

**О.М. Григорьев, В.В. Скороход, А.Д. Панасюк, В.А. Котенко, В.В. Личко,  
О.В. Коротеєв, Е.В. Прилуцький, В.О. Лавренко, М.М. Іконнік**

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ

## **РОЗРОБКА КЕРАМІЧНОГО ТЕРМОМІЦНОГО ТА КОРОЗІЙНОСТІЙКОГО МАТЕРІАЛУ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ЖАРОВОЇ ТРУБИ ДЛЯ ПАЛЬНИКІВ КОТЛІВ ТЕПЛОВИХ ЕЛЕКТРОСТАНЦІЙ**



Виконано дослідження процесів спікання керамічних матеріалів систем  $\text{SiC-ZrB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2\text{-ZrSi}_2\text{-SiC}$ ,  $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ . Показано, що у присутності дисиліцидів цирконію та молібдену процес спікання активується в результаті утворення рідкої фази. Збільшення вмісту  $\text{SiC}$  в обох типах композитів ( $\text{SiC-ZrB}_2$ ;  $\text{ZrB}_2\text{-ZrSi}_2\text{-SiC}$ ) підвищує їх механічні властивості. Введення  $\text{ZrSi}_2$  у композити  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  значно збільшує їхню стійкість до корозії. В масштабі дослідно-промислового виробництва відпрацьовані технологічні режими гарячого пресування пластин з керамічних матеріалів. Виготовлено та поставлено для випробування на котлі Придніпровської ТЕС (м. Дніпропетровськ) один комплект деталей жарової труби з розробленої кераміки, що складається з пластин розміром  $200 \times 90 \times 13$  мм.

*Ключові слова:* борид цирконію, карбід кремнію, силіциди цирконію та молібдену, ультра-високотемпературна кераміка, гаряче пресування, механічні випробування, корозійна стійкість, жарова труба.

Необхідність розробки термоміцного та корозійностійкого матеріалу продиктована однією з актуальних проблем теплової енергетики — ефективного спалювання низькорекційного високозольного вугілля в котлах теплових електростанцій (ТЕС). Робота ініційована низкою організацій України (Інститутом геотехнічної механіки (ІГМ) НАН України, Науково-інженерним центром «Екологія-Геос», Державним конструкторським бюро «Південне» та Придніпровською ТЕС). Спеціалісти вказаних організацій виконали глибокий аналіз проблеми і запропонували їй нове технологічне рішення. Суть технології полягає у проведенні термохі-

мічної підготовки палива перед введенням його в паливний простір, яка зводиться до швидкісного високотемпературного нагрівання і часткової газифікації вугільної аеросуміші в спеціальному аеродинамічному реакторі. При цьому досягається більш ранній підпал дрібних частинок вугілля, раціональний розподіл зон займання, більш ефективно горіння і повне догорання частинок палива в реакторі, пальнику і котлі. Для практичної реалізації нової технології створений спеціальний аеродинамічний реактор, випробування якого проводилися на одному з котлів Придніпровської ТЕС. Проведення керованої реакції термохімічної підготовки палива в аеродинамічному реакторі з використанням електродугової плазми приводить до утворення хімічно-активних іонів і атомів, що сприяє ефективному спалюванню вугілля марки АШ. Це дає можливість значно

© О.М. ГРИГОРЬЄВ, В.В. СКОРОХОД, А.Д. ПАНАСЮК,  
В.А. КОТЕНКО, В.В. ЛИЧКО, О.В. КОРОТЕЄВ,  
Е.В. ПРИЛУЦЬКИЙ, В.О. ЛАВРЕНКО,  
М.М. ІКОННИК, 2012

зменшити використання мазуту, на 8–12 % зменшити витрати природного газу, до 4–6 % знизити недопал вугілля, на 0,3–0,5 % підвищити ККД котла, на 0,5–0,8 % знизити собівартість електроенергії. Очікуваний економічний ефект від впровадження нової технології на одному котлі Придніпровської ТЕС складе близько 2 млн. дол. США і до 400 млн. дол. США в цілому у галузі.

Одним з важливих і невіддільних вузлів реактора є жарова труба, до матеріалу якої висуваються такі основні технічні вимоги:

- ✦ максимальна робоча температура матеріалу — 1800 °С;
- ✦ стійкість до дії розплавленого шлаку (з мінімальним налипанням шлаку);
- ✦ хімічна стійкість в середовищі повного та неповного горіння вугілля та в окислювально-відновлювальному середовищі;
- ✦ стійкість до абразивного зношення в ультрафіолетовому та інших випромінюваннях електричної дуги, а також стійкість до циклічних змін температури в реакторі (до 200 циклів);
- ✦ термін служби матеріалу в жаровій трубі — не менше 1000 год.

У частині розробки матеріалу і технології виробництва жарової труби реактора із безкисневої кераміки виконавцем виступив Інститут проблем матеріалознавства (ІПМ) ім. І.М. Францевича НАН України.

#### **ДО ІСТОРІЇ РОЗРОБОК ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОЇ КЕРАМІКИ**

Аналіз технічних вимог до високотемпературної кераміки, стійкої до високотемпературного окислення і впливу агресивних корозійних середовищ, показав перспективність матеріалів на основі безоксидних тугоплавких сполук. Конструкційні застосування оксидних матеріалів обмежені їх низькою термоміцністю. Починаючи від 60-х років минулого сторіччя основним керамічним конструкційним матеріалом для застосувань при високотемпературних процесах був нітрид кремнію і ком-

позити на його основі. Зокрема, з використанням нітриду кремнію пов'язували перспективи розробки керамічних газотурбінних двигунів. Результати численних досліджень, узагальнених в [1], показали можливість створення таких двигунів з ресурсом в 10 тис.—15 тис. год. Однак робочі температури при використанні нітриду кремнію обмежені рівнем 1370 °С, що, очевидно, не відповідає вимогам сучасної техніки.

Починаючи від 1970-х років, розпочалися роботи по створенню так званих *ультра-високотемпературних керамік* [2, 3]. Ультра-високотемпературна кераміка (УВТК) включає композити на основі боридів і карбідів цирконію і гафнію (як матричного компонента), силіциду молібдену і карбиду кремнію. Завдяки високій опірності до різких змін температури і окислення, притаманній цій кераміці, вона розглядається як потенційний кандидат для термозахисних систем, вузлів ракетних двигунів і інших деталей аерокосмічної техніки. На сьогодні розробки в області УВТК відносяться до найбільш перспективного напрямку в матеріалознавстві. Деякі дослідники [4–19] вважають, що при високих температурах в УВТК, на основі боридів, опір окисленню/абляції підвищується у присутності SiC з оптимумом характеристик, які досягаються приблизно при 20 об. %. Як добавки, що використовуються для активації спікання УВТК, а також для підвищення стійкості до високотемпературного окислювання, використовують невеликі кількості інших боридів, силіцидів і нітридів.

Вибір гетерофазних станів пов'язаний з тим, що службові характеристики кераміки можна істотно поліпшити при переході до композитів з керамічною матрицею, які зазвичай забезпечують істотно більш високі значення тріщиностійкості й міцності. Крім цього, у випадку високотемпературних матеріалів цілеспрямований вибір других фаз може сприяти формуванню в процесах окислювання більш стійких і міцних поверхневих захисних структур у порівнянні з монолітними кераміками. Такі структури можуть сприяти не тільки за-

лікуванню поверхневих дефектів (а, отже, підвищенню міцності), але й істотному поліпшенню характеристик корозійної стійкості і їхньої зносостійкості в парах тертя, ерозійної стійкості в потоках продуктів згоряння й повітряних потоках, що містять тверді частинки. Таким чином, цілеспрямований підбір других фаз у композитах з керамічною матрицею дозволяє отримати матеріали, відгуком яких на зовнішні впливи є створення захисних структур з елементами самозміцнення.

Деякі властивості керамічних високотемпературних матеріалів разом з характеристиками термоміцності (критерії  $R$  і  $R'$ ) наведені в табл. 1.

У наведеній таблиці параметри  $\sigma_b$ ,  $E$ ,  $\alpha$ ,  $\lambda$  — це міцність, модуль Юнга, температурний коефіцієнт лінійного розширення й теплопровідність відповідно. Вираз  $\sigma_t/\sigma_b$  означає відношення рівня термічних напруг, що призводять до руйнування матеріалу, до його міцності. Перший і другий критерії термоміцності  $R$  й  $R'$  означають параметри теплового впливу (перепади температур і теплові потоки), що призводить до появи напруг, які відповідають міцності матеріалу. З таблиці видно причини, через які нітрид кремнію виявився найважливішим керамічним конструкційним матеріалом, а також перспективність бориду і карбіду цирконію, карбіду кремнію, які в складі керамічних композитів і є основними компонентами ультра-високотемпературної кераміки.

Детальні дослідження кераміки систем SiC—MeB<sub>2</sub> (де Me — Ti, Zr, Hf та ін.) виконані в роботах [4—19]. Нами досліджувалось активаційне спікання кераміки ZrB<sub>2</sub>—SiC у присутності карбіду бору (3—20 об. %) [16—18]. Визначена роль карбіду бору в процесі спікання, який в реакціях відновлення домішкових оксидів сприяє рафінуванню кераміки і збільшенню зернограничної міцності і міцності кераміки при високих температурах. Оптимальна температура гарячого пресування (1950—2050 °C) у розглянутій системі залежить від складу і для кожного складу знаходиться у вузькому температурному інтервалі (від +20 до -20 °C). Відхилення від оптимальної температури супроводжується або пористістю, або різким збільшенням розміру зерна зі зменшенням міцності в обох випадках. Встановлені режими гарячого пресування сприяли отриманню кераміки з низькою пористістю в інтервалі 1÷3 %. У такій кераміці деградації міцності в широкому температурному інтервалі (до 1400 °C), що асоціювалося з високою чистотою границь зерен, виявлено не було.

Перехід від монолітної кераміки SiC до композита з керамічною матрицею SiC—MeB<sub>2</sub> супроводжується значним поліпшенням механічних властивостей матеріалів при кімнатній температурі (тріщиностійкість, міцність, твердість, зносостійкість). Поліпшення механічних характеристик при низьких температурах пов'язується з

Таблиця 1

Типові властивості термоміцності деяких керамічних матеріалів [20]

Матеріал	Параметри						
	$\sigma_b$ , МПа	$E \cdot 10^{-4}$ , МПа	$\alpha \cdot 10^6$ , K <sup>-1</sup>	$\lambda$ , Вт/мК	$R$ , К	$R'$ , Вт/м	$\sigma_t/\sigma_b$
ZrC	260	3,4	6,0	28	50	1400	0,45
NbC	255	3,6	4,7	25	45	1120	0,51
SiC	230	3,3	2,8	80	70	5600	0,55
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	370	3,0	3,1	30	390	—	0,45
ZrB <sub>2</sub>	220	4,2	6,2	70	58	4060	—
B <sub>4</sub> C	370	3,6	4,8	25	45	1200	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	260	3,6	6,4	14	54	756	0,57

процесами зміни траєкторій тріщин, що утворюються, округ включень і мікророзтріскуванням. При кімнатній температурі механічні властивості кераміки змінюються немонотонно і досягають максимуму при 20–30 об. % вмісту другої фази. Досягнутий рівень механічних і службових властивостей досить високий (міцності в області кімнатної температури і при 1500 °C виявляється більше 1000 МПа і порядку 500 МПа відповідно при забезпеченні субмікронних розмірів зерен карбіду кремнію). Експериментальні результати узгоджуються з розрахунковими, отриманими в рамках моделі тріщиностійкості, яка враховує перерозподіл полів внутрішніх напружень між компонентами композита.

Кераміка, що містить борид цирконію, має високу корозійну стійкість, тому часто застосовується при високотемпературних роботах. Її висока корозійна стійкість пов'язана з підвищеною стійкістю самого бориду цирконію, а також з тим, що  $ZrO_2$ , який утворюється при окисленні, прискорює розчинення  $SiO_2$  в  $B_2O_3$  з наступним формуванням досить однорідної захисної плівки з великим вмістом  $SiO_2$ . Як показано в [15], карбід кремнію має помітну перевагу порівняно з боридом гафнію в опорі окислюванню при температурі 1700 °C. Проте вже при температурах понад 1850 °C борид гафнію має великий опір окисленню завдяки формуванню на поверхні захисної плівки оксиду гафнію. У той же час композит  $HfB_2$  – 20 об. %  $SiC$ , що відноситься до класу ультрависокотемпературної кераміки, більш стійкий до окислення завдяки утворенню багаточислової захисної окалини, що поєднує плівки оксиду кремнію та діоксиду гафнію. Саме така поведінка композитів, що складаються з дібориду гафнію (цирконію) та карбіду кремнію (силіцид молібдену), визначає перспективність нового класу високотемпературної кераміки.

