

УДК: 666.3.7:620.193

**П.В. Мазур, Д.В. Ведель, В.А. Котенко, Т.В. Мосина, О.М. Григорьев**  
*Институт проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, Україна*  
**СТРУКТУРА І ДЕЯКІ ВЛАСТИВОСТІ КЕРАМІКИ ZrB<sub>2</sub>-SiC-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> ОТРИМАНОЇ  
ВАКУУМНИМ СПІКАННЯМ**

*Проведено експерименти по вакуумному спіканню кераміки системи ZrB<sub>2</sub>-SiC-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> для кераміки з 10 мас. % SiC і 10-15 мас. % Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> при температурах спікання 1850-1900°С усадка зразків становила 19%, що забезпечило щільність матеріалу 98-100% від теоретичної. Наведені результати досліджень структури і механічних властивостей кераміки ZrB<sub>2</sub>-10мас.% SiC з добавками (0-20 мас.%) Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, яка була спечена в температурному інтервалі 1800 - 2200°С показав що розмір зерна спеченої кераміки знаходився в інтервалі до 40 мкм, що забезпечило міцність на згин і інші механічні характеристики на рівні характерному для ГП кераміки.*

*Ключові слова:* диборид цирконію, спікання, міцність, інденування.

**П.В. Мазур, Д.В. Ведель, В.А. Котенко, Т.В. Мосина, О.Н. Григорьев**  
**СТРУКТУРА И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ZrB<sub>2</sub>-SiC-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> ПОЛУЧЕННОЙ  
ВАКУУМНЫМ СПЕКАНИЕМ**

*Проведены эксперименты по вакуумному спеканию керамики системы ZrB<sub>2</sub>-SiC-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> для керамики с 10 мас. % SiC и 10-15 масс. % Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> при температурах спекания 1850-1900°С усадка образцов составляла 19%, что обеспечило плотность материала 98-100% от теоретической. Приведенные результаты исследований структуры и механических свойств керамики ZrB<sub>2</sub>-10мас.% SiC с добавками (0-20 мас.%) Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, которая была спеченая в температурном интервале 1800 - 2200°С показали что размер зерна керамики находился в интервале до 40 мкм, что обеспечило прочность на изгиб и другие механические характеристики на уровне характерном для ГП керамики.*

*Ключевые слова:* диборид циркония, спекание, прочность, инденування.

**P. Mazur, D. Vedel, V. Kotenko, T. Mosina, O. Grigoriev**  
**STRUCTURE AND SOME PROPERTIES OF CERAMICS ZrB<sub>2</sub>-SiC-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> OBTAINED BY  
PRESSURELESS SINTERING**

*In this work, experiments were performed on the vacuum sintering of ZrB<sub>2</sub>-SiC-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> ceramics for ceramics with 10 wt. % SiC and 10-15 wt. % Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> at sintering temperatures of 1850–1900 °C. The shrinkage of the samples was 19%, which ensured a material density of 98-100% of the theoretical value. The results of studies of the structure and mechanical properties of ZrB<sub>2</sub> ceramics, 10 wt.% SiC with additives (0-20 wt.%) Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, which was sintered in the temperature range 1800 - 2200 °C showed that the grain size of the ceramics was in the range up to 40 microns, which ensured bending and other mechanical characteristics at the level characteristic of hot pressing ceramics.*

*Keywords:* zirconium diboride, sintering, strength, indentation

**Постановка проблеми.** Ультра високотемпературна кераміка(УВКТ) на основі ZrB<sub>2</sub> за рахунок поєднання в собі високої температури плавлення, теплопровідності та деяких фізико-механічних властивостей придатна для використання в екстремальних умовах експлуатації (~1600°С) [1,2]. Використання чистого дибориду обмежено в середовищі повітря до температур ~1400 °С [3,4]. Для підвищення стійкості до окислення вводять ряд легуючих елементів SiC, MeSi<sub>2</sub>, та інші [5–7]. Дані легуючі елементи також виступають у ролі активаторів спікання під час гарячого пресування. Для кераміки УВТК зазвичай застосовують технологію гарячого пресування в вакуумі або в атмосфері СО/СО<sub>2</sub> [1,7]. Однак на сьогоднішній день, все більше науковців звертає увагу на спікання кераміки без прикладання тиску [8–10]. Основними спікаючими добавками виступають WC, B<sub>4</sub>C та вуглець, які на думку авторів вступають у взаємодію при температурі 2000 °С та покращують ущільнення. Дані добавки і справді допомагають ущільнити матеріал, але температури є занадто високими. В свою чергу деякими авторами було зменшено температури гарячого пресування (ГП) приблизно до 1750 °С в вакуумі на системі ZrB<sub>2</sub>-20vol%SiC-10mas%Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> з досягненням 96% щільності [10]. Розкриття процесів активації спікання при додавання карбіду хрому було вивчено в роботі [11], та показано процес утворення дифузійних зон, що активують процес спікання.

