor,” *Mater. Corros.*, vol. 70, no. 8, pp. 1426–1438, 2019, doi: 10.1002/maco.201810655.
- [102] R. . Loftness, “A VAPOR PRESSURE CHART FOR METALS,” 1951.
- [103] G. Shao, Y. Lu, D. A. H. Hanaor, S. Cui, J. Jiao, and X. Shen, “Improved oxidation resistance of high emissivity coatings on fibrous ceramic for reusable space systems,” *Corros. Sci.*, vol. 146, no. April, pp. 233–246, 2019, doi: 10.1016/j.corsci.2018.11.006.
- [104] M. I. Ahmad, G. Mohanty, K. Rajan, and M. Akinc, “Crystal growth and mechanical characterization of  $ZrMo_2O_8$ ,” *J. Cryst. Growth*, vol. 404, pp. 100–106, 2014, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2014.07.004.
- [105] J. Zou, V. Rubio, and J. Binner, “Thermoablative resistance of  $ZrB_2$ -SiC-WC ceramics at 2400 °C,” *Acta Mater.*, vol. 133, no. January 2019, pp. 293–302, 2017, doi: 10.1016/j.actamat.2017.05.033.
- [106] H. Liu, G. Shen, X. Wang, J. Wei, and D. Shen, “Viscosity and IR investigations in the  $Li_2O$ - $B_2O_3$  system,” *Prog. Cryst. Growth Charact.*

- Mater., vol. 40, no. 1, pp. 235–241, 2000, doi: 10.1016/S0960-8974(00)00013-9.
- [107] O. N. Grigoriev, A. V Stepanenko, V. B. Vinokurov, I. P. Neshpor, T. V Mosina, and L. Silvestroni, “ZrB<sub>2</sub> – SiC ceramics: Residual stresses and mechanical properties,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 41, no. 9, pp. 4720–4727, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.02.053>.
- [108] J. Zou et al., “ZrO<sub>2</sub> removing reactions of Groups IV-VI transition metal carbides in ZrB<sub>2</sub> based composites,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, no. 3, pp. 421–427, 2011, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.10.011.
- [109] M. Ghassemi Kakroudi, M. Dehghanzadeh Alvari, M. Shahedi Asl, N. Pourmohammadie Vafa, and T. Rabizadeh, “Hot pressing and oxidation behavior of ZrB<sub>2</sub>–SiC–TaC composites,” *Ceram. Int.*, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.10.093.
- [110] Y. Wang, B. Ma, L. Li, and L. An, “Oxidation behavior of ZrB<sub>2</sub>-SiC-TaC ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, no. 1, pp. 374–378, 2012, doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.04945.x.
- [111] S. S. Ordan’yan, A. N. Orekhov, and S. V. Vikhman, “Interaction of W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> with Me IV,VC carbides,” *Russ. J. Non-Ferrous Met.*, vol. 53, no. 1, pp. 91–94, 2012, doi: 10.3103/S1067821212010178.
- [112] Y. . Taran and V. . Mazur, *Structure of Eutectic Alloys*. Moscow: Metallurgiya, 1978.
- [113] L. Silvestroni, S. Failla, V. Vinokurov, I. Neshpor, and O. Grigoriev, “Core-shell structure: An effective feature for strengthening ZrB<sub>2</sub> ceramics,” *Scr. Mater.*, vol. 160, pp. 1–4, 2019, doi: 10.1016/j.scriptamat.2018.09.024.
- [114] D. Starodub, E. P. Gusev, E. Garfunkel, and T. Gustafsson, “Silicon oxide decomposition and desorption during the thermal oxidation of silicon,” *Surf. Rev. Lett.*, vol. 6, no. 1, pp. 45–52, 1999, doi: 10.1142/S0218625X99000081.
- [115] M. Liehr, J. E. Lewis, and G. W. Rubloff, “ Kinetics of high-temperature thermal decomposition of SiO<sub>2</sub> on Si(100) ,” *J. Vac. Sci. Technol. A*



