

А. В. Щербаков (✉), д. ф.-м. н. В. А. Щербаков, к. ф.-м. н. В. Ю. Баринов,  
к. ф.-м. н. С. Г. Вадченко, к. х. н. А. В. Линде

ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем  
материаловедения имени А. Г. Мерджанова РАН» (ИСМАН),  
г. Черноголовка Московской обл., Россия

УДК 546.05:666.762.9

## ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО АКТИВИРОВАНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ НА ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ КОМПОЗИТОВ $ZrB_2-CrB$ , ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОТЕПЛОВЫМ ВЗРЫВОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Получены композиты  $ZrB_2-CrB$  с содержанием керамической связки 80 мас. % и относительной плотностью 0,85–0,90 методом электротеплового взрыва (ЭТВ) под давлением. Показано, что механическая активация (МА) исходной порошковой смеси уменьшает ее гетерогенность и повышает реакционную способность. Получен мелкодисперсный керамический композит с однородной микроструктурой, содержащий зерна  $ZrB_2$  игольчатой формы.

**Ключевые слова:** механическая активация (МА), электротепловой взрыв (ЭТВ), дихлорид циркония, моноборид хрома, керамический композит.

### ВВЕДЕНИЕ

Эффективным методом получения тугоплавких соединений является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), в ходе которого происходит превращение исходных реагентов в тугоплавкие соединения и выделение большого количества тепла. Состав и структура конечного продукта зависят от характеристик исходной гетерогенной смеси и температуры синтеза [1, 2].

Для увеличения реакционной способности гетерогенной конденсированной смеси проводят механическое активирование (МА). Оно сопровождается разрушением оксидных пленок, накоплением дефектов кристаллической структуры и измельчением частиц, что приводит к увеличению удельной площади поверхности смеси и более однородному перемешиванию компонентов [3, 4].

Настоящая работа посвящена синтезу керамических композитов  $ZrB_2-CrB$  методом электротеплового взрыва (ЭТВ) в условиях квазистатического сжатия. Достоинствами метода ЭТВ являются сочетание экзотермического синтеза с прессованием (одностадийный

процесс), высокая производительность (время синтеза композита составляет секунды), возможность контролировать тепловой режим экзотермической реакции. Исследуемый образец, прессованный из смеси порошков циркония, хрома и бора, нагревали прямым пропусканием электрического тока до температуры воспламенения, при которой происходит срыв теплового равновесия за счет выделения тепла от экзотермической реакции синтеза тугоплавких соединений  $ZrB_2$  и  $CrB$  и прессование горячего продукта [5]. В ходе ЭТВ измеряли электрический ток и напряжение, по которым рассчитывали электрическое сопротивление образца, определяющееся его фазовым составом и микроструктурой. Оно влияет на скорость нагрева гетерогенной смеси и закономерности ЭТВ: чем ниже электрическое сопротивление, тем выше скорость нагрева. Поэтому для уменьшения времени синтеза и получения однородных композитов исходные компоненты механически активировали. Цель работы — исследование влияния механической активации порошков циркония и хрома на формирование микроструктуры композитов  $ZrB_2-CrB$ .

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез керамических композитов осуществляли в соответствии с реакцией:  $(1-x)(Zr+2B)+x(Cr+B)\rightarrow(1-x)ZrB_2+xCrB$ , где  $x$  — массовая доля  $(Cr+B)$  в смеси.



А. В. Щербаков  
E-mail: ismandrew@ism.ac.ru

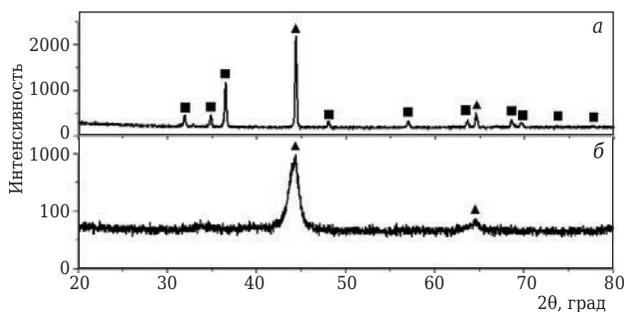


Рис. 1. Дифрактограммы смесей исходной (а) и после МА (б) порошков Zr (■) и Cr (▲)