**Постановка задач.** Всі відомі роботи по додаванню карбіду хрому стосувалися лише гарячого пресування. Так як карбід хрому активує процес спікання вже при температурі в 1700 °С, доцільно розробити технологію вакуумного спікання без прикладання зовнішнього тиску. Метод вакуумно спікання (ВС) дозволяє отримувати деталі і заготовки вже потрібних розмірів, без додаткової обробки, використовуючи класичну технологію порошкової металургії.

**Викладення основного матеріалу.** В даній роботі використовували порошки ZrB<sub>2</sub> і Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>

виробництва Донецького заводу хімреактивів та порошки SiC (UF10 grade) фірми Shtarck. Типові домішки порошоків і їх кількість вказані в табл. 1.

Таблиця 1.

**Гранулометричний склад та хімічний аналіз вихідних матеріалів**

Виробник	Матеріал	Розмір, мкм	Хімічні елементи, %		
			C	Fe	O
Н.С. Starck	SiC	0,74–1	27,5	0,06	0,6
ДЗХР	ZrB <sub>2</sub>	2,8–5,1	0,08	0,09	0,78
ДЗХР	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	7,9	0,07	–	0,6

Розмелювання порошоків виконували за допомогою планетарного млина з барабанами з капролона у середовищі ацетону з використанням розмельних куль з дибориду цирконію. Середній розмір зерен порошоків у підготовлених шихтах становив  $D_{50} = 2 \text{ мкм}$  і  $D_{95} = 5 \text{ мкм}$ . Зразки діаметром 15 мм і висотою 8 мм формували одноосьовим пресуванням. Спінання зразків проводили у вакуумній печі СШВЛ. Густина спечених зразків визначали гідростатичним методом. З метою визначення розміру зерна, виконували травлення шліфів у розчині суміші кислот HCl-HF-HNO<sub>3</sub> у гліцерині.

Структуру отриманих матеріалів вивчали методами оптичної мікроскопії та рентгенографії. Механічні характеристики зразків були визначені з використанням методів індентування, описаних в роботі [12], при навантаженні на інденторі від 2 до 200Н на установці Falcon 500. Та включають в себе такі властивості: твердість ( $H_V$ ), тріщиностійкість ( $K_{Ic}$ ), межа міцності на стиснення ( $Y$ ) та розтяг ( $\sigma_f$ ):

$$H_V = 1,854 \cdot \frac{P}{d^2},$$

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

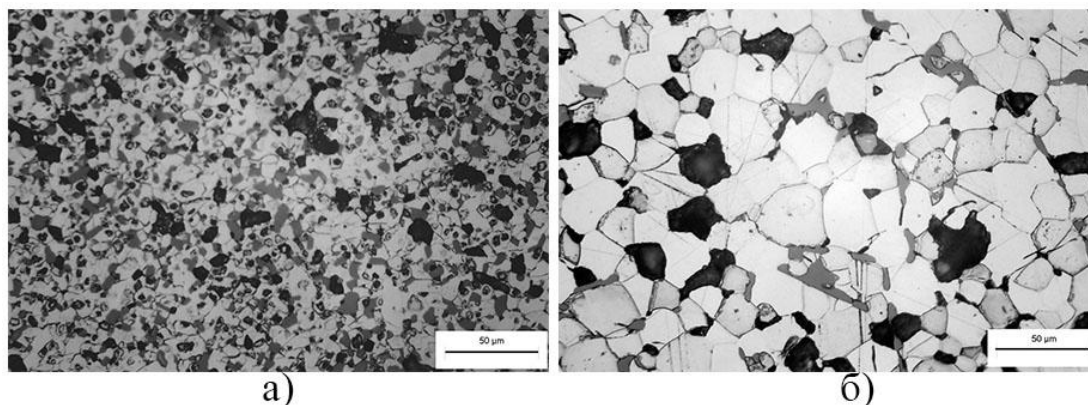
$$K_{Ic} = \beta \cdot \frac{P}{c^{3/2}},$$