- Vacuum, Surfaces, Film., vol. 5, no. 4, pp. 1559–1562, 1987, doi: 10.1116/1.574564.
- [116] G. V. Samsonov and G. L. Zhunkovskii, “Mechanism of the reaction of refractory metals with boron in vacuum boriding,” *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 9, no. 6, pp. 472–478, 1970, doi: 10.1007/BF00802614.
- [117] V. I. Kharitonov and F. I. Shamrai, “Ternary system Mo-W-B,” *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 8, no. 7, pp. 567–570, 1969, doi: 10.1007/BF00775521.
- [118] C. Wang, M. Zinkevich, and F. Aldinger, “The Zirconia-Hafnia system: DTA measurements and thermodynamic calculations,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 12, pp. 3751–3758, 2006, doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.01286.x.
- [119] A. Navrotsky and S. V. Ushakov, “Thermodynamics of Oxide Systems Relevant to Alternative Gate Dielectrics,” *Mater. Fundam. Gate Dielectr.*, no. 1, pp. 57–108, 2006, doi: 10.1007/1-4020-3078-9\_3.
- [120] N. Capron, P. Broqvist, and A. Pasquarello, “Migration of oxygen vacancy in HfO<sub>2</sub> and across the HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> interface: A first-principles investigation,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 19, 2007, doi: 10.1063/1.2807282.
- [121] J. Yang, M. Youssef, and B. Yildiz, “Oxygen self-diffusion mechanisms in monoclinic ZrO<sub>2</sub> revealed and quantified by density functional theory, random walk analysis, and kinetic Monte Carlo calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 97, no. 2, pp. 1–7, 2018, doi: 10.1103/PhysRevB.97.024114.
- [122] A. Hunt, “A purely kinetic justification for application of Ehrenfest theorems to the glass transition,” *Solid State Commun.*, vol. 84, no. 3, pp. 263–266, 1992, doi: 10.1016/0038-1098(92)90117-R.
- [123] J. A. COSTELLO and R. E. TRESSLER, “Oxidation Kinetics of Silicon Carbide Crystals and Ceramics: I, In Dry Oxygen,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 69, no. 9, pp. 674–681, 1986, doi: 10.1111/j.1151-2916.1986.tb07470.x.
- [124] V. A. L. Yury G. Gogotsi, *Performance Ceramics*. 1992.

- [125] G. Shi, Z. Wang, X. Sun, and Z. Wu, "Effect of the surface oxidation on the flexural strength of the  $ZrB_2$ -SiC-ZrC ceramic," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 546, pp. 162–168, 2012, doi: 10.1016/j.msea.2012.03.044.
- [126] W. Zhi, Q. Qiang, W. Zhanjun, and S. Guodong, "Effect of oxidation at 1100 °c on the strength of  $ZrB_2$ -SiC-graphite ceramics," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 24, pp. 6871–6875, 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.03.163.
- [127] X. Zhang, L. Xu, S. Du, W. Han, and J. Han, "Preoxidation and crack-healing behavior of  $ZrB_2$ -SiC ceramic composite," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 12, pp. 4068–4073, 2008, doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02760.x.
- [128] J. Liang, Y. Wang, G. Fang, and G. Wang, "Influence of oxidation healing for cracks on the strength of hot-pressed  $ZrB_2$ -SiC-AlN ceramics," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 9, no. 2, pp. 441–446, 2012, doi: 10.1111/j.1744-7402.2011.02660.x.
- [129] X. Zhang, L. Xu, S. Du, W. Han, and J. Han, "Crack-healing behavior of zirconium diboride composite reinforced with silicon carbide whiskers," *Scr. Mater.*, vol. 59, no. 11, pp. 1222–1225, 2008, doi: 10.1016/j.scriptamat.2008.08.013.
- [130] B. Maschinen, A. Investition, G. Beschaffungen, B. Ersatzbeschaffungen, and S. Mittelherkunft, *Mechanical Behavior of Materials second edition*, 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2008.
- [131] C. Li et al., "Bubble phenomenon of  $ZrB_2$  based composites at high temperatures," *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 6, pp. 6648–6654, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.12.153.
- [132] S. N. Karlsdottir and J. W. Halloran, "Formation of oxide scales on zirconium diboride-silicon carbide composites during oxidation: Relation of subscale recession to liquid oxide flow," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 11, pp. 3652–3658, 2008, doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02639.x.
- [133] S. N. Karlsdottir, J. W. Halloran, and A. N. Grundy, "Zirconia transport by liquid convection during oxidation of zirconium diboride-silicon carbide," *J.*