Однак, незважаючи на велику кількість робіт по одержанню і дослідженню властивостей гетерофазної системи  $SiC-MeB_2-ZrC$ , вплив структурних факторів (включаючи термічні напруження) на механічні характеристики ке-

раміки в широкому інтервалі температур і на стійкість до окислювання був вивчений недостатньо. Взагалі при виборі конструкційних керамічних матеріалів до них висувається немало вимог. Найбільш важливими є вимоги високої термоміцності і низької швидкості крипу; крім того, високий опір окисленню і корозії, висока низькотемпературна міцність і тріщиностійкість, що знижують ризик низькотемпературного руйнування. У свою чергу вимоги до кераміки призводять до суперечливих і часто навіть несумісних вимог до структурного стану і складу кераміки. Тому розробка конструкційної кераміки завжди включає оптимізацію структурного стану і складу на основі якихось компромісних підходів.

Мета даної роботи – дослідження умов одержання ультра-високотемпературної кераміки систем  $ZrB_2-SiC(ZrSi_2)$  і  $ZrB_2-MoSi_2$ , дослідження процесів фазо- і структуроутворення при реакційному гарячому пресуванні і активованому спіканні, оцінка деяких фізико-хімічних властивостей композитів, а також аналіз можливості структурного конструювання керамічних композитів з високою міцністю. Особлива увага приділяється аналізу закономірностей високотемпературного окислення при температурах понад 1400 °C.

Розробка ультра-високотемпературної кераміки виконувалася з використанням розвинених нами принципів структурного конструювання композитів з керамічною матрицею і математичним моделюванням, які враховують вплив полів внутрішніх напружень на формування структурного стану і властивостей керамічного матеріалу. З використанням даного підходу було визначено параметри одержання композитів, оптимізовано склад, розміри зерен та ін. структурні характеристики. При розробці термоміцного і корозійностійкого матеріалу були використані наявні технології виробництва композитів з керамічною матрицею, що включають синтез необхідних порошків, формування, спікання під тиском, у тому числі швидкісне реакційне гаряче пресування. Отримано партії зразків заданої ге-

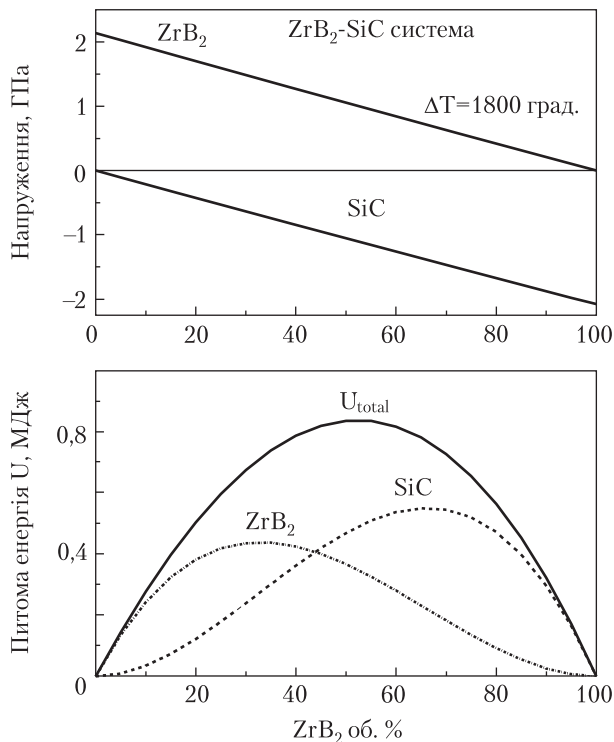


Рис. 1. Залежності внутрішніх напружень і питомої енергії пружної деформації  $U$  від вмісту  $ZrB_2$  в композитних фазах  $SiC$  і  $ZrB_2$

ометрії і розмірів для атестації і випробувань при високих температурах.

Основні результати роботи по представленому проекту в частині формування структури УВТК, фізико-механічних властивостей та опору високотемпературному окисленню наведені в [21, 22].

Мета цієї роботи у прикладному аспекті — виготовлення в умовах дослідно-промислового виробництва нового керамічного термоміцного і корозійностійкого матеріалу для жарової труби пальників спалювання вугілля. Великі габарити багатосекційної жарової труби вимагають розвитку виробництва сировинних матеріалів, розробки і виготовлення спеціального оснащення і устаткування для спікання секцій виробу методом реакційного гарячого пресування.

Результати роботи будуть використані також для інших галузей економіки (моторобудування, аерокосмічної промисловості, ядерної енерге-

тики та переробки мінеральної сировини (виробництво базальтових волокон)).

### ОПТИМІЗАЦІЯ СТРУКТУРИ ТА СКЛАДУ УВТК

Діапазон ідеального крихкого руйнування кераміки практично обмежений температурою переходу *крихкість* → *пластичність* при  $T = 1600\text{--}2000\text{ }^\circ\text{C}$ , і в цій області вплив концентрації напружень, дефектів, а також внутрішніх напружень є дуже важливим. Саме тому необхідний аналіз напружено-деформованого стану композитів і його еволюції під дією зовнішнього механічного теплового навантаження. Розподіл внутрішніх термічних напружень у фазових складових системи  $ZrB_2\text{--}SiC$  був розрахований за допомогою статистичної теорії [23] із застосуванням значень фізичних характеристик фаз. Розрахунки проводилися для середніх значень напружень, які виникають із-за відмінності фазових коефіцієнтів теплового розширення в композиті, що охолоджується від температури спікання ( $1800\text{ }^\circ\text{C}$ ) до кімнатної температури. У відповідності з моделлю, напружено-деформований стан у фазах композита зводиться до гідростатичного з напруженнями тривісного розтягання (у  $ZrB_2$ ) і стискання (у  $SiC$ ).

Як впливає з результатів розрахунків, максимальні значення внутрішніх напружень розтягнення і стиснення до 2GPa в  $ZrB_2$  і  $SiC$  відбуваються при малому вмісті відповідних фаз. Зі збільшенням вмісту цих фаз рівень напружень в них зменшується.

Залежності питомої енергії пружної деформації від складу наведені на рис. 1. Фазова композиція визначає механічну поведінку композита і тенденцію до спонтанного руйнування під дією термічних напружень. Значення питомої енергії пружної деформації фаз максимальне в межах 25–40 об. % вмісту відповідної фази. Таким чином, загальна питома енергія пружної деформації композита ( $U_{total}$ ) виявилася максимальною при еквіоб'ємному вмісті фаз.

За допомогою внутрішніх напружень в композитах можуть бути створені такі напружено-

деформовані стани, коли тріщини поширюються в стиснутій матриці. При цьому в результаті особливостей розподілу локальних напружень вони будуть рухатися, оминаючи зерна іншої фази. Прогноз механічних властивостей композитів з керамічною матрицею складався на основі моделі руйнування крихких композитів, яка була розроблена в [23, 24], з урахуванням полів внутрішніх термічних напружень. Результати розрахунків наведено на рис. 2.

Відповідно до цих розрахунків, композиції на основі карбиду кремнію мали перевагу перед іншими. У цих системах формується максимум тріщиностійкості, і його положення залежить від відмінності в пружних і теплових властивостях фаз, а також характерного розміру структурних дефектів (мікротріщин). Ми вважаємо, що розмір мікротріщини дорівнює розміру зерна. У системі, яка розглядається, є помірні відмінності пружних характеристик і коефіцієнтів теплового розширення. Максимальна тріщиностійкість знаходиться в діапазоні з високим вмістом дібориду цирконію (45–50 об. %) і малим розміром зерна (приблизно 2 мкм). Зі збільшенням розміру зерна максимум тріщиностійкості зміщується в бік малого вмісту дібориду цирконію, а при еквіоб'ємному вмісту компонентів формується мінімум тріщиностійкості. Як видно з рис. 2, у композиті, де розмір зерна більше 30 мкм, тріщиностійкість знижується до нульового значення, що відповідає критерію спонтанного руйнування кераміки під дією термічних напружень.

Відомо, що зменшення розміру зерна супроводжується збільшенням міцності при кімнатній температурі. На сьогодні є технологічні процеси спікання, які дійсно дозволяють виготовляти керамічні матеріали з розміром зерна 2 мкм або менше. У діапазоні еквіоб'ємного складу фаз це гарантує максимальну низькотемпературну тріщиностійкість і міцність за рахунок особливостей напружено-деформованого стану і високої дисперсності структури. Однак у двофазній евтектичній системі при високих температурах зменшення розміру зер-

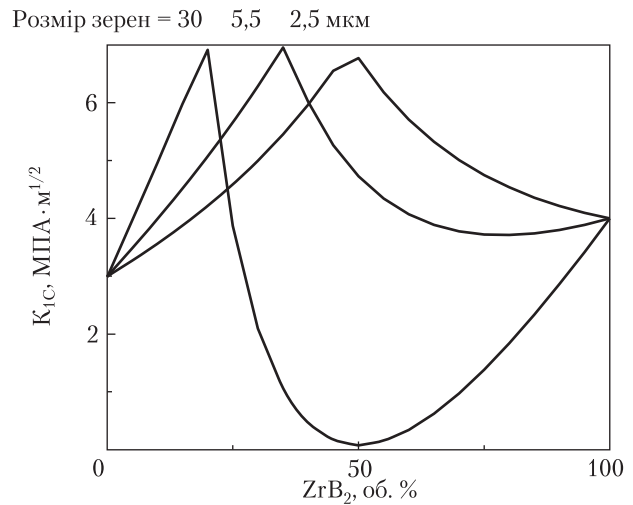


Рис. 2. Вплив розміру зерна і складу композитів на в'язкість руйнування кераміки системи  $ZrB_2-SiC$

на зазвичай призводить до збільшення повзучості і швидкості окислення [13, 19]. Ось чому нами використовувалися такі порошки, які в результаті спікання дали можливість отримати кераміки з розміром зерна приблизно 10–20 мкм, що дуже важливо для забезпечення базового рівня властивостей у широкому діапазоні температур. Щоб зберегти необхідний рівень низькотемпературної тріщиностійкості при такому розмірі зерна кераміки, необхідно зменшити вміст  $ZrB_2$  до 25–30 %, тобто замінити композити на основі  $ZrB_2$  на  $SiC$ -композити.

Слід зазначити, що в таких системах максимальну стійкість до високої температури окислення показує кераміка  $ZrB_2$  з вмістом карбиду кремнію приблизно 20 об. %. Таким чином, склад кераміки і середній розмір зерна структурних компонентів можуть бути змінними залежно від експлуатаційних характеристик, які розглядаються як критичні. Простим способом задоволення вимог щодо структурних характеристик і складу керамічного композита є шаруваті композити. Використання в таких композитах слабких підшарів (пористого карбиду кремнію, вуглецю або нітриду бору) дає можливість вирішити проблеми тріщиностійкості і термоміцності, а також надійності [25, 26].

Схема формування властивостей керамічних композитних матриць, заснована на термомеханічному підході до проблеми структурного проектування матеріалу, може бути істотно змінена з урахуванням фізико-хімічних аспектів спікання. При введенні домішок (активаторів спікання) в шихту можна додатково змінити комплекс механічних і експлуатаційних властивостей. Добавки домішок для відновлення оксидів (вуглець, карбід бору та деякі інші карбіди) крім активації спікання сприяють очищенню границь зерен, підвищенню в'язкості границі зерна і зниження швидкості повзучості. Водночас добавки оксидів і деяких силіцидів та нітридів можуть призвести до утворення на межах зерен аморфного підшару кисневмісних фаз з меншою стабільністю і в'язкістю. У результаті це призводить до деградації високотемпературної міцності та стійкості щодо окислення. Таким чином, комп-

лекс фізико-механічних та експлуатаційних характеристик гетерогенної ультра-високотемпературної кераміки залежить від багатьох технологічних і фізико-хімічних чинників і сам по собі вимагає конструювання високотемпературних матеріалів крок за кроком.

### МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Нами використовувались порошки карбіду кремнію марки UF-10 фірми Starck. Дослідження системи SiC–ZrB<sub>2</sub> виконане на порошках ZrB<sub>2</sub> виробництва ІПМ НАН України. Порошки ZrB<sub>2</sub> отримані методом карботермічного відновлення оксиду і атестовані методами рентгенографії та хімічного аналізу. Типові порошки ZrB<sub>2</sub> містять 78,8 мас. % В; 0,7 мас. % С і понад 0,1 мас. % О. Це відповідає номінальному складу ZrB<sub>2</sub> + до 3,5 % В<sub>4</sub>С. У всіх інших випадках порошки були практично монофазними.