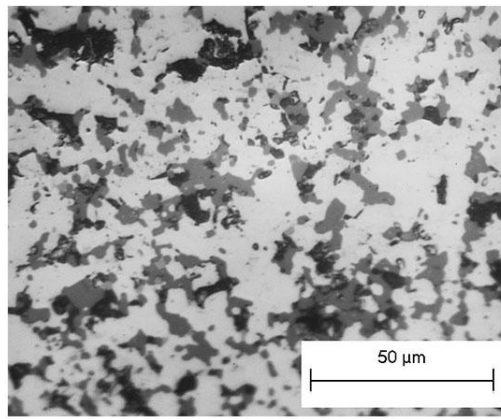
де  $c$  – довжина тріщини;  $\beta$  – коефіцієнт.

$$\sigma_f = \frac{HM \cdot a}{\sqrt{3}}, Y = \frac{HM}{C_1}$$

де  $C_1$ ,  $a$  – коефіцієнти,  $HM$  твердість по Мейру

Для використаних порошоків і методів підготовки шихт показано, що спінання кераміки складу ZrB<sub>2</sub> -10 мас.% SiC при 2000 і 2200° С супроводжується інтенсивною рекристалізацією та збільшенням розміру зерен дибориду цирконію до 15 і 40 мкм відповідно. При температурі спінання 2200° С спостерігається зміна морфології зерен карбіду кремнію, які розташовуються у вигляді прошарків на границі зерен дибориду цирконію. Зерна дибориду цирконію в цілому рівноосні. Пористість при цій температурі спінання виявляється в межах 10-15% з розмірами пор до 30-40 мкм. Практично такий стан мікроструктури досягається з використанням методу ГП, з середнім розміром зерна 20 мкм.





в)

Рис. 1. Структура кераміки  $ZrB_2$ -10 % SiC, що спечена при 2000° C (а) і 2200° C ( б), отримана методом ГП (в)

Додаткове введення в шихту  $ZrB_2$ -10мас.% SiC лише 5 мас.% карбіду хрому супроводжується різким прискоренням усадки з отриманням структур з низькою пористістю (менше 5 %) вже при температурі спікання 1900° C (рис.2). У цій кераміці зерна боридів залишаються ізометричними, але зерна карбіду кремнію, як і в кераміці  $ZrB_2$ -10мас.% SiC втрачають первісну морфологію і теж розташовуються у вигляді прошарків на границі зеренборидів. Як видно з рисунків збільшення здатності до ущільнення кераміки при введенні добавок карбіду хрому супроводжується також прискоренням швидкості рекристалізації і розмір зеренборидів (до 60 мкм) при температурі 2100° C стає вищим ніж у кераміці  $ZrB_2$ -10 мас.% SiC при температурі 2200° C.

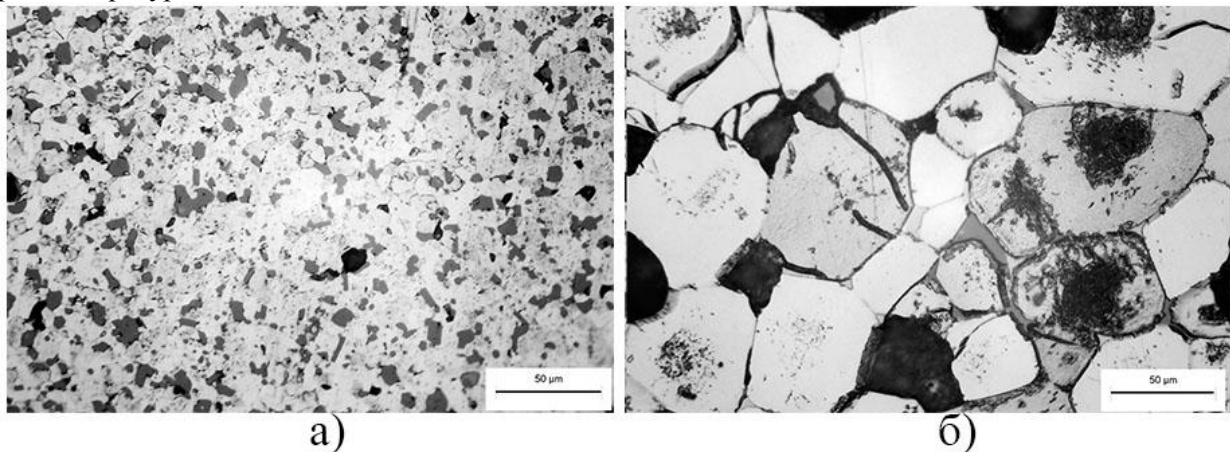


Рис. 2. Структура кераміки  $ZrB_2$ -10 мас. % SiC -5мас.%  $Cr_3C_2$ , спеченої при 1900 (а) і 2100° C ( б).