- Am. Ceram. Soc., vol. 91, no. 1, pp. 272–277, 2008, doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.02142.x.
- [134] S. N. Karlsdottir and J. W. Halloran, “Oxidation of ZrB<sub>2</sub>-SiC: Influence of SiC content on solid and liquid oxide phase formation,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, no. 2, pp. 481–486, 2009, doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02874.x.
- [135] A. V. Vasin et al., “Amorphous SiOC(:Er) films deposited by RF-magnetron sputtering on ZrB<sub>2</sub>-SiC ceramics: Antioxidation and strengthening effects,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 343, 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.11.069.
- [136] S. N. Karlsdottir, J. W. Halloran, and C. E. Henderson, “Convection patterns in liquid oxide films on ZrB<sub>2</sub>-SiC composites oxidized at a high temperature,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 9, pp. 2863–2867, 2007, doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.01784.x.
- [137] D. Gao, Y. Zhang, C. Xu, Y. Song, and X. Shi, “Oxidation kinetics of hot-pressed ZrB<sub>2</sub>-SiC ceramic matrix composites,” *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 3, pp. 3113–3119, 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.09.091.
- [138] X. M. Hou and K. C. Chou, “Quantitative interpretation of the parabolic and nonparabolic oxidation behavior of nitride ceramic,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 3, pp. 517–523, 2009, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.06.015.
- [139] K. C. Chou and X. M. Hou, “Kinetics of high-temperature oxidation of inorganic nonmetallic materials,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, no. 3, pp. 585–594, 2009, doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02903.x.
- [140] K. C. Chou, “A kinetic model for oxidation of Si-Al-O-N materials,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 5, pp. 1568–1576, 2006, doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.00959.x.
- [141] T. A. Parthasarathy, R. A. Rapp, M. Opeka, and M. K. Cinibulk, “Modeling oxidation kinetics of SiC -containing refractory diborides,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, no. 1, pp. 338–349, 2012, doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.04927.x.