Таблиця 2

Склади ZrB<sub>2</sub>–SiC кераміки і режими гарячого пресування

№ пор.	Маркування	Склад шихти, об. %		Режими гарячого пресування			Міцність при згинанні, МПа	Пористість, %
		SiC	ZrB <sub>2</sub>	$\tau_{\text{ізотерм.}}$ витримки, хв	$T_{\text{ізотерм.}}$ витримки, °С	$P$ , МПа		
1	US-1	—	100	15	2175	30	325	10
2	US-2	17	83	15	2175	30	490	0
3	US-3	23	77	15	2150	30	465	0
4	US-4	50	50	15	2125	30	365	5,8
5	US-6	65	35	15	2125	30	270	14

Таблиця 3

Склади ZrB<sub>2</sub>–ZrSi<sub>2</sub>–SiC кераміки і режими гарячого пресування

№ пор.	Маркування	Склад шихти, об. %			Режими гарячого пресування			Міцність при згинанні, МПа	Пористість, %
		SiC	ZrB <sub>2</sub> *	ZrSi <sub>2</sub> *	$\tau_{\text{ізотерм.}}$ витримки, хв	$T_{\text{ізотерм.}}$ витримки, °С	$P$ , МПа		
1	USS-1	—	93,5	6,5	15	2125	30	370	11
2	USS-3	26	67	7	10	2125	30	223	3,5
3	USS-4	50	46	4	15	2125	30	450	0
4	USS-6	60	37	3	20	2125	30	380	5,7
5	USS-6	60	37	3	30	2125	30	270	11,5
6	USS-6	60	37	3	45	2125	30	260	13

\* Співвідношення ZrB<sub>2</sub> : ZrSi<sub>2</sub> у шихті дорівнює 92 : 8. Відхилення складу від цього співвідношення обумовлено намілом матеріалу куль ZrB<sub>2</sub>

Як добавки, що активують спікання, використовували силіциди цирконію та молібдену (виробництво ДЗХР і ППМ). Порошки попередньо розмелювали в кульовому млині до частинок розміром приблизно 3 мкм. Остаточне спільне розмелювання і змішування компонентів шихти проводили в планетарному млині протягом 3–9 год в середовищі ацетону. Використовували барабани з капролактаму і розмельні тіла з бориду цирконію і карбїду бору. Розмелювання звичайно проводили до середнього розміру зерна 2–3 мкм, час розмелювання підбирали індивідуально. Склади кераміки, режими отримання, пористість і міцність дані в табл. 2–3. Перспективними вважаються матеріали системи  $ZrB_2$ – $MoSi_2$ , для яких можна очікувати досить високої жароміцності і стійкості щодо окислення і корозії при високих температурах.

Далі дослідження проводили на зразках складів зі змінним співвідношенням  $ZrB_2$  :  $ZrSi_2$  (табл. 4) і при фіксованому вмісті SiC (серія USS-2X – 20 об. %, USS-4X – 50 об. %).

Нами також були отримані керамічні матеріали на основі бориду цирконію із вмістом силіциду молібдену 15–20 і 44 об. %, виконано дослідження їх механічних властивостей при температурах до 1400 °С і стійкості до окислення та досліджено опір корозії в розплавах шлаків.

Гаряче пресування проводили в установці напівпромислового типу (СПД 120) з індукційним нагріванням у графітових прес-формах без захисної атмосфери. Після гарячого пресування проводилася розмірна обробка кераміки шляхом шліфування. Зразки були отримані при температурі і часі ізотермічної витримки 2100 °С і 10 хв відповідно. При гарячому пресуванні реєструвалася кінетика усадки.

Мікроструктура кераміки досліджувалася методами мікроскопії. Фазовий склад кераміки визначали рентгенівським методом. При дослідженні мікро- і макронапружень для аналізу розширення і зсуву рентгенівських дифракційних кривих зйомку проводили в режимі дискретного сканування у фільтрованому  $Su_{Ka}$ -випромінюванні.

Розміри частинок у шихті визначали з використанням приладу Laser Micron Sizer. Міцність на згинання в партіях з 4–12 зразків визначали за схемою триточкового згину з базою 30 мм і (у деяких випадках) при чотириточковому навантаженні з базою 10/20/10 мм; модуль пружності визначали методом вимірювання швидкості поширення акустичного сигналу, твердість по Вікерсу – при навантаженні 2–300 Н. Для атестації отриманих матеріалів нами широко використовувалися методи індентування, які дозволяють визначити не тільки твердість, але і характеристики контактної міцності при розтягуванні і стисканні, а також тріщиностійкість. Методики досліджень описані в [27–29].

Окислення зразків було виконано в програваній печі при таких режимах:

- ✦ нагрівання зі швидкістю 10 К/хв у середовищі аргону до 1400 °С;
- ✦ нагрівання зі швидкістю 2 К/хв у середовищі аргону до 1500 °С;
- ✦ витримування зразків при 1500 °С в потоці кисню;
- ✦ охолодження зі швидкістю 2 К/хв у середовищі аргону до 1400 °С;
- ✦ охолодження зі швидкістю 10 К/хв у середовищі аргону до кімнатної температури.

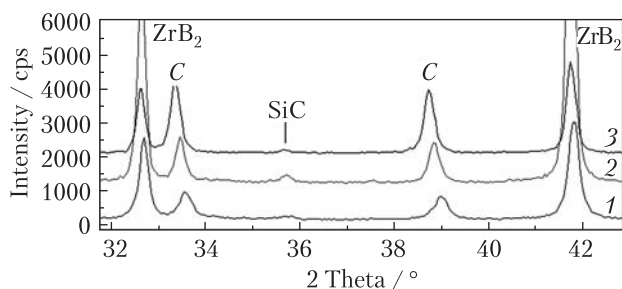
Таблиця 4

Склади шихт другої серії зразків кераміки  $ZrB_2$ – $ZrSi_2$ –SiC

№ пор.	Маркування	Склад шихти, об. %		Міцність при згинанні, МПа
		$ZrB_2$	$ZrSi_2$	
1	US-20*	100	0	448
2	USS-22*	95	5	478
3	USS-23*	93	7	403
4	USS-41	96	4	–
5	USS-42	97	3	–
6	USS-43	86	14	–
7	USS-44	81	19	–
8	USS-45	76	24	–
9	USS-46	73	27	–

\* Для даних зразків об'ємне співвідношення  $ZrB_2$  : SiC складало 4,4 : 1.





**Рис. 3.** Фрагмент рентгенограми кераміки  $ZrB_2$  – 20 об. %  $ZrSi_2$ , отриманої при різних температурах: 1 – 1700 °С, 2 – 1800 °С, 3 – 1950 °С; C – лінії нової кубічної фази змінного складу

При температурі 1500 °С в потоці кисню зразки витримували протягом 0,5; 3; 15; 30; 50 год. Зміни маси зразків контролювали гравіметричним методом.

Експерименти по взаємодії кераміки зі шлаком виконували в індукційній печі при нагріванні до 1500 і 1750 °С і витримці до 10 год. Кінетика змочування кераміки шлаком вивчалася при нагріванні у вакуумі при температурах до 1500 °С.

### РОЗРОБКА КЕРАМІКИ

#### Гаряче пресування кераміки – фазові взаємодії і структура

У кераміці системи  $ZrB_2$ – $SiC$  гаряче пресування призводить тільки до деякої зміни політипного складу карбіду кремнію, в іншому фазовий склад кераміки у порівнянні з вихідною шихтою практично не змінюється, тобто, як і слід очікувати, взаємодії  $ZrB_2$  з  $SiC$  не виявлено.

З метою дослідження взаємодії бориду цирконію з силіцидом цирконію готували суміші з 20 об. % силіциду, які пресували при температурах 1600÷2100 °С. Шихту готували, використовуючи розмелювальні кульки із бориду цирконію, тому в матеріалі міг бути присутнім кисень як домішка. Рентгенограми кераміки представлені на рис. 3.

Виявлено, що у вказаному температурному інтервалі за рахунок розпаду силіциду цирконію і подальшої взаємодії його з боридом утворюється

незначна кількість  $SiC$  (3С), а також нова фаза з кубічною ґраткою, періоди якої є проміжними між періодами ґраток кубічних фаз  $ZrC$  і  $ZrO$ . Вільно припустити, що при гарячому пресуванні може утворюватися оксикарбоборид цирконію  $ZrCBO$  або оксиборид  $ZrBO$ .

Матеріали трьохкомпонентної системи готували шляхом введення до суміші порошоків (92 об. %  $ZrB_2$  – 8 об. %  $ZrSi_2$ ) добавок заданої кількості порошку  $SiC$  (0; 26; 49,4; 60,4 об. %). На рентгенограмах гарячепресованих зразків окрім основних фаз  $ZrB_2$  і  $SiC$  також виявляється фаза  $ZrCBO$  ( $ZrBO$ ). Періоди ґратки дибориду цирконію також незмінні і, відповідно, твердих розчинів на його основі не виявлено.

Аналіз оптичних і електронно-мікроскопічних мікрофотографій показав (рис. 4), що на обох типах кераміки в області зерен дибориду цирконію наявні зерна з коефіцієнтом відбиття світла (або розсіюванням електронів на растрових знімках), що подібний, але дещо відрізняється від такого для дибориду цирконію. Виконаний мікро-рентгеноспектральний аналіз дозволив ідентифікувати ці зерна як зерна  $ZrC$  і  $Zr(BC)$ , що відповідають новим фазам з кубічними ґратками на рентгенограмах. Отримані дані підтверджуються даними енергодисперсійного рентгеноспектрального аналізу (EDX), що також вказують на присутність кисню в зазначеній фазі. Встановлена кореляція між кількістю виявленої нової кубічної фази і вмістом силіциду цирконію в шихті вказує на те, що ця фаза утвориться в результаті взаємодії силіциду з компонентами шихти (рис. 5). Виявлено, що вміст кубічної фази стабілізується при кількості силіциду цирконію більше 9 об. %, але при цьому на рентгенограмах виявляється гало аморфної фази, наявність якого може призводити до втрати високотемпературної стабільності матеріалу.

Таким чином, структура отриманих композитів є гетерофазною. При цьому у всіх випадках розмір зерен виявлених структурних складових (карбіду кремнію, бориду цирконію та

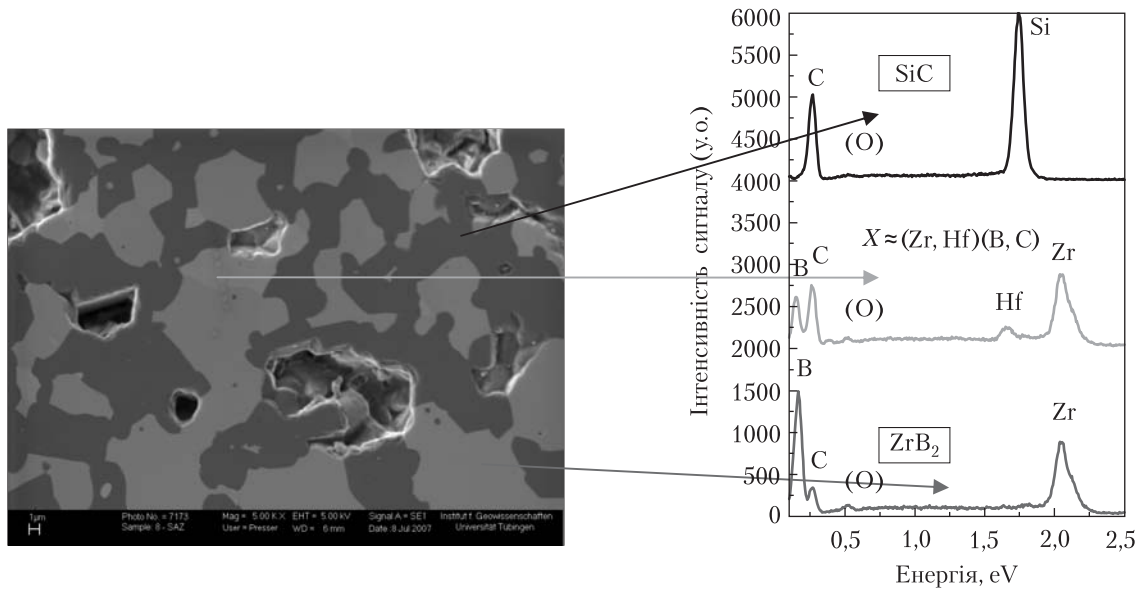


Рис. 4. Структура і хімічний аналіз складу кераміки

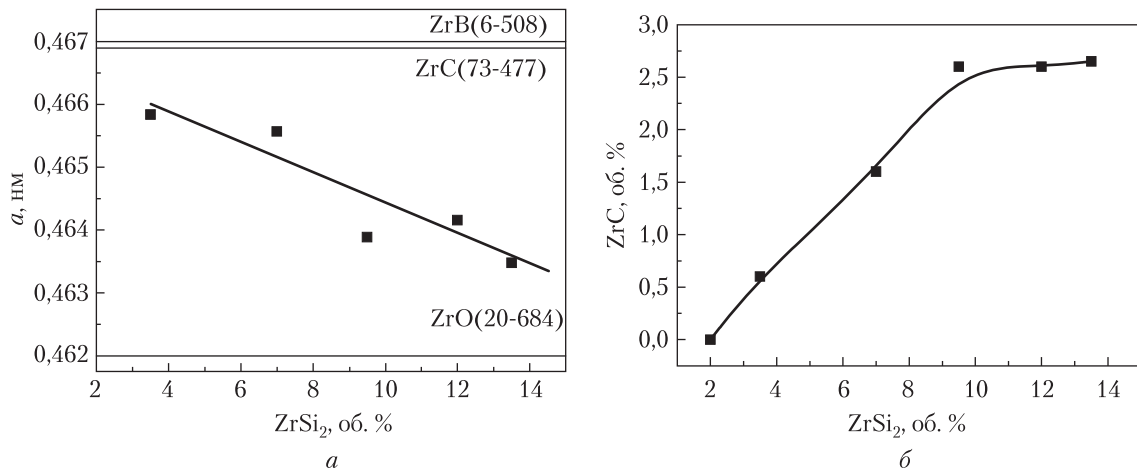


Рис. 5. Характеристики фази Zr(BCO): *a* – періоди ґратки нової кубічної фази; *б* – залежність вмісту кубічної фази від вмісту силіциду цирконію

третьої боридної фази Zr(BCO)) досліджених композитів досягає 2–20 мкм, а залишкова пористість не перевищує 5 %.