Якісно, структура кераміки  $ZrB_2$ -10 мас.% SiC -10 мас.%  $Cr_3C_2$ , спеченої при температурі 1900° C виявляється близькою до такої у кераміці  $ZrB_2$ -10 мас.% SiC -5 мас.%  $Cr_3C_2$ , за тим винятком, що її пористість зменшується до величин менше 1% з розміром зерен до 10 - 15 мкм. Однак, подальше збільшення вмісту карбіду хрому до 15 мас.% супроводжується різкою зміною морфології зеренборидів, які з ізометричних стають витягнутими із збільшенням aspectratio до значень більше 2 (рис. 3). При вмісті карбіду хрому 20 мас. % вже при температурі 1850° C формується дендритоподібна щільна, практично безпориста структура (рис. 3б).

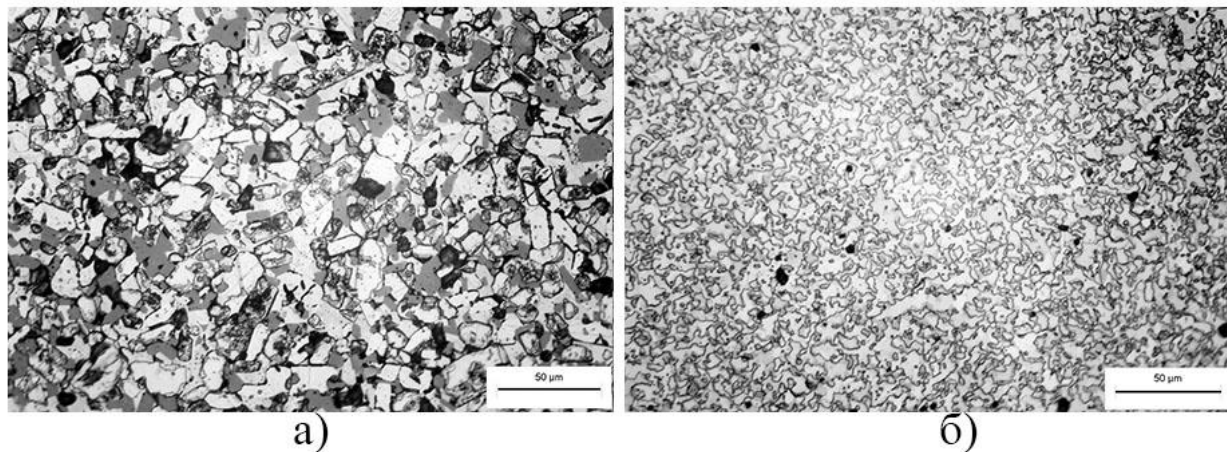


Рис. 3. Структура кераміки  $ZrB_2$  -10 мас.% SiC -15мас.%  $Cr_3C_2$ ,  $T_{sint} = 1900^\circ C$  ( а ) і  $ZrB_2$  -20 %  $Cr_3C_2$ ,  $T_{sint} = 1850^\circ C$  (б).

У всіх випадках у структурі кераміки відсутній введений на початку карбід хрому, який у результаті взаємодії з боридами цирконію, за даними рентгенофазового аналізу, формує гетерофазну систему, яка містить високотемпературні фази дибориду цирконію, подвійного бориду цирконію - хрому і карбіду цирконію. Саме ущільнення матеріалу відбувається у процесі рідкофазної евтектичної перекристалізації із зникаючою рідкою фазою. Про що свідчить збільшення розміру зерна (рисунок 4.) та літературні дані які вказують на температури евтектик  $Cr_{23}C_6-Cr$  ( $T = 1530^\circ C$ ),  $ZrCr_2-Cr$  ( $T = 1590^\circ C$ ), і  $ZrB_2-Cr$  ( $T = 1550^\circ C$ ) [11,13].