## ДОДАТОК

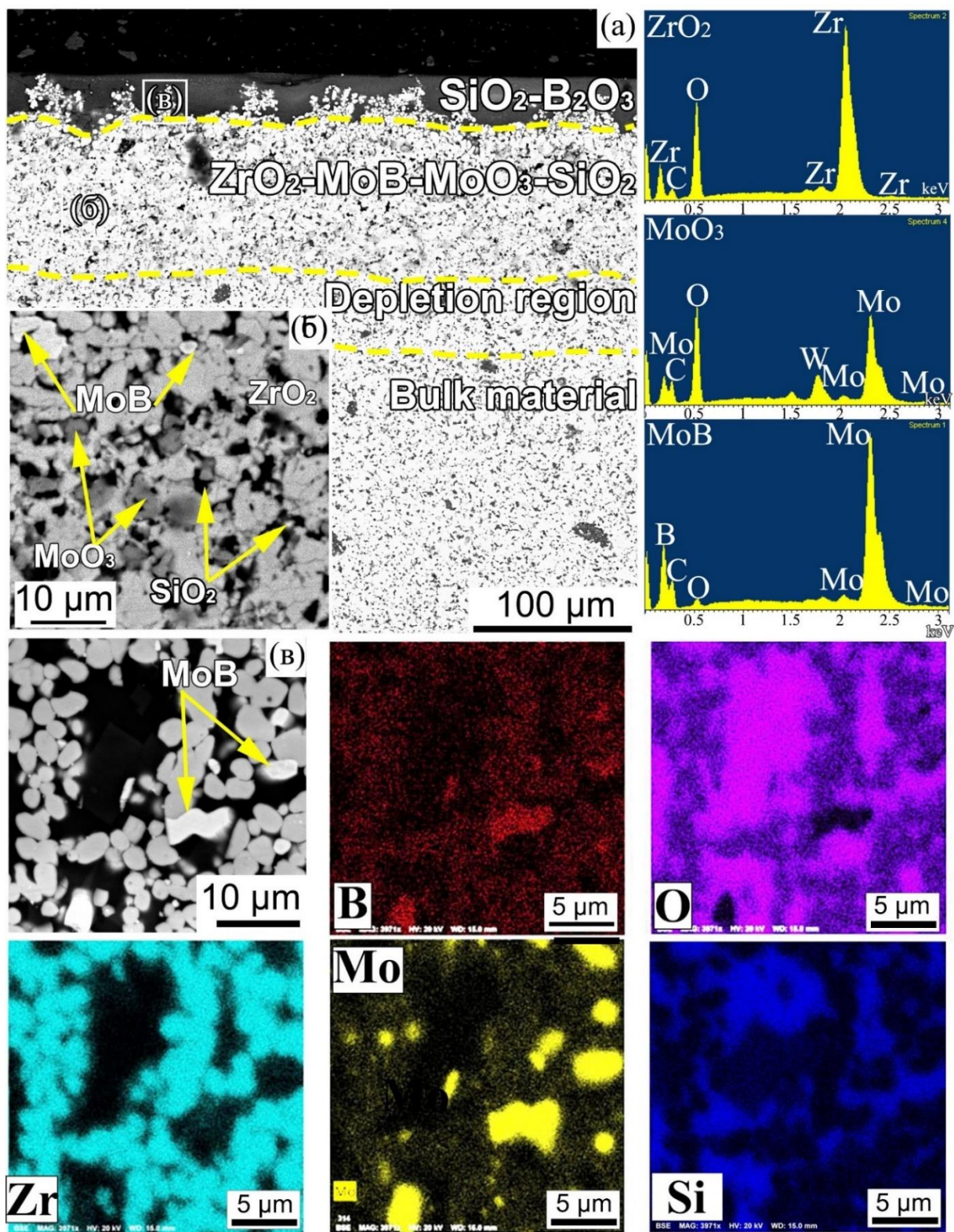


Рисунок - Поперечний перетин  $\text{ZrB}_2\text{-15\%SiC-5\%Mo}_2\text{C}$  окисленого при  $1600^\circ\text{C}$  -2 години