Аналіз кривих усадки композитів при гарячому пресуванні у поєднанні з даними щодо їх міцності показав, що введення до складу шихти силіциду цирконію активує процес спікання та супроводжується зростанням швидкості ущіль-

нення, що створює найбільш сприятливі умови для отримання щільного матеріалу при зниженні температури гарячого пресування кераміки на 150–200 °С у порівнянні з керамікою, що не має в своєму складі силіциду цирконію. Активація спікання добавками силіциду цирконію також забезпечує низьку пористість композитів з високим вмістом карбиду кремнію.

### Механічні властивості керамік $\text{SiC-ZrB}_2$ та $\text{SiC-ZrB}_2\text{-ZrSi}_2$ при кімнатній температурі

У рамках вивчення механічних властивостей було виконано дослідження міцності і твердості композитів при кімнатній температурі. Вимірювали твердість та міцність при згинанні гарячепресованих керамічних матеріалів систем  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  та  $\text{ZrB}_2\text{-ZrSi}_2\text{-SiC}$ .

Випробування зразків композитів  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  на трьохточкове згинання виявили, що максимальна міцність (460–440 МПа) реалізується при вмісті  $\text{SiC}$  у кількості 17–23 об. %. На відміну від керамічних матеріалів системи  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  зразки композитів  $\text{ZrB}_2\text{-ZrSi}_2\text{-SiC}$  мають максимальну міцність (440–350 МПа) при вмісті  $\text{SiC}$  у кількості 50–60 об. % (рис. 6).

Дослідження структури, залишкової пористості та міцності при згинанні дали можливість уточнити температуру і тиск гарячого пресування, необхідні для отримання щільних і міцних композитів. Була виявлена термічна нестабільність кераміки, що містила в шихті добавки дисиліциду цирконію. Збільшення часу ізотермічної витримки, еквівалентної додатковому відпалу матеріалу під тиском до 45 хв супроводжувалося значним збільшенням пористості (до 12 %) і різким зменшенням міц-

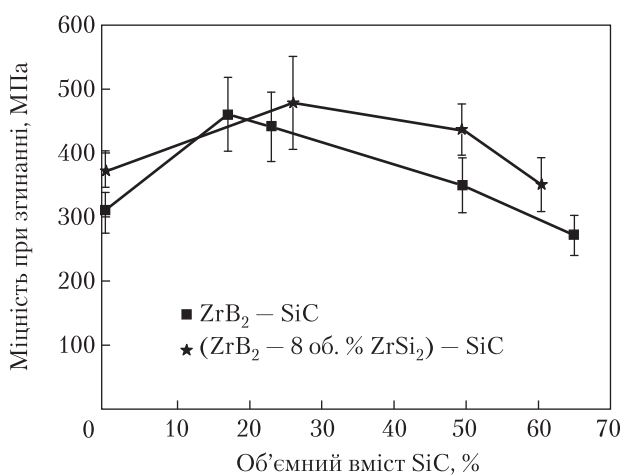


Рис. 6. Міцність при згинанні гарячепресованих матеріалів систем  $\text{SiC-ZrB}_2$  та  $\text{SiC-ZrB}_2\text{-ZrSi}_2$  залежно від об'ємного вмісту  $\text{SiC}$

нісних характеристик. Природа виявленої термічної нестабільності матеріалу, на нашу думку, пов'язана з присутністю аморфної фази, що утворюється при розпаді дисиліциду цирконію. Дійсно, як впливає з рис. 7, при високому вмісті силіциду цирконію в шихті присутність залишкового  $\text{ZrSi}_2$  і продуктів його взаємодії з основними компонентами матеріалу супроводжується пороутворенням при високотемпературній витримці і деградацією міцності.

Для контактної міцності кераміки характерно її падіння зі збільшенням навантаження на індентер, що зумовлено масштабним ефектом міцності відповідно до моделі руйнування Вейбулла. Тріщиностійкість кераміки збільшується із збільшенням вмісту карбіду кремнію в інтервалі зміни його концентрації, що відповідає прийнятій нами моделі механічних властивостей гетерофазної кераміки з урахуванням полів термічних напружень (рис. 8).

Підсумовуючи вищесказане, відзначимо, що відповідно до розвинутої нами раніше моделі тріщиностійкості композитів з керамічною матрицею збільшення тріщиностійкості і міцності композита з керамічною матрицею може бути забезпечене таким підбором компонентів, їхніх об'ємних співвідношень і розмірів зерен, коли матриця під дією залишкових термічних напружень буде знаходитися в стані стискання, а ізольовані включення другої фази — у стані розтягування. Тріщина при цьому буде змушена поширюватися в стиснутій матриці, оминаючи включення другої фази через особливості неоднорідного поля напружень біля зміцнюючих частинок.

Рівень залишкових термічних напружень гетерофазної кераміки прямо зумовлює її міцність та залежить від різниці пружних і теплових властивостей фаз, а також від вмісту домішок, у першу чергу зернограничних оксидних фаз, наявність яких приводить до релаксації напружень. У системі  $\text{SiC-ZrB}_2$  поліпшення властивостей композита, відповідно до моделі тріщиностійкості композита, що враховує перерозподіл внутрішніх напружень (прикладених ззовні і термічних) між компонентами,

можна очікувати в області вмісту  $ZrB_2$  приблизно 20–30 об. % [12, 13].

Дослідження субструктурних характеристик системи  $SiC-ZrB_2$  композиційної кераміки методом апроксимації показало, що величина мікродеформації у фазі  $ZrB_2$  досягає максимального значення 0,09 % при вмісті 30 об. %  $ZrB_2$  і є ізотропною, як у напрямку нормалі до базисної, так і до призматичної площин. Це якісно відповідає максимуму енергії пружних деформацій у даній фазі.

З огляду на відсутність взаємної розчинності  $SiC$  і  $TiB_2$  ( $ZrB_2$ ) зсув рентгенівських дифракційних ліній може бути зумовлений тільки макронапруженнями, що спричиняються різницею у коефіцієнтах термічного розширення структурних складових. Розрахунок величини макронапружень показав, що в кераміці на основі порошків  $SiC$  рівень термічних напружень стиснення у фазі  $SiC$ , а отже й розтягування у  $ZrB_2$ , виявляється досить високим (до 400 МПа при вмісті бориду цирконію 30 об. %).

Отримана величина макронапружень у фазі  $ZrB_2$  складає приблизно 50 % від теоретично розрахованої без урахування процесів в'язкопружної релаксації на границях зерен. Таке розходження між експериментально встановленими і розрахунковими значеннями внутрішніх напружень вказує на істотний вплив домішкових прошарків на границях фаз (пов'язаних як з розпадом фази силіциду цирконію, так і оксидних фаз) на властивості кераміки, до складу якої спеціально не вводили добавки вуглецю або карбиду бору з метою відновлення вказаних оксидів.

Аналіз отриманих даних показує, що введення  $ZrSi_2$  в кераміку збільшує її твердість. Кераміка, що містить 2–10 об. %  $ZrSi_2$ , характеризується максимальною твердістю (19–20 ГПа). Збільшення об'ємного вмісту  $ZrSi_2$  у кераміці  $ZrB_2-SiC-ZrSi_2$  практично не впливає на її тріщиностійкість, яка має типові значення порядку  $3 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ . Введення  $ZrSi_2$  (2–10 об. %) також значно підвищує контактну міцність кераміки. Ці результати добре узгоджуються з

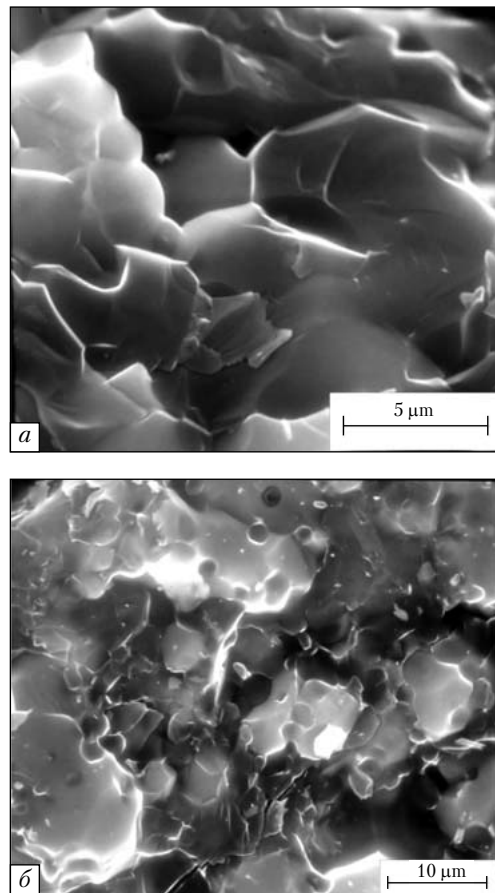


Рис. 7. Поверхні руйнування кераміки: а –  $ZrB_2 - 49$  об. %  $SiC - 2$  об. %  $ZrSi_2$ ; б –  $ZrB_2 - 49$  об. %  $SiC - 14$  об. %  $ZrSi_2$

даними макроскопічних випробувань зразків  $ZrB_2-SiC-ZrSi_2$  на згинання. Випробування кераміки  $ZrB_2-SiC-ZrSi_2$  при трьохточковому згинанні показали, що введення  $ZrSi_2$  (4–20 об. %) супроводжується підвищенням їх міцнісних характеристик. Інтервал змін міцності достатньо малий – всього 400–450 МПа.

#### Міцність при високих температурах

Міцність при температурах до 1400 °С була визначена при випробуваннях на повітрі. Для високотемпературних вимірювань була виготовлена керамічна оснастка з гарячепресованого  $Si_3N_4$ . Випробування виконувалися на випробувальній машині НІКІМП 1246, на якій була змонтована піч для нагрівання. В результаті

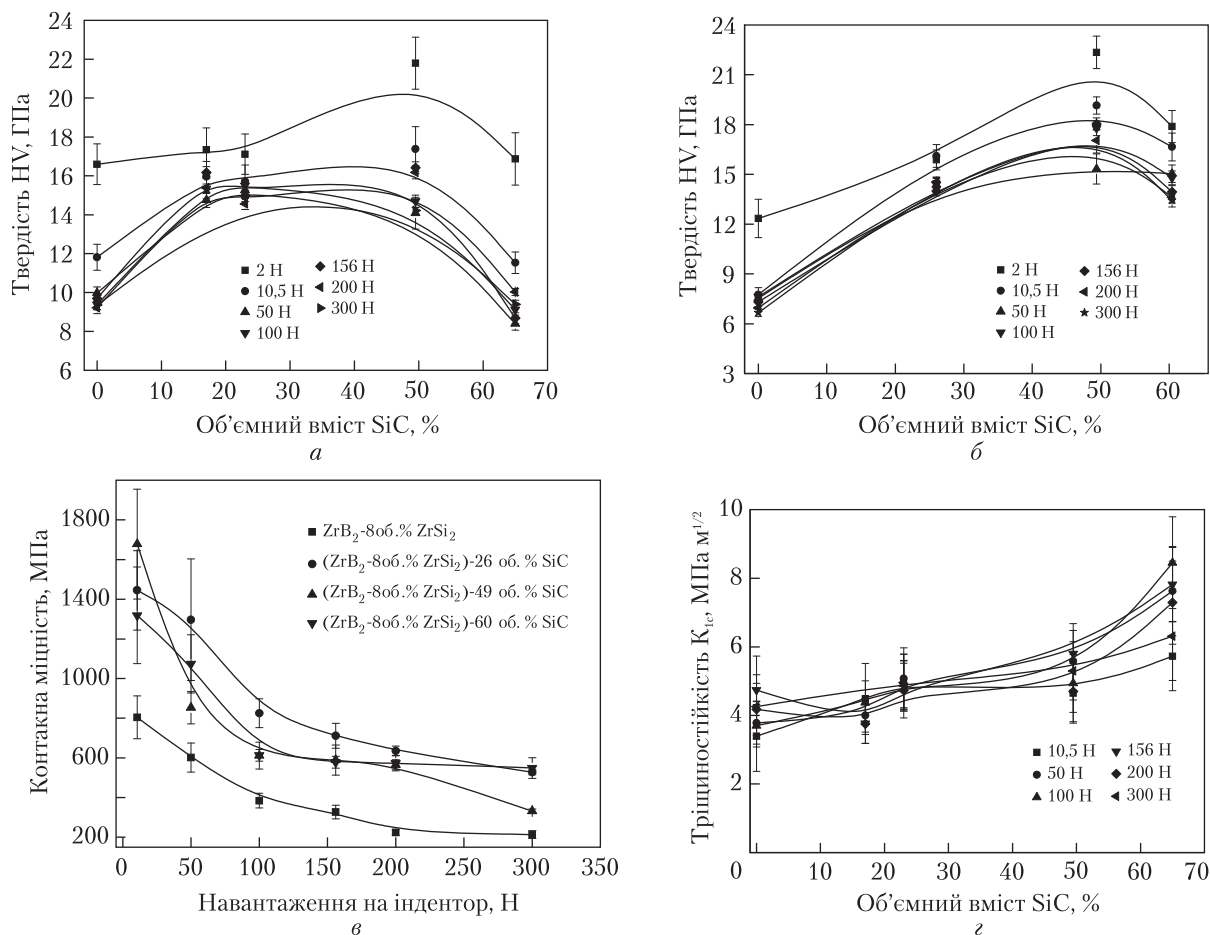


Рис. 8. Залежність твердості, контактної міцності при розтягуванні, тріщиностійкості для кераміки від вмісту SiC і навантаження на інденторі: а –  $ZrB_2$ -SiC; б – SiC- $ZrB_2$ - $ZrSi_2$ ; в – SiC- $ZrB_2$ - $ZrSi_2$ ; г –  $ZrB_2$ -SiC

попередніх випробувань було встановлено, що для кераміки з великим вмістом цирконію силіциду (більше 8 об. %), а також для кераміки системи  $ZrB_2$ - $MoSi_2$  при температурах випробування, вищих 1000 °С, характерне значне зменшення міцності.