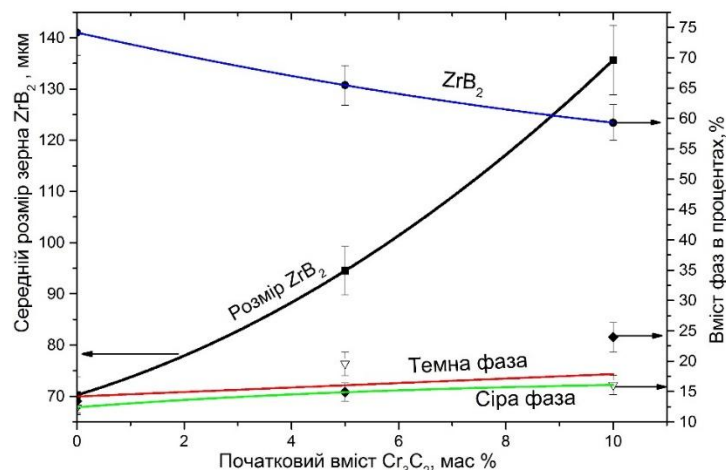


Рис. 4. Залежність розміру зерна та вмісту  $ZrB_2SiC$  (сіра фаза) та продуктів взаємодії (темної фази), від вмісту карбіду хрому

Проведені методом індентування, випробовування спечених керамічних матеріалів системи  $ZrB_2 - SiC - Cr_3C_2$  показали, що в доволі широкому діапазоні навантажень (10 - 200Н) вказані композити зберігають високі значення твердості (рис. 5). Аналіз отриманих результатів показує, що введення до складу композитів  $Cr_3C_2$  підвищує їх твердість (рис.5) – максимальною твердістю (~13-17ГПа), в зазначеному інтервалі навантажень, характеризуються спечені композити, які містять у вихідній шихті 10-15 мас.% карбіду хрому. З наведеного рисунка добре видно, що із зменшенням навантаження до 10 Н твердість усіх без винятку зразків зростає, а в діапазоні навантажень 100 – 200 Н твердість практично не змінюється. Мінімальну твердість зафіксовано в кераміці  $ZrB_2 - 10$  мас.% SiC.

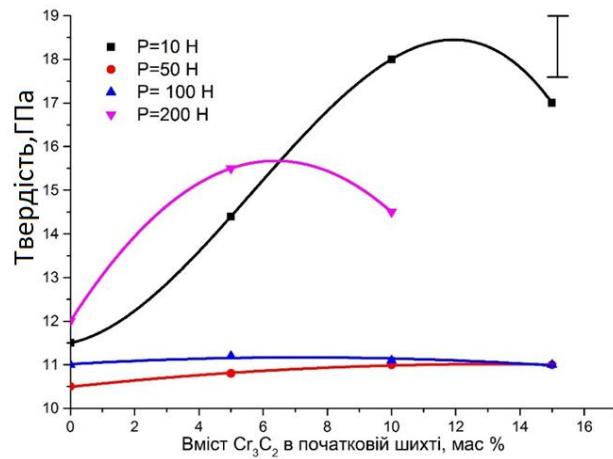


Рис.5. Залежність твердості спечених керамічних матеріалів системи  $ZrB_2 - SiC$  від вмісту у вихідній шихті  $Cr_3C_2$  та від навантаження на індентор.

На основі проведених вимірювань твердості, а також вимірювань довжин тріщин, які утворилися в околі відбитка твердості, нами були побудовані статистичні розподіли Вейбула для контактної міцності композитів  $ZrB_2 - SiC - Cr_3C_2$  (рис.6).