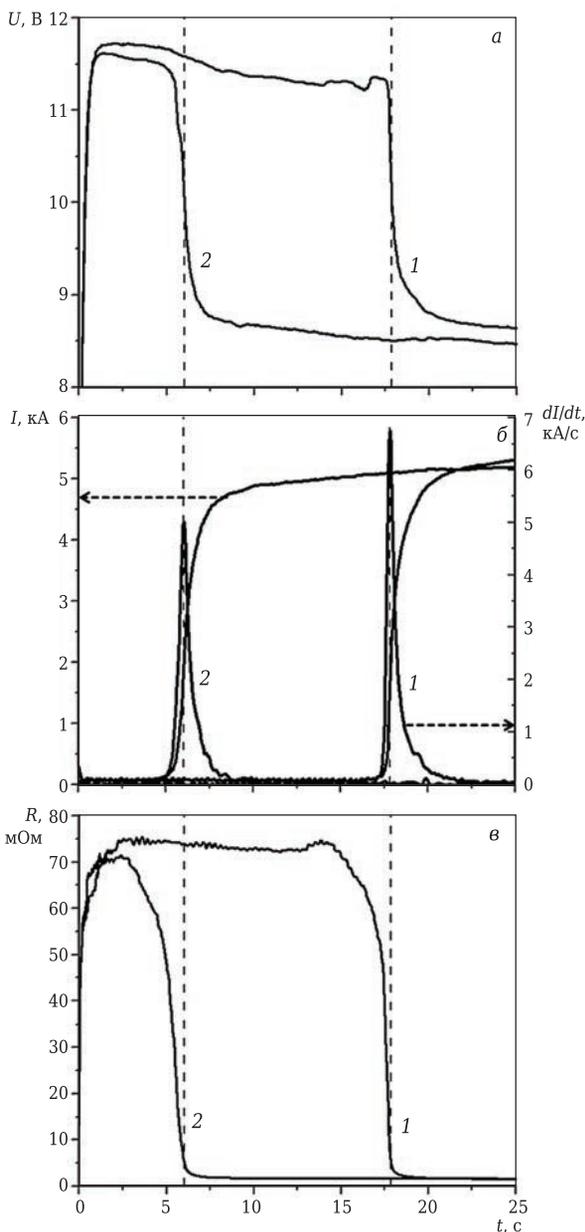


Рис. 2. Зависимости изменения электрического напряжения  $U$  (а), силы электрического тока  $I$  и скорости изменения силы электрического тока  $dI/dt$  (б), электрического сопротивления  $R$  (в) образца в ходе ЭТВ  $t$  исходной (1) и механически активированной (2) смесей

Схема реакции предусматривает образование двухфазного продукта в виде  $ZrB_2$  и  $CrB$ , которые хорошо смачиваются, а  $CrB$  является керамической связкой [6]. Для синтеза композита с 80 мас. % керамической связки выбран следующий состав реакционной смеси, мас. %: Zr 16,17, Cr 66,23, В 17,60. При изготовлении смеси использовали порошки циркония ПЦЭ-3Р, хрома ПХ1-М и аморфного бора. Размер частиц Zr и Cr менее 25 мкм, а В не более 0,2 мкм.

Приготовление реакционной смеси проводили в две стадии. На первой стадии проводили МА порошков циркония и хрома, взятых в мас. соотношении 1/4, в течение одного часа в мельнице АГО-2. Масса смеси 20 г, соотношение масс мелющих шаров к массе смеси 20/1. Порошок В в смесь не вводили, чтобы исключить его взаимодействие с Zr [7, 8].

На дифрактограмме смеси после МА отсутствуют пики, соответствующие фазе Zr, и наблюдаются более широкие пики фазы Cr (рис. 1). Это указывает на то, что Zr перешел в аморфное состояние, а Cr частично сохранил кристаллическую структуру, так как имеет более высокую механическую прочность.

На второй стадии к активированному порошку Zr и Cr добавляли аморфный В и смешивали в агатовой ступке до получения однородной массы. Из реакционной смеси прессовали образцы цилиндрической формы (массой 10 г и диаметром 20 мм) под давлением 110 МПа до относительной плотности 0,5. Образцы помещали в реакционную пресс-форму, сжимали под давлением 96 МПа и нагревали прямым пропуском электрического тока.

Фазовый состав композитов изучали с помощью дифрактометра ДРОН-3 (монохроматическое  $K\alpha$ -излучение), компьютерной программы Crystallographica Search Match и базы дифракционных данных Power Diffraction File (2011). Микроструктурные исследования композитов проводили методом растровой электронной микроскопии на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Carl Zeiss Ultra Plus.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны зависимости изменения электрических параметров в ходе ЭТВ реакционной смеси, полученные под давлением 96 МПа при электрическом напряжении 11,5 В. ЭТВ включает стадии предвзрывного нагрева, теплового взрыва и постпроцессы. На стадии предвзрывного нагрева электрические параметры практически не меняются, а электрический ток не превышает 0,1 кА. При воспламенении наблюдается резкое изменение электрических параметров: электрический ток увеличивается от 0,1 до 5 кА, а электрическое сопротивление уменьшается от 70 до 2 мОм. Это связано с увеличением площади