Зважаючи на попередні результати випробувань композитів кераміки на жароміцність і окислення для подальших досліджень були вибрані композиції на основі складу US-20.

Вимірювання міцності при згинанні були проведені з використанням три- і чотириточкової схеми випробувань з базою 40 і 40/20 мм відповідно. Результати випробувань записувались графічно. При цьому було встановле-

но, що крива навантаження – величина прогину кераміки US-20 – при кімнатній температурі практично лінійна, модуль Юнга дорівнює 515 ГПа (з точністю приблизно 2 %) і міцність при чотириточковому згинанні дорівнює 420 МПа. При температурі 1400 °С вказані характеристики практично не змінюються, однак спостерігається значна нелінійність відповідної діаграми деформування.

Розроблена нами технологія виробництва кераміки припускає присутність невеликих кількостей кисню (до 1 мас. %), який локалізується у вигляді оксидів на границях зерен кераміки. Крім того, використання силіциду цирконію як добавки-активатора для спікання

і для підвищення стійкості до високотемпературного окислення пов'язана з ризиком утворення аморфних шарів на границях зерен, нестійких при високих температурах. Як правило, аморфні прошарки на границях зерен несуть відповідальність за повзучість на границях зерен і нелінійність діаграми деформації при високих температурах. Модуль Юнга на лінійній частині діаграми деформації є достатньо високим (510 ГПа), січний модуль дорівнює 326 ГПа. Міцність при згинанні кераміки при 1400 °С у порівнянні з такою при кімнатній температурі залишається практично постійною (410 МПа). Таким чином, кераміка US-20, яка розглядається як основний матеріал, має задовільну міцність при згинанні і механічну стабільність в широкому діапазоні температур. Температурні залежності міцності при згинанні для деяких керамічних матеріалів наведені на рис. 9.

Як видно з наведених вище даних, добавки  $ZrSi_2$  і  $MoSi_2$  приводять до істотного зменшення міцності кераміки при температурі вище 1000 °С. Деградація міцності кераміки з добавками  $ZrSi_2$  пов'язана з аморфною фазою на границі зерен та недостатньою в'язкістю при високих температурах. Формування аморфної фази на границі зерен обумовлене взаємодією розплаву силіциду цирконію з боридом цирконію і карбідом кремнію.

Оптимізація кількості  $ZrSi_2$  і структури кераміки дозволила покращити механічні властивості досліджуваного матеріалу (рис. 9). Отримані результати вказують на те, що склад шихти кераміки перед гарячим пресуванням повинен контролюватися для запобігання присутності і утворенню небажаних домішок оксидів. Цю проблему ми вирішували введенням невеликих кількостей вуглецю і деяких карбідів з видаленням аморфних оксидних фаз в реакціях відновлення у процесі гарячого пресування.

**Дослідження процесу високотемпературного окислення в кисні при температурі 1500 °С**

Для дослідження і опису високотемпературних процесів окислення композиційних кера-

мічних матеріалів систем  $ZrB_2-SiC$  й  $ZrB_2-SiC-ZrSi_2$  до надвисоких (приблизно 1650 °С) температур аналіз цих процесів здійснюється в рамках відомої і широко використовуваної теорії Вагнера, що приводить до параболічної залежності втрати маси зразка від часу при фіксованій температурі. З урахуванням літературних даних і нашої попередньої інформації про кінетику та механізми окислення для індивідуальних фаз кераміки  $ZrB_2-SiC-ZrSi_2$  було встановлено, що всі фази цих високотемпературних керамік характеризуються відносно високою стійкістю до окислення.

Слід зазначити, що введення карбіду кремнію до складу матеріалу  $ZrB_2-SiC$  у значній мірі підвищує опір до високотемпературного окислення. Цей процес описується двома стадіями: при температурі 1200 °С, коли окислення дибориду цирконію відбувається з утворенням  $ZrO_2$  і рідкого оксиду бору, і при більш високих температурах (до 1600 °С), коли починається активне окислення карбіду кремнію з утворенням  $SiO_2$ , який перешкоджає випаровуванню  $B_2O_3$ , зв'язуючи його в боросилікатне скло. Аналогічна картина спостерігається й у системі  $HfB_2-SiC$ .

Таким чином, захисна оксидна плівка в системі  $ZrB_2-SiC$  складається з боросилікатного

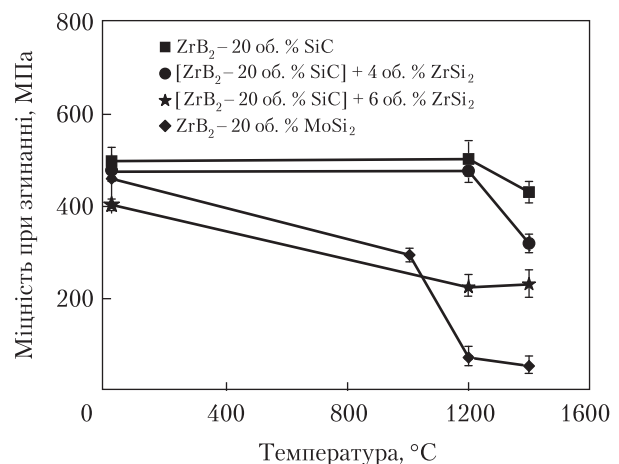
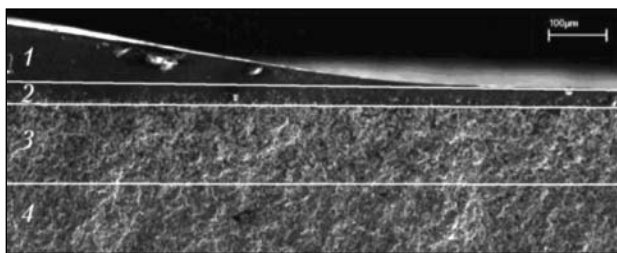
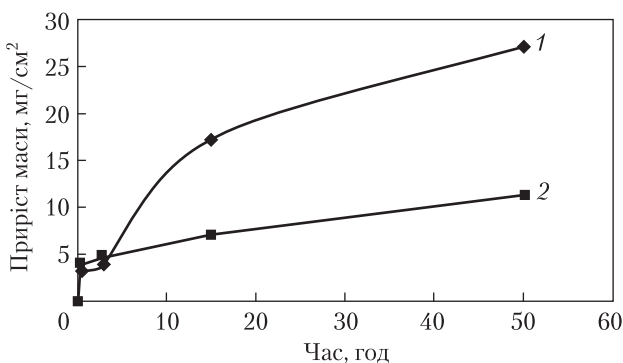


Рис. 9. Міцність при згинанні ряду керамічних матеріалів в системах  $ZrB_2-SiC-ZrSi_2$  та  $ZrB_2-MoSi_2$  залежно від температури випробування



**Рис. 10.** Фазові співвідношення в шарах оксидної окалини (зверху донизу): 1 –  $\text{SiO}_2 \pm \text{V}_2\text{O}_5$ ; 2 – щільний діоксид цирконію – діоксид кремнію; 3 – збіднена на карбід кремнію зона діоксиду цирконію (циркону) з поступово зростаючими зернами  $\text{ZrB}_2$ ; 4 – незмінний матеріал основи  $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$



**Рис. 11.** Криві ізотермічного окислення зразків при температурі 1500 °C: 1 – US-4; 2 – USS-4

скла, в основному – у більш високих шарах окалини, у той час як вкраплення  $\text{ZrO}_2$  й  $\text{ZrSiO}_4$  розташовані в боросилікатному склі в шарі, ближчому до основного матеріалу.

На рис. 10 можна бачити типову картину тришарової окалини, що утворилася на поверхні зразка, окисленого в кисні протягом 50 год: 1-й шар –  $\text{SiO}_2 \pm \text{V}_2\text{O}_5$ , 2-й шар – щільний діоксид цирконію – циркон-кварц; 3-й шар – збіднена на карбід кремнію зона діоксиду цирконію з поступовим збільшенням зерен  $\text{ZrB}_2$ ; 4-й шар – це не змінена основа  $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$ . В цілому, структура окислених шарів поверхні відповідає моделі Чемберлена [30].

Криві ізотермічного окислення зразків при температурі 1500 °C наведені на рис. 11. З рисунку видно різке розходження між двома ек-

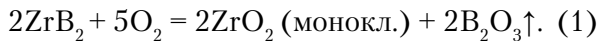
периментальними кривими. Цілком очевидно, що невелика добавка  $\text{ZrSi}_2$  до складу кераміки  $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$  призводить до значного підвищення її корозійної стійкості. Можна припустити, що зниження швидкості окислення зразків потрійної системи може бути також пов'язане із проблемою дифузії кисню на границях зерен через можливі включення і шари аморфної залишкової фази сполуки  $\text{ZrSi}$ , причому остання формується при розкладанні  $\text{ZrSi}_2$ . Взаємодія кисню з компонентами аморфної фази повинна призводити до утворення циркону, котрий дійсно експериментально спостерігався у складі продуктів окислення. Заміна аморфної фази тугоплавкою кристалічною буде супроводжуватись придушенням дифузії кисню на границях зерен.

Зі збільшенням вмісту  $\text{ZrSi}_2$  до більш ніж 8 % спостерігаються зміни складу: присутні змінний залишковий силіцид цирконію і досить велика кількість нестійкої аморфної фази. Ці фактори відповідальні за різке зростання швидкості окислення. Таким чином, проведені дослідження показали, що для кераміки оптимального складу протягом тривалого часу (50 год) окислення в середовищі чистого кисню потрійна кераміка  $\text{ZrB}_2\text{--SiC--ZrSi}_2$  (зокрема, складу USS-4 з 4 об. %  $\text{ZrSi}_2$ ) показала в 2,7 рази більш високу стійкість до корозії в порівнянні з  $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$ . У порівнянні з іншими кераміками така корозійна стійкість є винятково високою (втрата маси менше 10 мг/см<sup>2</sup> при температурі 1500 °C протягом 50 год окислення в чистому кисні), і для даного випадку доведено, що процес окислення є майже параболічним.

#### ТГ- і ДТА-дослідження окислювання кераміки на повітрі при температурах до 1600 °C

Наведені дані, що показують особливості окислення кераміки на основі  $\text{ZrB}_2$  з добавками 14 об. %  $\text{MoSi}_2$  у взаємозв'язку зі структурою утвореної окалини. На рис. 12 зображені відповідні криві ТГ збільшення питомої ваги ( $\Delta m/S$ , мг/см<sup>2</sup>) та криві ДТА тепловиділення вивченої кераміки. При високих температурах

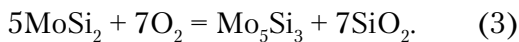
окислення на повітрі кераміки  $ZrB_2$ –14 об. %  $MoSi_2$  спостерігається адсорбція кисню на її поверхні. Це продовжується до температури 160 °С, після цього досягається рівновага між адсорбцією та десорбцією. Починаючи від температури 470 °С відбувається реакція



Цей процес протікає до  $T = 745$  °С. Окислення  $MoSi_2$  починається при 740 °С за реакцією



і відбувається до 1150 °С за реакцією



Четверта стадія взаємодії з киснем відбувається в температурному інтервалі 1155–1530 °С. При цьому на поверхні зразка (3) формується досить стабільна аморфна плівка  $SiO_2$  з включеннями кристалітів  $ZrO_2$  та  $Mo_5Si_3$ . Під час заключної стадії окислення зразка при  $T = 1540$ – $1600$  °С спостерігається значний приріст маси (до 5,8 мг/см<sup>2</sup>). На підставі рентгенофлуоресцентного аналізу (РФА) та енергодисперсійного рентгеноспектрального аналізу (EDX), а також даних скануючої електронної спектроскопії зразка  $ZrB_2$ –14 об. %  $MoSi_2$ , окисленого до 1650–1700 °С, можна зробити висновок що окислений шар, який формується на поверхні, складається з двох підшарів: 1) верхній аморфний складається з  $SiO_2$  (з вкрапленнями  $ZrO_2$ ) і може втрачати суцільність при підвищених температурах; 2) нижній шар має голкоподібну ламельну структуру кристалітів  $ZrO_2$  (рис. 13).