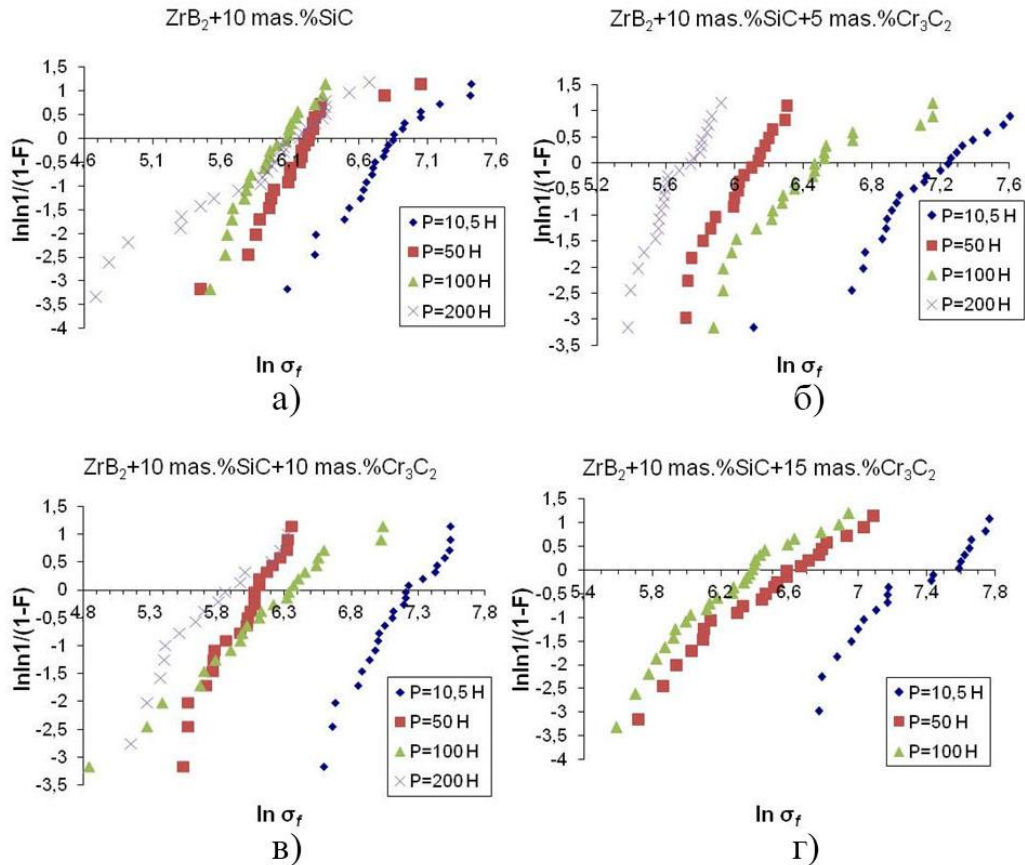


Рис. 6. Статистичні розподіли Вейбула для контактної міцності спечених композитів складу  $ZrB_2 - SiC - Cr_3C_2$  залежно від навантаження на індентор.

У більшості випадків отримані розподіли є бімодальними, тобто як правило, містять дві прямолінійні ділянки, які відповідають двом популяціям тріщин – „довгим” та „коротким”. При цьому модуль Вейбула  $m$  визначений для „довгих” тріщин змінюється в інтервалі значень 14-16. Із збільшенням навантаження кількість „довгих” тріщин зростає, а сам розподіл зміщується вліво. Це свідчить про зменшення характеристик контактної міцності. Окремий вейбулівський аналіз популяції „довгих” тріщин виявляє масштабну залежність контактної міцності композитів у більш явному вигляді (рис.7).



З рис. 6 видно, що із збільшенням навантаження контактна міцність різко зменшується і досягає мінімального значення при максимальному навантаженні 200 Н. Введення до вихідного складу шихти  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  дещо підвищує контактну міцність композитів в інтервалі навантажень 10-100 Н. Проте при навантаженні 200Н контактна міцність спечених композитів практично не залежить від вмісту  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  у вихідній шихті і знаходиться на рівні 210-270 МПа. Слід зазначити, що середні значення контактної міцності розраховані для „довгих” тріщин композитів при максимально високому навантаженні опосередковано дозволяють оцінити їх міцність при згині.

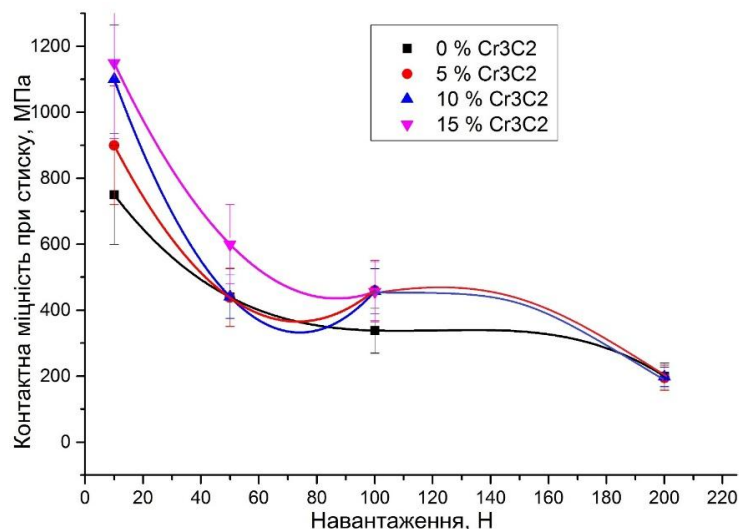


Рис. 7. Залежність контактної міцності керамічних матеріалів систем  $\text{ZrB}_2 - \text{SiC}$  від вмісту у вихідній шихті  $\text{Cr}_3\text{C}_2$

Вимірювання тріщиностійкості виконані за розміром радіальних тріщин у відбитків твердості згідно методики описаної у звіті за перший рік проекту. Отримані значення тріщиностійкості композитів, отриманих із вихідної шихти складу  $\text{ZrB}_2 - \text{SiC} - \text{Cr}_3\text{C}_2$  наведені на рис.8.