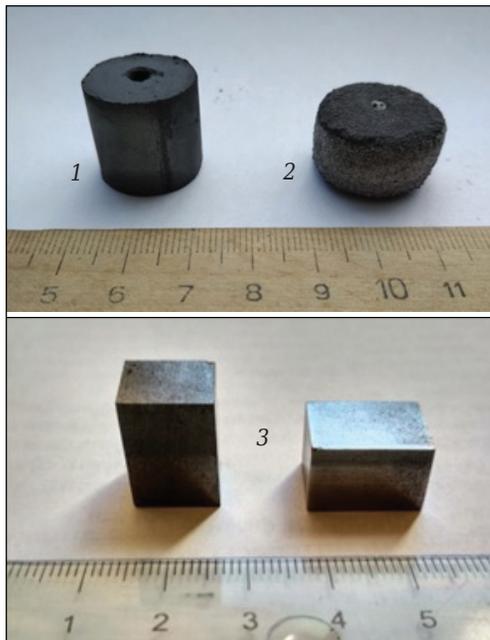


Рис. 3. Фотографии исходного образца (1), продукта ЭТВ (2) и шлифованных образцов (3)

контактной поверхности между частицами образовавшегося продукта. После теплового взрыва электрический ток продолжает увеличиваться, что связано с увеличением плотности композита в ходе горячего прессования [9–13].

При равных электрических напряжениях время предвзрывного нагрева активированной смеси в три раза меньше по сравнению со временем предвзрывного нагрева исходной смеси. Это указывает на то, что МА увеличивает реакционную способность смеси. Плотность полученных керамических композитов составила от 5 до 5,5 г/см<sup>3</sup>, или 0,85–0,90 от теоретической плотности (рис. 3).

Керамические композиты содержат фазы диборида циркония (ZrB<sub>2</sub>) и моноборида хрома (CrB). В ходе реакции происходит полное превращение исходных реагентов в тугоплавкие соединения ZrB<sub>2</sub> и CrB (рис. 4).

Композит содержит частицы ZrB<sub>2</sub> и керамическую связку CrB (рис. 5). Размер зерен в композите, полученном без МА, составляет 2 мкм. После МА в образце сформировались зерна ZrB<sub>2</sub> иглообразной формы длиной до 50 мкм. Хорошее смачивание боридов между собой обеспечило плотный контакт между керамической связкой CrB и дисперсной фазой ZrB<sub>2</sub>.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние МА гетерогенной смеси порошков Zr и Cr на формирование микроструктуры керамических композитов ZrB<sub>2</sub>–CrB, полученных методом ЭТВ под давлением. Показано, что МА смеси приводит к формированию мелкодисперсного композита с более однородной микрострук-

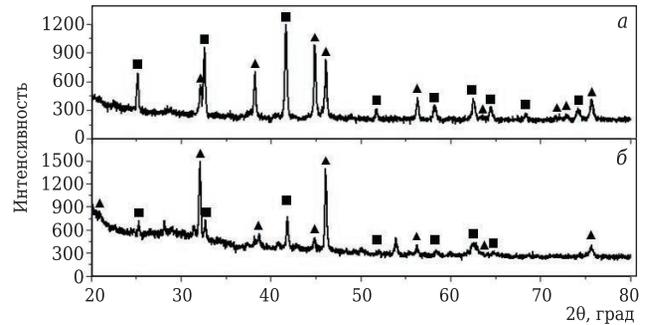


Рис. 4. Дифрактограммы композитов ZrB<sub>2</sub>–80CrB, полученных без МА (а) и с МА (б): ■ — ZrB<sub>2</sub>; ▲ — CrB