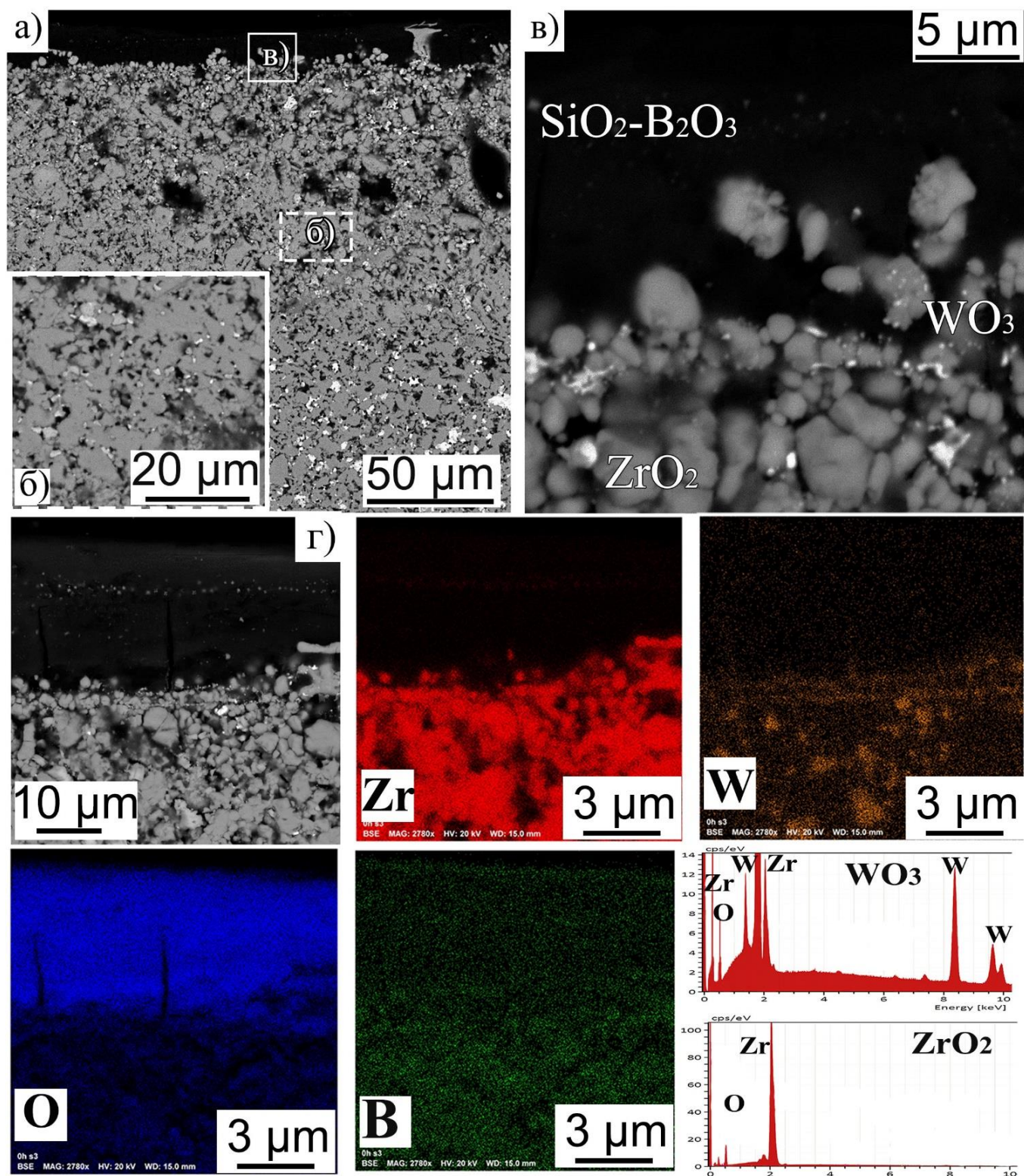


Рисунок - Поперечный перетин  $\text{ZrB}_2\text{-15%SiC-5%WC}$  окисленного при  $1600^\circ\text{C}$ -  
2 години