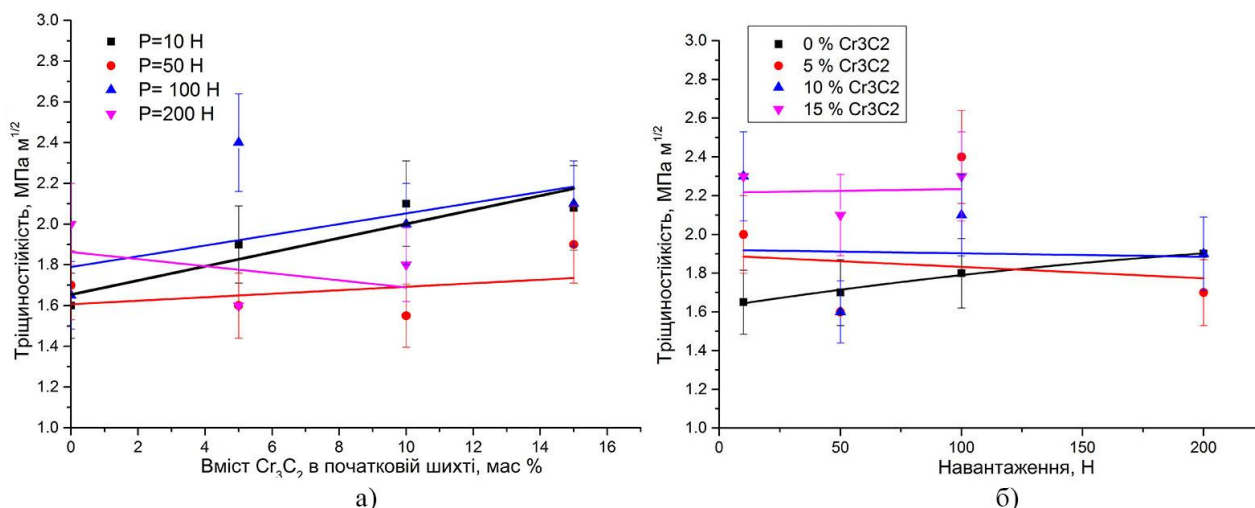


Рис. 8. Залежність тріщиностійкості керамічних матеріалів систем  $\text{ZrB}_2 - \text{SiC}$  від вмісту у вихідній шихті  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (а) та від навантаження на індентор – (б).

З наведених результатів видно, що значення тріщиностійкості слабо залежать від навантаження на інденторі. З рис. 8а видно, що збільшення вмісту  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  у вихідній шихті композитів  $\text{ZrB}_2 - \text{SiC}$  призводить до зростання їх тріщиностійкості (2,0–2,4 МПа\*м<sup>1/2</sup>).

Аналіз даних по комплексу механічних властивостей, отриманий методом ідентуванням при навантаженні на індентор в 200 МПа, при якій супротив проникненню в максимальній степені визначається руйнування кераміки, характеристики цих властивостей наведені в таблиці 2. Порівнюючи вакуумно спечену і ГП кераміку ми спостерігаємо той же рівень механічних властивостей, що дозволяє використовувати метод ВС без втрати конструкційних характеристик.

Таблиця 2.

**Механічні характеристики методом інденування для кераміки, отриманої методом вакуумного спікання і гарячого пресування [13] при навантаженні в 200 МПа.**

Метод отримання	Матеріал	$H_v, \text{ГПа}$	$K_{1c}, \text{МПа} \sqrt{\text{м}}$	$\sigma_f, \text{МПа}$
С	ZrB <sub>2</sub> -10% SiC	2	1,9	200
С	ZrB <sub>2</sub> -10% SiC-5% Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	15,5	1,7	195
С	ZrB <sub>2</sub> -10% SiC-10% Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	14,5	1,9	198
П [13]	ZrB <sub>2</sub> -10% SiC	12,8	4,6	370

Таким чином, введення в кераміку ZrB<sub>2</sub> - SiC добавки-активатора спікання у вигляді карбіду хрому дозволяє в режимі вакуумного спікання отримати щільну кераміку при температурах спікання 1850 - 1900° С. Спікання відбувається умовах евтектичних взаємодій з зникаючої рідкою фазою з утворенням вторинних боридів хрому-цирконію та карбіду цирконію. Механічні властивості кераміки підвищуються із збільшенням кількості карбіду хрому до 10-15 мас. %.