У верхній частині рис. 13 видно підшар, утворений на зразку при 1700 °С, що складається з великої кількості голкоподібних ламельних кристалітів, тоді як верхній шар окалини, утворений при 1700 °С, вміщує тільки склоподібний  $SiO_2$ . Виявлене формування підшару окалини на поверхні кераміки  $ZrB_2$ –14 об. %  $MoSi_2$  при окисленні з формуванням щільного шару з голкоподібних кристалів  $ZrO_2$ , що армують і зміцнюють поверхню та забезпечують додатковий захист проти окислення, свідчить про більшу

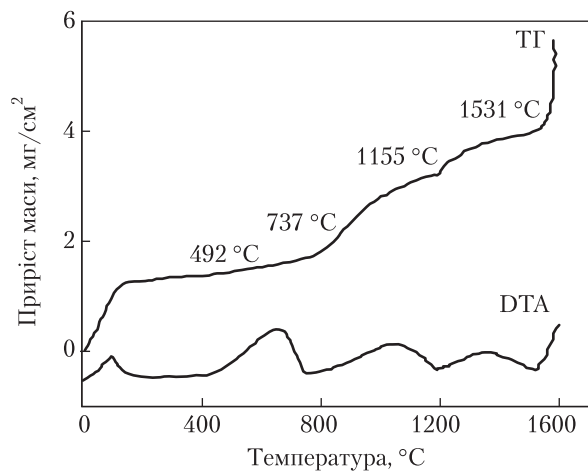


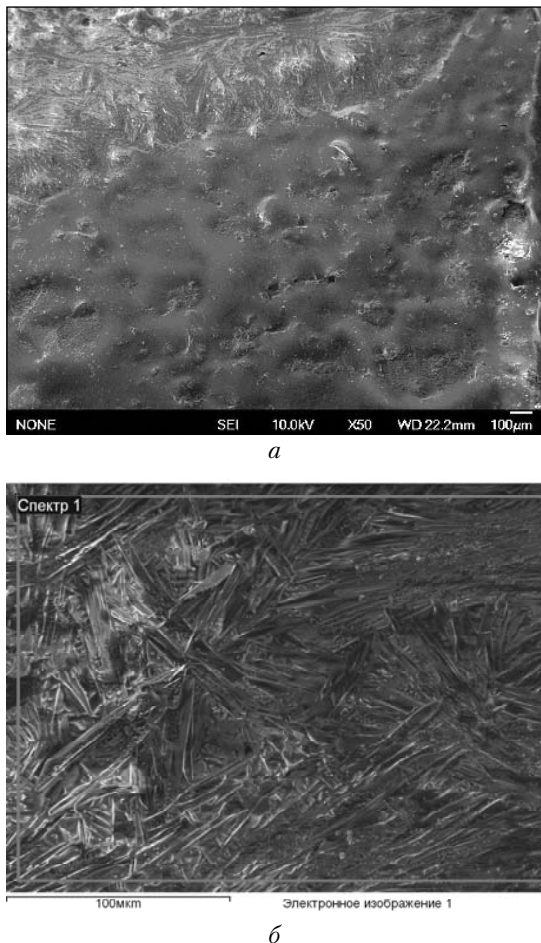
Рис. 12. Криві тепловиділення (DTA) та збільшення питомої ваги (ТГ) при високотемпературному окисленні кераміки  $ZrB_2$  – 14 об. %  $MoSi_2$

перспективність високотемпературного застосування такої кераміки порівняно з керамікою  $ZrB_2$ – $SiC$ . В останній при окисленні формується підшар ізометричних зерен діоксиду цирконію с наступним розтріскуванням поверхні при термоциклюванні через різкі відмінності КТР діоксиду цирконію та матриці, що його оточує. Розтріскування та втрата цілісності окалини знижує стійкість матеріалу до окислення.

### Взаємодія кераміки зі шлаком

З метою дослідження процесів взаємодії розплавів шлаку із зразками ультра-високотемпературної кераміки вивчалось змочування і розтікання розплавів шлаку на поверхні кераміки методом «лежачої краплини» в інтервалі температур 1350–1500 °С. Відомо, що кут змочування визначається величинами питомих поверхневих енергій на границі розділу фаз в трифазній капілярній системі *тверде тіло – рідина – газ*. У реальних експериментах процеси розтікання нерівноважні і в результаті хімічної взаємодії розплаву (шлаку) з твердою підкладкою (керамікою) міжфазна енергія змінюється і краєві кути змочування змінюються. Зміни фазового складу (і міжфазної енергії) в зоні контакту відбуваються повільно і процес розтікання





**Рис. 13.** Мікроструктура поверхні (а) і нижнього оксидного підшару (б) зразка кераміки  $ZrB_2 - 14 \text{ об. } \% MoSi_2$  окисленого при  $T = 1700 \text{ }^\circ\text{C}$  після травлення аргоном

і зміна кутів змочування відбуваються відповідно впродовж хвилин чи десятка хвилин.

Дослідження процесу змочування виконували на вакуумній установці, що складалася з горизонтальної печі опору з керамічними утримувачами досліджуваного зразка і фотооптичної системи. За допомогою фотооптичної системи профіль краплини фіксується в задані інтервали часу з подальшим вимірюванням контактних кутів. Кінетика розтікання фіксується кінокамерою з частотою 24 кадр/сек. Дослідження продуктів взаємодії проводили мікроструктурними, рентгенівськими і мікрорентгеноспектральними методами.

Типові результати дослідження процесу розтікання шлаку на зразках вищеописаної кераміки наведені на рис. 14.

Як видно з рисунка, в початкові інтервали часу близько 30–60 с розплавлений шлак має крайові кути змочування  $90\text{--}130^\circ$  і практично не змочує поверхню кераміки. За час 1–15 хв фазові взаємодії шлаку і кераміки приводять до розвитку процесів змочування і розтікання краплини і супроводжуються зменшенням крайових кутів до значень  $10\text{--}30^\circ$ . Як показали мікроскопічні дослідження, зони взаємодії кераміки зі шлаком характеризуються високою щільністю (навіть у порівнянні з вихідною керамікою, в якій можуть бути присутні пори) і відіграють захисну роль щодо корозії кераміки в розплаві шлаку. Товщина зони взаємодії при температурі  $1450 \text{ }^\circ\text{C}$  і витримці 30 хв дорівнює  $40\text{--}50 \text{ мкм}$ . При збільшенні температури до  $1750 \text{ }^\circ\text{C}$  і витримці до 10 год збільшується товщина захисної зони взаємодії до  $50\text{--}60 \text{ мкм}$ .

На підставі виконаного дослідження можна зробити висновок, що взаємодія кераміки на основі безкисневих тугоплавких сполук із шлаком, котрий складається із суміші оксидів кремнію, кальцію, заліза і ін. має особливості, які дозволяють зробити сприятливий прогноз щодо надійності і працездатності кераміки, а саме: 1) на початковому етапі взаємодії (30–60 с) крапель шлаку з керамікою змочування практично відсутнє і тому такі краплини повинні легко видалятися з поверхні жарової труби в швидкісному потоці аеросуміші, що згорає; 2) шар шлаку з перехідною зоною взаємодії з керамікою править бар'єром і його присутність підвищує опір власне кераміки високотемпературному окисленню і ерозії.

**ВІДПРАЦЮВАННЯ ТЕХНОЛОГІЇ  
ВИГОТОВЛЕННЯ ДЕТАЛЕЙ З РОЗРОБЛЕНИХ  
КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ВИГОТОВЛЕННЯ  
КОМПЛЕКТУ ПЛАСТИН ДЛЯ ФУТЕРОВКИ  
ДОСЛІДНОЇ ЖАРОВОЇ ТРУБИ**

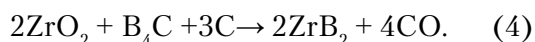
Результати наших досліджень дозволяють прийняти рішення про вибір матеріалу жарової труби, виходячи з таких основних положень:

1. Для найбільш відповідальних зон жарової труби (вихідні її частини), де наявне максимально термічне навантаження (температура до 1800–2000 °С), найбільш інтенсивна ерозійна дія розплавленого шлаку та високотемпературне окислення, необхідно застосовувати матеріал з максимальною жароміцністю, термостійкістю та стійкістю щодо корозії. Такий матеріал з низки досліджених відповідає складу  $ZrB_2$  – 20 об. % SiC або  $ZrB_2$  – 15–20 об. %  $MoSi_2$ , причому перевага надається матеріалу з вмістом силіциду молібдену, тому що в його приповерхневих шарах при окисленні або корозії можливе утворення структур з голчатими кристалами оксиду цирконію, що армують та зміцнюють поверхню і створюють щільні захисні шари.

2. Для вхідної частини жарової труби з меншим термічним навантаженням та меншою окислювальною дією можливе застосування більш дешевої кераміки, яка також може бути віднесена до класу ультра-високотемпературної, на основі карбїду кремнію (напр., SiC + 20–30 об. %  $ZrB_2$ ). В такому випадку застосовується більш дешевий карбїд кремнію абразивного призначення виробництва Запорізького абразивного комбінату. До складу матеріалу в невеликій кількості вводиться додатково силіцид цирконію, який покращує його здатність спікатися, а також підвищує механічну міцність та стійкість щодо корозії та окислення.

#### **Розробка режимів синтезу бориду цирконію з вітчизняної сировини**

Для розробки технологічних режимів синтезу бориду цирконію ми обрали найбільш економічно обґрунтований варіант технології — карботермічний синтез. При одностадійному синтезі реакція проходить з одночасним відновленням та боруванням оксиду цирконію в присутності сажі та карбїду бору:



Матеріал, який отримували при одностадійному варіанті технології, давав можливість виготовляти жаростійкі пластини для жарової труби з технічними характеристиками, які цілком

задовольняли технічним вимогам. Тому при організації дослідно-промислового виробництва кераміки ми зосередились на відпрацюванні режимів синтезу за технологією одностадійного карботермічного відновлення технічного оксиду цирконію в присутності карбїду бору.

Всі основні сировинні матеріали — оксид цирконію, технічний вуглець (сажа) та карбїд бору, що використовувались в цій роботі, — були вітчизняного виробництва. Відпрацювавши технологічні параметри на лабораторному реакторі і паралельно виготовивши невеликі партії матеріалу для досліджень, ми перейшли до виготовлення дослідно-промислових партій бориду цирконію.

Вихідний склад шихти розраховували відповідно до вищенаведеної реакції. Шихту готували в шаровому млині місткістю 20 л зі сталевими кулями при заповненні його на 1/3 об'єму та відношенні маси шихти до маси куль 1 : 1. Після змішування шихту поміщали в графітовий патрон і ставили в реактор з індукційним нагрівачем. Патрон нагрівали до температури синтезу  $1850 \pm 50$  °С та витримували 8 год для забезпечення повноти протікання реакції. Після синтезу проводили змішування різних партій шихти для усереднення складу та забезпечення однорідності порошкової суміші в сталевому барабані об'ємом 20 л на протязі 3 год.

#### **Розробка режимів синтезу силіциду молібдену**

Для відпрацювання технологічних режимів синтезу, а також організації виробництва дослідно-промислових партій бориду цирконію були виконані роботи по підготовці спеціальної вакуумної печі з об'ємом вакуумної камери 400 л та робочим простором 100 л. Після проведеної підготовки нагрівання відбувалося прямим пропусканням струму через набір нагрівачів з вуглець—вуглецевого композита. Для загрузки в піч на нижній контакт поміщався набір нагрівачів з графітовими дисками. На кожному диску розміщувався графітовий контейнер з матеріалом, що синтезувався. Навколо набору нагрівачів розміщувалися високотемпературні двошарові екрани

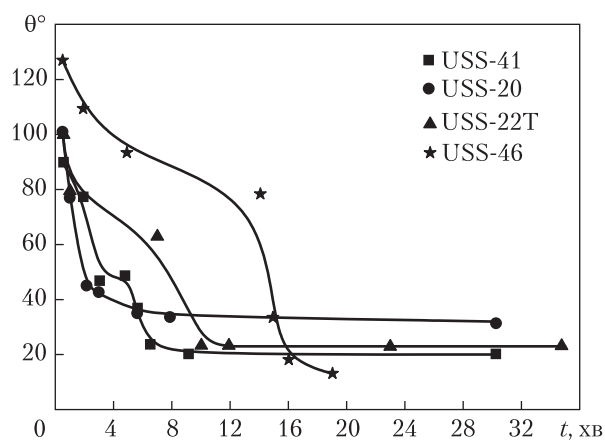


Рис. 14. Кінетика розтікання шлаку на поверхні зразків кераміки

з композита *вуглець—вуглець*, які теж спіралися на нижній контакт. Після загрузки печі та установки на місце нагрівачів і екранів верхній токопідвід опускався. Конструкція кріплення верхнього токопідводу допускала деякий рух для компенсації теплового розширення нагрівачів при роботі. Для зменшення втрат тепла при роботі печі на внутрішній поверхні вакуумної камери, а також на дверцях наносили теплоізоляцію з мінерального волокна. Режими синтезу силіциду молібдену відпрацьовували на партіях шихти масою до 1 кг.