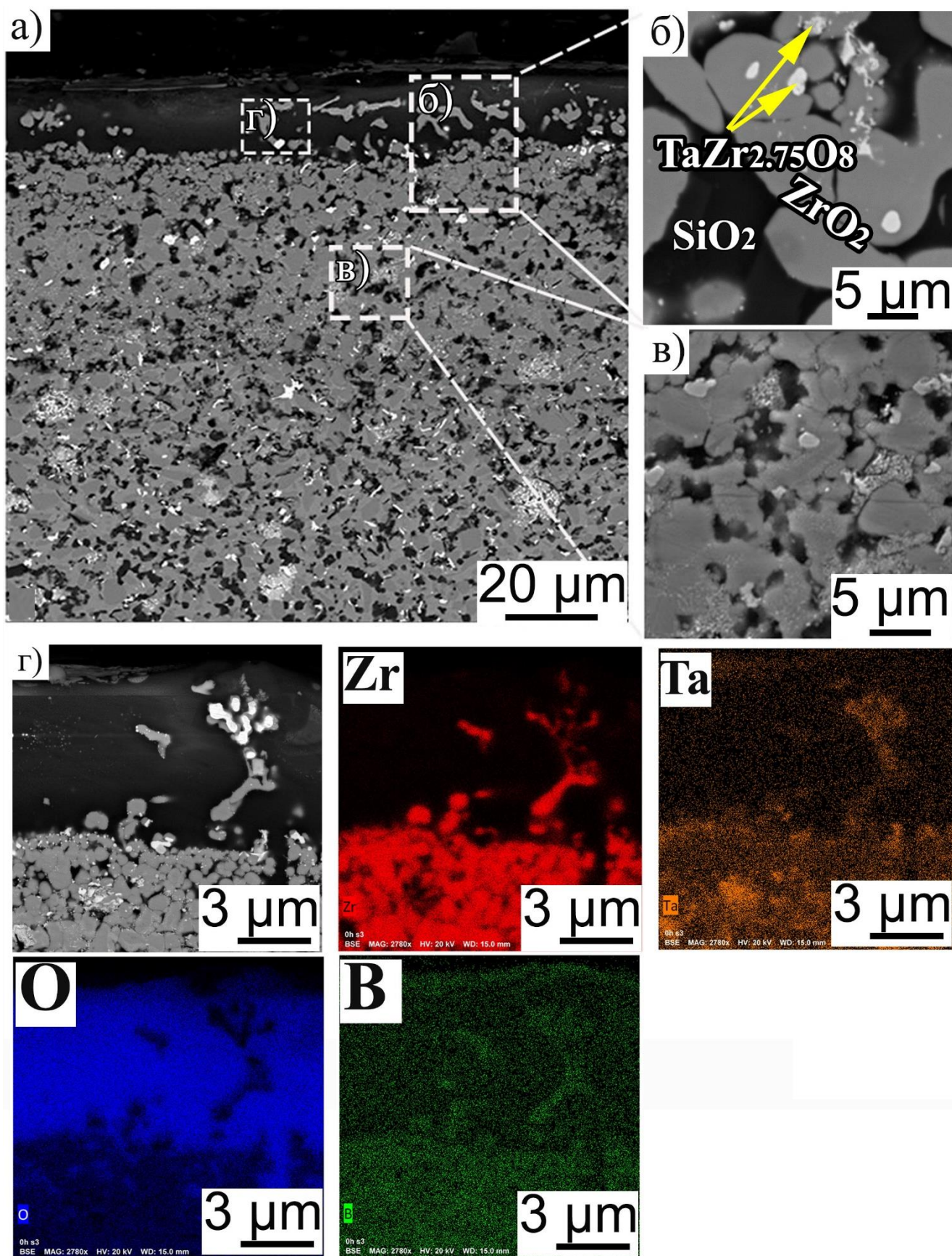
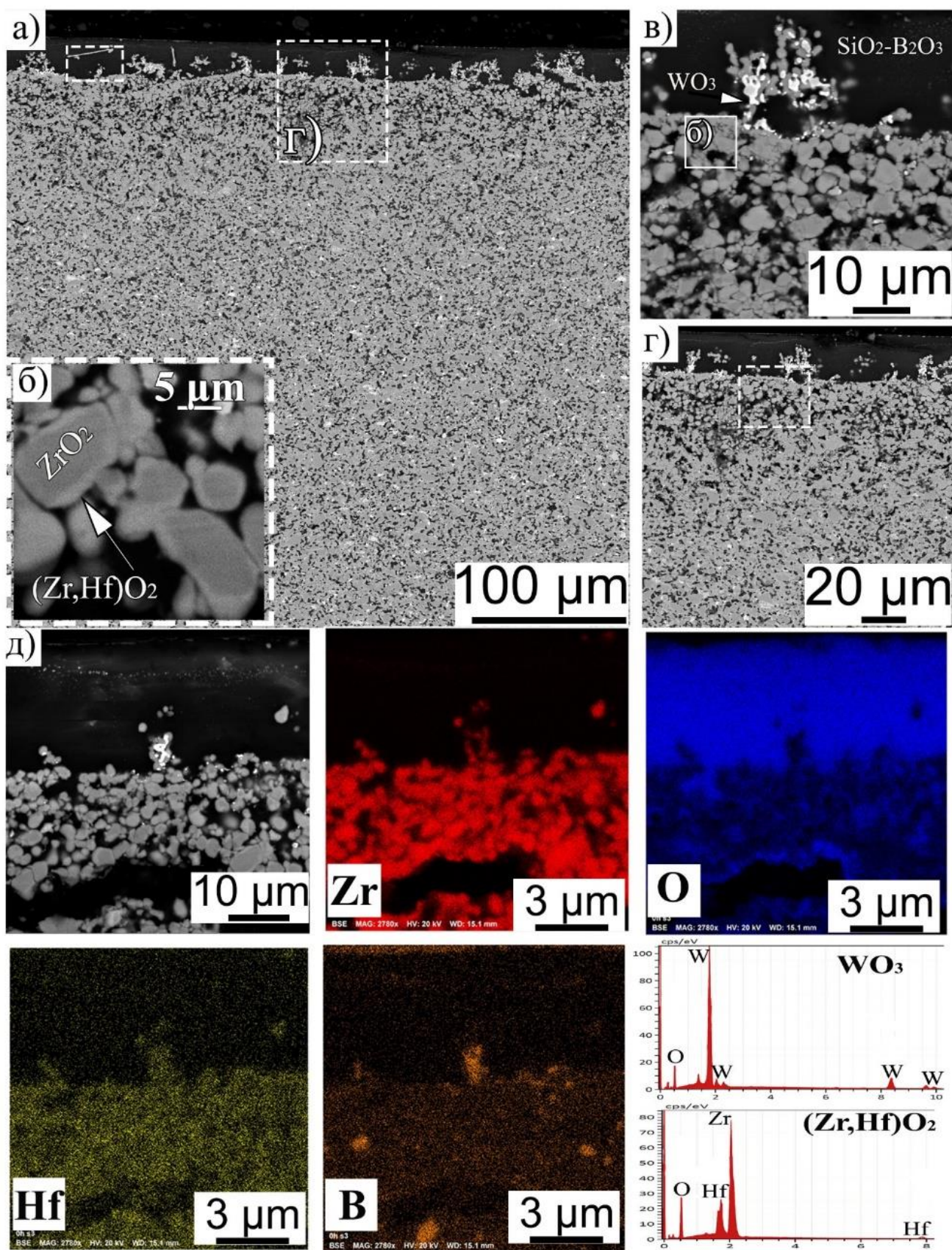