**Висновки**

1. Встановлено, що добавка карбіду хрому в кількостях 10-15 мас % дозволяє отримувати без пористий матеріал на основі ZrB<sub>2</sub> методом вакуумного спікання.

2. Спікання відбувається умовах евтектичних взаємодій Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>-Cr (T = 1530°С), ZrCr<sub>2</sub>-Cr (T= 1590°С), і ZrB<sub>2</sub>-Cr (T = 1550°С) з утворенням вторинних боридів хрому-цирконію та твердих розчинів на основі карбіду цирконію.

3. Вимірювання механічних характеристик показало, що додавання карбіду хрому дозволяє підвищити контактну міцність при навантаженнях від 10 до 100 Н. Однак при навантаженні в 200 Н контактна міцність має такі ж значення як і чиста кераміка, а саме 210–2710 МПа збільшення вмісту Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> у вихідній шихті композитів ZrB<sub>2</sub> –SiC призводить до зростання їх тріщиностійкості (2,0–2,4 МПа\*м<sup>1/2</sup>).

4. Порівнюючи вакуумно спечену і ГП кераміку, ми спостерігаємо той же рівень механічних властивостей, що дозволяє використовувати метод ВС без втрати конструкційних характеристик.

**Список використаної літератури**

- Justin J.F., Jankowiak a., J.F.Justin A.J. Ultra High Temperature Ceramics: Densification, Properties and Thermal Stability // Aerosp. Lab J. 2011. Vol 8, № 3. P 1–11.
- Silvestroni L. etal. Super-strong materials fo rtemperature sexceeding 2000 °c // Sci. Rep. Nature Publishing Group, 2017. Vol 7, № December 2016. P 1–8.
- Fahrenheit W.G. The ZrB<sub>2</sub> volatility diagram // J. Am. Ceram. Soc. 2005. Vol 88, № 12. P 3509–3512.
- Parthasarathy T.A. etal. A model for the oxidation of ZrB<sub>2</sub>, HfB<sub>2</sub>and TiB<sub>2</sub> // Acta Mater. 2007. Vol 55, № 17. P 5999–6010.
- Grigoriev O.N. etal. Behavior of Ultrahigh-Temperature ZrB<sub>2</sub>-Based Ceramicsin Oxidation // Powder Metall. Met. Ceram. 2018. Vol 56, № 9–10. P 573–580.
- Silvestroni L., Meriggi G., Sciti D. Oxidation behavior of ZrB<sub>2</sub> composites doped with varioustransition metals ilicides // Corros. Sci. Elsevier Ltd, 2014. Vol 83. P 281–291.
- Grigoriev O.N. etal. Mechanical properties of ZrB<sub>2</sub>-SiC(ZrSi<sub>2</sub>) ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2010. Vol 30, № 11. P 2173–2181.
- Zhang S.C., Hilmas G.E., Fahrenheit W.G. Oxidation of zirconium diboride with tungstencarbideadditions // J. Am. Ceram. Soc. 2011. Vol 94, № 4. P 1198–1205.
- Guo S.Q. Densification of ZrB<sub>2</sub>-based composites and their mechanical and physical properties: A review // J. Eur. Ceram. Soc. 2009. Vol 29, № 6. P 995–1011.
- Zou J., Zhang G.J., Kan Y.M. Formation of toughinterlockingmicrostructurein ZrB<sub>2</sub>-SiC-based ultrahigh-temperatureceramicsbypressurelesssintering // J. Mater. Res. 2009. Vol 24, № 7. P 2428–2434.
- Grigoriev O.N. etal. SinteringofZirconiumDiborideandPhaseTransformationsinthePresenceof Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> // PowderMetall. Met. Ceram. 2016. Vol 55, № 3–4. P 185–194.
- Контактная прочность и трещиностойкость хрупких материалов / О.Н. Григорьев, Б.А. Галанов, В.А. Котенко [та інші.] // Металлофизика и новейшие технологии – 2006. – №8. – С. 1001–1018.
- Активатори спікання, борид цирконію, кінетика ущільнення, механічні властивості, структуроутворення / Григорьев О.М., Винокуров В.Б., Мосіна Т.В., Мелак Л.М., Бега М.Д., Коротев О.В., Клименко Л.І., Степаненко А.В. // Порошкова металурія - Київ: ІПМ ім.І.М.Францевича НАН України, 2016 , #11/12 , С.54-70

Стаття надійшла до редакції 25.04.2019