#### Послідовність технологічних операцій виготовлення силіциду молібдену

Порошок молібдену та кремнію засипали в розмелювальний барабан, футерований твердим сплавом з розмелювальними кульками з твердого сплаву. Діаметр розмелювальних кульок — 5–10 мм, час розмелювання — не менше 12 год. Співвідношення компонентів розраховувалося з надлишком кремнію в 3 мас. % від потрібного з метою компенсації його наступної втрати за рахунок випаровування в процесі синтезу.

Підготовлену шихту поміщали в контейнери, загрузжали у вакуумну піч і поступово її нагрівали. Після синтезу порошок силіциду мо-

лібдену масою до 10 кг засипали в розмелювальний барабан, футерований твердим сплавом з розмелювальними кульками з твердого сплаву. Розмелення виконували протягом 12 год. Після розмелювання проводили змішування різних партій шихти для усереднення складу та забезпечення однорідності порошкової суміші масою до 20 кг в сталевому барабані ємністю 10 літрів.

#### Застосування нітриду бору для теплоізоляції

Хоча нітрид бору є досить дорогим матеріалом, щоб застосовувати його для теплоізоляції при серійному виробництві кераміки, але унікальність комплексу властивостей робить його незамінним при створенні великогабаритного вузла нагрівання преса гарячого пресування. Застосування інших теплоізоляційних матеріалів потребує або збільшення товщини теплоізоляційного шару, або підвищення недостатнього ресурсу збереження теплоізолюючих властивостей та надійності. У зв'язку з цим була виконана робота по розробці такої технології виробництва, щоб при мінімальних затратах на синтез забезпечити отримання продукту з достатнім рівнем якісних характеристик. Крім потреб теплоізоляції нітрид бору застосовується нами в технології гарячого пресування як захисне покриття для графітових деталей технологічної оснастки, де він у вигляді суспензії наноситься на деталі щіточкою, щоб унеможливити припикання до них матеріалу, який пресується.

При розробці технології виготовлення нітриду бору за основу було обрано так званий *карбамідний спосіб*, який ґрунтується на реакції взаємодії боровміщуючих сполук з карбамідом. Спосіб досить популярний, але ми зробили деякі модифікування цієї технології.

Процес карбамідного синтезу нітриду бору проходить у дві стадії: 1) приготування вихідної шихти, яка включає термообробку суміші борної кислоти і карбаміду при температурі 250 °С і 2) азотування шихти при високих тем-

пературах, яке приводить до утворення гексагонального нітриду бору.

При азотуванні сумішей карбаміду і борної кислоти в азоті нітрид бору можна отримати або в дві стадії: при температурі 1200 °С (*перша стадія*) і при 1600 °С з добавкою до продукту першої стадії карбаміду (*друга стадія*), або при температурі 1800 °С з надлишком карбаміду. Оксид бору, який не перейшов у нітрид, при таких температурах випаровується. Отриманий нітрид бору має добре упорядковану кристалічну структуру з розміром частинок приблизно 1 мкм.

### Модернізація вузла нагрівання преса гарячого пресування

У зв'язку з поставленим завданням одержання великогабаритних виробів з високотемпературної кераміки методом гарячого пресування виникла необхідність виготовлення відповідного вузла нагрівання, що забезпечує виготовлення деталей розмірами 200 × 90 × 15 мм при температурі до 2000 °С і навантаженні до 70 т. Вузол нагрівання розроблявся для використання разом з наявним тиристорним перетворювачем частоти струму ТПЧТ-120 потужністю 120 кВт і силовою станцією гідравлічного преса марки П-125 з максимальним зусиллям 125 т. Для переміщення вузла нагрівання із зони пресування в зону вивантаження використовувався візок на рейках з механізмом для підйому/спуску й транспортування технологічної оснастки (прес-форми). Вузол нагрівання був обладнаний телескопічним пристроєм для кріплення пірометра, а також спеціальною пересувною естакадою зі сходами.

Технологічне оснащення включало прес-форми, підставки, грибки, екрани із графіту. При цьому важливий елемент прес-форми складала обойма з композитного матеріалу *вуглець—вуглець*, що являла собою вуглецеве волокно, зв'язане вуглецевою матрицею. А серед підставок використовувались теплоізолюючі прокладки з вуглецевого композита, просоченого нітридом бора. Використання цих прокладок



Рис. 15. Загальний вигляд установки гарячого пресування

дало можливість до 30 % підвищити ефективність нагрівання за рахунок зниження тепловіддачі через охолоджуючі плити преса. Загальна вага комплекту графітового оснащення складала близько 250 кг.

Конструктивною особливістю прес-форми була матриця збільшеної висоти. Це дало можливість розмістити в межах робочої температурної зони 4 шари виробів. У іншому випадку в прес-формі не можна розмістити 4 шари деталей, що пресуються, за рахунок значної висоти засипаного порошку для пресування, яка складає потрібну висоту готового керамічного виробу.

Після завершення монтажу вузла нагрівання були проведені випробування його швидкості нагрівання до температури 2000 °С.

Загальний вигляд преса з розробленим вузлом нагрівання приведено на рис. 15.

### Розробка технології виготовлення пластин на основі карбіду кремнію з добавками бориду й силіциду цирконію та жаростійких пластин розмірами 200 × 90 × 13 мм на основі бориду цирконію з добавкою силіциду молібдену

Виготовлення виробів з кераміки системи SiC—ZrB<sub>2</sub> вимагає високих температур і тисків при гарячому пресуванні. Оптимальні режими гарячого пресування керамік даної системи — 2100 °С; питомий тиск пресування — 30 МПа. При виго-



а



б

Рис. 16. Розбирання прес-форми (а) і пластини після пресування (б)

товленні великогабаритних виробів часто ці технологічні режими стають недосяжними. Тому нами була розроблена технологія виготов-

лення виробів з кераміки системи  $\text{SiC}-\text{ZrB}_2-\text{ZrSi}_2$ , що дає можливість одержувати вироби методом гарячого пресування при температурі  $1850^\circ\text{C}$ . Технологічний процес ґрунтується на тому, що матеріали заданого складу можуть бути отримані в результаті реакційного гарячого пресування при більш низьких температурах.

Пластини з кераміки  $\text{ZrB}_2-\text{MoSi}_2$  виготовляють із шихти порошоків бориду цирконію з добавкою порошку силіциду молібдену.

### Технологічні операції виготовлення пластин

Виготовлення пластин проходить такі стадії: 1) приготування шихти; 2) дозування компонентів шихти; 3) розмелювання—змішування; 4) просіювання; 5) підготовка прес-форми; 6) збирання прес-форми; 7) гаряче пресування заготовок пластин; 8) розбирання прес-форми; 9) виготовлення алмазного інструменту; 10) шліфування пластин; 11) контроль.

На поверхні пуансонів, прокладок, матриці, які контактують з порошком під час гарячого пресування, наносили суспензію захисного покриття на основі нітриду бору. В результаті був відпрацьований такий режим гарячого пресування: повільне збільшення температури до  $T = (1750 \pm 50)^\circ\text{C}$  впродовж 240 хв під притискаючою силою преса до 10 т; — повільне збільшення зусилля преса до 50 т впродовж 10–15 хв; збільшення температури до  $T = (1830 \pm 15)^\circ\text{C}$ ; витримка  $T = 1830 \pm 15^\circ\text{C}$  впродовж 60 хв; охолодження шляхом відключення напруги на індукторі (відключення генератора ТПЧТ) впродовж 18 год; одночасне повільне зниження тиску (відключення преса).

Таблиця 5

### Деякі властивості кераміки $\text{SiC}-\text{ZrB}_2(\text{ZrSi}_2)$ та $\text{ZrB}_2-\text{MoSi}_2$

Склад кераміки	Фізико-механічні властивості				
	Міцність при згинанні, МПа		Твердість (P = 200 Н) при 20 °С, ГПа	Контактна міцність при розтягуванні (T = 20 °С), МПа	Тріщиностійкість, МПа · м <sup>1/2</sup>
	T = 20 °С	T = 1400 °С			
$\text{SiC}-\text{ZrB}_2(\text{ZrSi}_2)$	380	200	12,2	530	6,4
$\text{ZrB}_2-\text{MoSi}_2$	450	150	6–8	500	7,5

Після охолодження до  $T = 40\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$  знімали обійму з прес-форми, використовуючи розпресовочний пристрій, потім розбирали матрицю і вивільняли деталі (рис. 16). Спресовані заготовки пластин шліфували з чотирьох боків на плоскошліфувальному верстаті типу 3171 за допомогою алмазного круга.

### Атестація виготовлених пластин

Атестація матеріалу пластин виконувалася на зразках-свідках, які спікалися окремо на установці гарячого пресування в режимах, максимально наближених до режимів виготовлення пластин, а також на зразках, вирізаних з матеріалу пластин.

Кількісний фазовий склад кераміки  $\text{SiC}\text{--}\text{ZrB}_2$  ( $\text{ZrSi}_2$ ) був визначений методами повнопрофільного аналізу рентгенівських кривих, у результаті якого було виявлено 4 об. % залишкового силіциду цирконію і 12 об. % моноклінного діоксиду цирконію. Відхилення в складі матеріалу пояснюються масштабним фактором і фактом використання сировини технічної чистоти.

Середній розмір зерен кераміки  $\text{SiC}\text{--}\text{ZrB}_2$  ( $\text{ZrSi}_2$ ) становить приблизно 20 мкм, пористість практично відсутня. Густина матеріалу дорівнює  $3,43\text{ г/см}^3$ . Основні механічні властивості кераміки наведені в табл. 5.

У зразках кераміки  $\text{ZrB}_2\text{--}\text{MoSi}_2$ , вирізаних безпосередньо з пластин, окрім заданих фаз спостерігаються невеликі кількості бориду молібдену  $\text{MoB}$ , утворення якого пов'язане з хімічною взаємодією в шихті. Кількісний фазовий склад кераміки вказує на присутність номінальної кількості силіциду молібдену до 20 об. % при вмісті бориду молібдену до 3 об. %.

Середній розмір зерен складає близько 20 мкм, пористість в інтервалі — 5—10 %. Густина матеріалу дорівнює  $5,75\text{ г/см}^3$ . Основні механічні властивості наведені в табл. 5.

У цілому структурний стан і механічні властивості обох типів кераміки відповідали очікуваному рівню властивостей матеріалів, отриманих із шихти технічної якості, а також технічним вимогам щодо роботи елементів жарової труби.

### ВИСНОВКИ

1. Було виконано дослідження процесів спікання керамічних матеріалів систем  $\text{SiC}\text{--}\text{ZrB}_2$ ;  $\text{ZrB}_2\text{--}\text{ZrSi}_2\text{--}\text{SiC}$  і  $\text{ZrB}_2\text{--}\text{MoSi}_2$ . У присутності дисиліцидів цирконію та молібдену спікання активується за рахунок утворення рідкої фази. При цьому температура спікання знижується на  $100\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$  і процес ущільнення зразків до безпористого стану проходить при температурі, нижчій від  $2000\text{ }^\circ\text{C}$ . Структура отриманих матеріалів гетерогенна, основні фази — диборид цирконію та молібдену, карбід кремнію і кубічна фаза типу  $\text{NaCl}$ , яка складається з  $\text{Zr}(\text{BCO})$ . Вміст  $\text{ZrSi}_2$  у шихті більше 8 об. % приводить до утворення аморфної фази, яка виявляється рентгенографічно.

2. Збільшення вмісту  $\text{SiC}$  в композитах  $\text{SiC}\text{--}\text{ZrB}_2$  та  $\text{ZrB}_2\text{--}\text{ZrSi}_2\text{--}\text{SiC}$  підвищує їх механічні властивості (твердість, тріщиностійкість, характеристики контактної міцності). Залежності механічних властивостей кераміки від вмісту карбиду кремнію добре узгоджується з висновками термомеханічної моделі механічних властивостей гетерогенної кераміки, що враховує перерозподіл внутрішніх напружень (прикладених ззовні і термічних) між компонентами. Введення в композит  $\text{ZrSi}_2$  слабо впливає на механічні властивості кераміки при низькій температурі, але знижує жароміцність.

3. Керамічні матеріали, отримані в умовах дослідно-промислового виробництва, відносяться до матеріалів технічної чистоти. Їх міцність складає  $400\text{--}500\text{ МПа}$  при кімнатній температурі і різко знижується при температурах, що перевищують  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  (система  $\text{ZrB}_2\text{--}\text{MoSi}_2$ ) та  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  (системи  $\text{SiC}\text{--}\text{ZrB}_2$ ;  $\text{ZrB}_2\text{--}\text{ZrSi}_2\text{--}\text{SiC}$ ).