Рисунок - Поперечный перетин  $\text{ZrB}_2$ -15%SiC-5%TaC окисленного при  $1600^\circ\text{C}$ -2 години





Рисунок– Поперечный перетин  $ZrB_2-15\%SiC-5\%HfC$  окисленного при  $1600^\circ C$ -2 години



**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Генеральний конструктор  
ДП «Івченко-Прогрес»

Ф. Кравченко

**Акт**

Дослідження можливості використання керамічних матеріалів розробки ІНП  
НАНУ для деталей гарячої частини ГТД

Відповідно до технічного завдання №ТЗ 7541318.35.0043.02-13.1.2 по г/д 439  
«Розробка жаростійких, жароміцних керамічних матричних композитів для  
виготовлення жарових труб та інших деталей камер згоряння» за цільовою  
науково-технічною програмою НАН України «Дослідження і розробки з проблем  
підвищення обороноздатності і безпеки держави»

Інститутом проблем матеріалознавства НАН України виконана розробка  
складів та технології отримання ультрависокотемпературної кераміки (УВТК) для  
використання у конструкціях авіакосмічної техніки та для перспективних ГТД.

Відповідно до завдання розроблено дослідно-промислову технологію отримання  
порошків тугоплавких сполук  $ZrB_2$ ,  $MoSi_2$ ,  $SiC$  та композиційних порошків  $ZrB_2-MoSi_2$  для  
виробництва ультрависокотемпературної кераміки та технологія її отримання з  
характеристиками на рівні або які перевищують відомі у світі: міцність в інтервалі температур  
20 -1800<sup>0</sup>С більше 400 МПа (зі значеннями міцності до 700-800 МПа при температурах 1600-  
1800<sup>0</sup>С; тріщиностійкість до 5,5 МПа·м<sup>1/2</sup>; окислення при 1500<sup>0</sup>С менше 10 мг/см<sup>2</sup> на базі 100  
годин. Перехід кераміки до руйнування при повзучості та деформаціях 50-60% має  
місце при 1700-2100<sup>0</sup>С.


Інститут виготовив та передав в ДП «Івченко-Прогрес» заготовки з кераміки  
на основі бориду цирконію для виготовлення дослідних деталей газотурбінного  
двигуна.

На ДП «Івченко-Прогрес» відпрацьована технологія обробки заготовок  
електроерозійним та механічним методами. В результаті чого, виготовлено  
наступні деталі: конус, сегмент, проставка.

На ДП «Івченко-Прогрес» проведено випробування зразків та деталей  
(конус) у складі однопальникового відсіку. Результати випробувань визнані  
задовільними, що дозволяє проводити випробування на дослідних двигунах.

Розроблені матеріали можуть бути також використані для виготовлення деталей установок для високотемпературних випробувань вузлів ГТД.


Заступник головного конструктора  
по міцності

 О.В. Шереметьєв

Начальник ВКЗ КНДК

 В.М. Гусєв

Узгоджено доктор фіз.-мат. наук  
член-корр. НАН України

 О.М. Григор'єв  
14.09.21