4. Введення  $\text{ZrSi}_2$  у композити  $\text{ZrB}_2\text{--}\text{SiC}$  значно збільшує їх стійкість щодо корозії. Корозійна стійкість кераміки  $\text{ZrB}_2\text{--}\text{SiC}\text{--}\text{ZrSi}_2$  у чистому кисні при  $T = 1500\text{ }^\circ\text{C}$  виявилася значно вищою, ніж у кераміки  $\text{ZrB}_2\text{--}\text{SiC}$  (у першому випадку втрата маси зразка при 50 год окислення в 2,7 рази менша, ніж у другому випадку).

5. У матеріалах систем  $\text{SiC}-\text{ZrB}_2$ ;  $\text{ZrB}_2-\text{ZrSi}_2-\text{SiC}$  і  $\text{ZrB}_2-\text{MoSi}_2$  захисні властивості поверхневого шару, який утворюється при окисленні, визначаються структурою та складом матеріалу прошарків боросилікатного скла та кристалічних окислів (цирконію і циркону). У кераміці  $\text{ZrB}_2-\text{MoSi}_2$  прошарок кристалічних окислів у вигляді голкоподібних кристалів зміцнює приповерхневі шари та підвищує термоміцність кераміки.

6. Взаємодія кераміки на основі безкисневих тугоплавких сполук із шлаком, який складає суміш оксидів кремнію, кальцію, заліза і ін., має особливості, які дозволяють зробити сприятливий прогноз щодо надійності і роботоздатності кераміки.

7. Виготовлення порошку бориду цирконію для жаростійких пластин проводили в спеціально виготовленому великому реакторі з індукційним нагрівачем. На цьому реакторі було синтезовано близько 250 кг бориду цирконію. Для синтезу силіциду молібдену було проведено переоснащення вакуумної печі, включаючи ремонт блоку управління нагріванням та вакуумної системи. На цій печі було виготовлено 30 кг силіциду молібдену. Відпрацьовано технологічний режим та виготовлено 150 кг порошку нітриду бору для високотемпературної футеровки вузла нагрівання.

8. Для модернізації преса гарячого пресування розроблено та виготовлено вузол нагрівання, який забезпечив пресування деталей з кераміки при температурах до 2000 °C та загальному навантаженні до 70 т.

9. Відпрацьовано технологічні режими гарячого пресування пластин з керамічних матеріалів.

10. Виготовлено та поставлено для випробування на котлі Придніпровської ТЕС (м. Дніпропетровськ) один комплект деталей жарової труби, що складається з пластин розміром 200 × 90 × 3 мм у кількості 150 штук.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. *Ceramic gas turbine components development and characterization* / ed. by M.V. Roode, M.K. Ferber, D.W. Richerson, N.Y. — ISME Press. — 2003. — Vol. 2. — 775 p.
2. *Clougherty E.V., Hill R.J., Rhodes W.H., Peters E.T.* Tech. Rept. No AFML-TR-68-190, Air Force Materials Laboratory, Wright-Paterson Air Force Base, OH, 1970.
3. *Bull J., White M.J., Kaufman L.* Ablation resistant zirconium and hafnium ceramics, US patent #5750450, 12 May, 1998.
4. *Орданьян С.С., Дмитриев А.И., Степаненко Е.К. и др.* Система  $\text{SiC}-\text{TiB}_2$  — основа сверхтвердых износостойких материалов // Порошковая металлургия. — 1987. — № 5. — С. 32–34.
5. *Janney M.A.* Mechanical properties and oxidation behavior of a hot pressed  $\text{SiC}-15 \text{ vol.}\% \text{ TiB}_2$  composite // Amer. Ceram. Soc. Bull, 1987(66). — P. 322–324.
6. *McMurty C.H., Boeker W., Seshadri S.G.* Microstructure and material properties of silicon carbide — titanium boride particulate composites // Amer. Cer. Soc. Bull, 1987(66). — P. 325–329.
7. *Toshihiko T., Shigetaka W.* Properties of hot pressed  $\text{SiC}$  matrix composites with internally-synthesized  $\text{TiB}_2$  // J. Cer. Soc. Jap. Int. Ed. — 1989. — № 97. — P. 1188–1191.
8. *Yutaka O., Hoffman M.J., Petzow G.* Sintering of *in-situ* synthesized  $\text{SiC}-\text{TiB}_2$  composites with improved fracture toughness // J. Amer. Cer. Soc. — 1992. — № 75. — P. 2479–2483.
9. *Ковальчук В.В., Юга А.И., Григорьев О.Н.* Физико-механические и трибологические свойства материалов  $\text{SiC}-\text{MeB}_2$  // Порошковая металлургия. — 1992. — № 6. — С. 95–99.
10. *Macley R.J., Faber K.T.* R-curve behavior in  $\text{SiC}-\text{TiB}_2$  // Ceram. Eng. Sci. Proc. — 1989. — № 10. — P. 1350.
11. *Удалов Ю.П., Валова Е.Е., Орданьян С.С.* Изготовление и абразивные свойства эвтектических композиций в системе  $\text{B}_4\text{C}-\text{SiC}-\text{TiB}_2$  // Огнеупоры. — 1995. — № 10. — С. 12–17.
12. *Grigoriev O.N., Subbotin V.I., Kovalchuk V.V., Gogotsi Y.G.* Structure and properties of  $\text{SiC}-\text{MeB}_2$  ceramics // J. Mater. Manufact. — 1998. — № 7. — P. 99–110.
13. *Григорьев О.Н., Субботин В.И., Ковальчук В.В.* Структура и свойства  $\text{SiC}-\text{MeB}_2$  керамики // Сб. Электронная микроскопия и прочность материалов. — Вып. 9. — Киев, 1998. — С. 112–129.
14. *Gogotsi Yu.G., Lavrenko V.A.* Corrosion of High-Performance Ceramics, Springer-Verlag, Berlin, 1992. — 180 p.
15. *Sciti D., Balbo A., Bellosi A.* Oxidation behaviour of a pressureless sintered  $\text{HfB}_2-\text{MoSi}_2$  composite // J. Europ. Ceram. Soc. — 2009. — Vol. 29. — P. 1809–1815.
16. *Grigoriev O.N., Gogotsi Yu.G., Subbotin V.I.* Structure and properties of  $\text{SiC}-\text{MeB}_2$  ceramics // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. — 1998. — Vol. 481. — P. 249–254.
17. *Grigoriev O.N., Gogotsi Yu.G., Brodnikovskiy N.P., Subbotin V.I.* Structural state and strength of ceramics  $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}-\text{MeB}_2$  system, in Electron Microscopy and strength of materials // IPMS Publ., Kiev. — 1999. — P. 129–142.

18. Григорьев О.Н., Гогоци Ю.Г., Бродниковский Н.П., Субботин В.И. Разработка и свойства керамики  $\text{SiC}-\text{ZrB}_2-\text{MeB}_2$  // Порошковая металлургия. — 2000. — № 5/6. — С. 29–42.
19. Лавренко В.А., Дятел В.Д., Луговая Е.С. Взаимодействие материалов системы  $\text{ZrB}_2-\text{ZrSi}_2$  с кислородом при высокой температуре // Порошковая металлургия. — 1982. — № 6. — С. 11–18.
20. Ланин А.Г., Федик И.И. Термопрочность материалов. — Подольск: НИИ НПО «ЛУЧ», 2005. — 312 с.
21. Grigoriev O.N., Galanov B.A., Kotenko V.A. et al. Mechanical properties of  $\text{ZrB}_2-\text{SiC}(\text{ZrSi}_2)$  ceramics // J. Europ. Ceram. Soc. — 2010. — Vol. 30. — P. 2173–2181.
22. Grigoriev O.N., Galanov B.A., Lavrenko V.A. et al. Oxidation of  $\text{ZrB}_2-\text{SiC}(\text{ZrSi}_2)$  ceramics in oxygen // J. Europ. Ceram. Soc. — 2010. — Vol. 30. — P. 2397–2405.
23. Григорьев О.Н., Трефилов В.И., Хорошун Л.П. Определение термических напряжений в двухфазных композитах // Материалы III Всесоюз. симп. Технологические остаточные напряжения. — М.: Изд-во АН СССР, 1988. — С. 29–133.
24. Galanov B.A., Grigoriev O.N., Trefilov V.I. Ceramic matrix composites: theoretical fundamentals // Ceramic- and carbon-matrix composites / Ed. by V.I. Trefilov. — Chapman & Hall. — 1995. — P. 3–29.
25. Grigoriev O.N., Koroteev A.V., Klimenko A.V. et al., Structure and strength of ceramic multilayered composites, in Functial Gradient Materials and Surface Layers Prepared by Fine Partile Technologies / Ed. by M.-I. Baraton and I. Uvarova. — Kluwer Acad. Press, Dordrecht. — 2001. — P. 265–272.
26. Григорьев О.Н., Коротеев А.В., Клименко А.В. и др. Разработка и свойства слоистой керамики системы  $\text{SiC}-\text{TiB}_2$  // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 11. — С. 20–25.
27. Галанов Б.А., Григорьев О.Н. Аналитическая модель индентирования хрупких материалов // Электронная микроскопия и прочность материалов. — Киев, 2006. — С. 4–42.
28. Галанов Б.А., Григорьев О.Н., Трунова Е.Г. Статистические характеристики контактной прочности керамики // Электронная микроскопия и прочность материалов. — Киев, 2001. — С. 125–135.
29. Григорьев О.Н., Галанов Б.А., Котенко В.А. и др. Контактная прочность и трещиностойкость хрупких материалов // Металлофизика и новейшие технологии. — 2005. — № 8. — С. 1001–1018.
30. Chamberlain A.L., Fahrenheitz W.G., Hilmas G.E. High-Strength diboride-based ceramics // J.Amer. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 87 (6). — P. 1170–1172.

О.Н. Григорьев, В.В. Скороход, А.Д. Панасюк,  
В.А. Котенко, В.В. Личико, А.В. Коротеев,  
Э.В. Прилуцкий, В.А. Лавренко, Н.Н. Иконник

РАЗРАБОТКА КЕРАМИЧЕСКОГО ТЕРМОПРОЧНОГО  
И КОРРОЗИОННОСТОЙКОГО МАТЕРИАЛА  
ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЖАРОВОЙ ТРУБЫ  
ДЛЯ ГОРЕЛОК КОТЛОВ ТЕПЛОВЫХ  
ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

Выполнено исследование процессов спекания керамических материалов систем  $\text{SiC}-\text{ZrB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2-\text{ZrSi}_2-\text{SiC}$ ,  $\text{ZrB}_2-\text{MoSi}_2$ . Показано, что в присутствии дисилицидов циркония и молибдена процесс спекания активируется в результате образования жидкой фазы. Увеличение содержания  $\text{SiC}$  в обеих типах композитов ( $\text{SiC}-\text{ZrB}_2$ ;  $\text{ZrB}_2-\text{ZrSi}_2-\text{SiC}$ ) повышает их механические свойства. Введение  $\text{ZrSi}_2$  в композиты  $\text{ZrB}_2-\text{SiC}$  значительно увеличивает их стойкость к коррозии. В масштабе опытно-промышленного производства отработаны технологические режимы горячего прессования пластин из керамических материалов. Изготовлен и поставлен для испытания на котле Приднепровской ТЭС (г. Днепропетровск) комплект деталей жаровой трубы из разработанной керамики, который состоит из пластин размером  $200 \times 90 \times 13$  мм.

*Ключевые слова:* борид циркония, карбид кремния, силициды циркония и молибдена, ультра-высокотемпературная керамика, коррозионная устойчивость, жаровая труба.

О.М. Grigoriev, V.V. Skorokhod, A.D. Panasyuk, V.A. Kotenko,  
V.V. Lichko, A.V. Koroteev, E.V. Prilutskiy, V.A. Lavrenko, M.M. Ikonnik  
DEVELOPMENT OF CERAMIC THERMAL STRENGTH  
AND CORROSION-RESISTANT MATERIAL  
FOR FLAME TUBE OF BOILER BURNERS  
OF THERMAL POWER PLANTS

The sintering of ceramic materials systems  $\text{SiC}-\text{ZrB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2-\text{ZrSi}_2-\text{SiC}$ ,  $\text{ZrB}_2-\text{MoSi}_2$  has been investigated. It has been shown that in the presence of zirconium and molybdenum disilicides sintering process is activated by the formation of a liquid phase. Increase in the  $\text{SiC}$  content in both types of composites ( $\text{SiC}-\text{ZrB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2-\text{ZrSi}_2-\text{SiC}$ ) raises their mechanical properties, while introduction of  $\text{ZrSi}_2$  to composites  $\text{ZrB}_2-\text{SiC}$  significantly increases their resistance to corrosion. Technological regimes of hot pressing of ceramic materials in the pilot production scale were developed. The set of parts of flame tube of the developed ceramic, which consists of plates measuring  $200 \times 90 \times 13$  mm, was produced and delivered for testing to Pridneprovskaya Power Station (Dnepropetrovsk).

*Key words:* zirconium boride, silicon carbide, zirconium, and molybdenum silicides, ultra-high temperature ceramics, corrosion resistance, flame tube.

Стаття надійшла до редакції 18.04.11