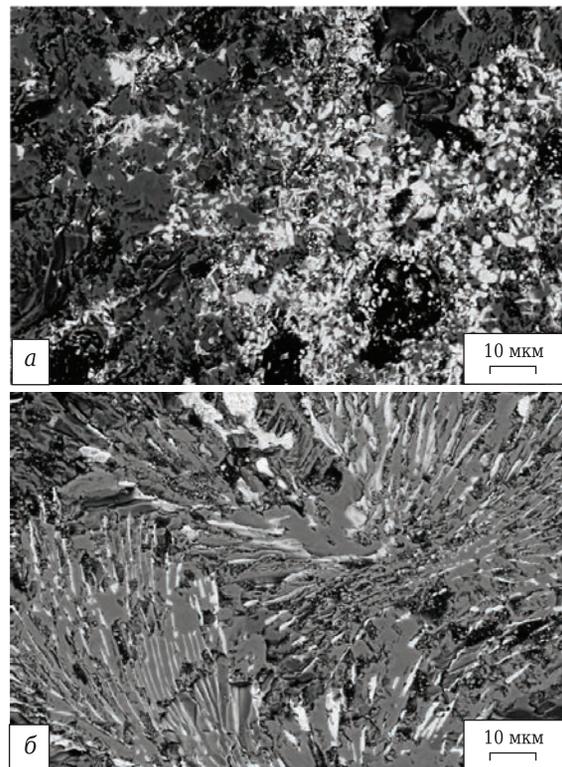


Рис. 5. Микроструктуры композитов ZrB<sub>2</sub>–80CrB, полученных при  $P = 96$  МПа и  $U = 11,5$  В, без МА (а) и с МА (б): светлое — ZrB<sub>2</sub>; темное — CrB

турой и зернами иглообразной формы. Экспериментально изучены закономерности ЭТВ смеси порошков Zr, Cr и В. Установлено, что МА смеси уменьшает время предвзрывного нагрева в три раза по сравнению со временем предвзрывного нагрева неактивированной смеси.

Изучен фазовый состав продуктов ЭТВ смеси порошков Zr, Cr и В. Показано, что в ходе экзотермической реакции происходит полное превращение исходных реагентов в тугоплавкие соединения ZrB<sub>2</sub> и CrB.

\*\*\*

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 17-58-04081 Бел\_мол\_а) и использовании оборудования распределенного центра коллективного пользования (РЦКП) ИСМАН.

**Библиографический список**

1. **Мержанов, А. Г.** Процессы горения и синтез материалов / А. Г. Мержанов. — Черноголовка: Изд. ИС-МАН, 1998. — 512 с.
2. **Мержанов, А. Г.** Твердопламенное горение / А. Г. Мержанов, А. С. Мукасян. — М. : Торус Пресс, 2007. — 336 с.
3. **Brunelli, K.** Electrochemical behaviour of Cu-Zr and Cu-Ti glassy alloys / K. Brunelli, M. Dabala, R. Frattini [et al.] // J. Alloys Compd. — 2001. — Vol. 317. — P. 595–602.
4. **Shkodich, N. F.** Formation of amorphous structures and their crystallization in the Cu-Ti system by high-energy ball milling / N. F. Shkodich, A. S. Rogachev, S. G. Vadchenko [et al.] // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. — 2018. — Vol. 59, № 5. — P. 543–549.
5. **Щербаков, А. В.** Синтез композита TiB<sub>2</sub>-30CrB методом электротеплового взрыва под давлением / А. В. Щербаков, В. Ю. Баринов, А. С. Шукин [и др.] // Фундаментальные исследования. — 2017. — № 11-2. — С. 344–349.
6. **Han, L.** Hardness, elastic, and electronic properties of chromium monoboride / L. Han, S. Wang, J. Zhu [et al.] // Appl. Phys. Lett. — 2015. — Vol. 106, № 22. — P. 221902.
7. **Tsuchida, T.** Mechanical activation assisted self-propagating high-temperature synthesis of ZrC and ZrB<sub>2</sub> in air from Zr/B/C powder mixtures / T. Tsuchida, S. Yamamoto // J. Eur. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 24, № 1. — P. 45–51.
8. **Chamberlain, A. L.** Reactive hot pressing of zirconium diboride / A. L. Chamberlain, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas // J. Eur. Ceram. Soc. — 2009. — Vol. 29, № 16. — P. 3401–3408.
9. **Chamberlain, A. L.** Pressureless sintering of zirconium diboride / A. L. Chamberlain, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas // J. Am. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 89, № 2. — P. 450–456.
10. **Fahrenholtz, W. G.** Refractory diborides of zirconium and hafnium / W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, I. G. Talmay [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 90, № 5. — С. 1347–1364.
11. **Guo, S. Q.** Spark plasma sintering of zirconium diborides / S. Q. Guo, T. Nishimura, Y. Kagawa [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 91, № 9. — С. 2848–2855.
12. **Chamberlain, A. L.** Reactive hot pressing of zirconium diboride / A. L. Chamberlain, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas // J. Eur. Ceram. Soc. — 2009. — Vol. 29, № 16. — P. 3401–3408.
13. **Silvestroni, L.** Densification of ZrB<sub>2</sub>-TaSi<sub>2</sub> and HfB<sub>2</sub>-TaSi<sub>2</sub> ultra-high-temperature ceramic composites / L. Silvestroni, D. Sciti // J. Am. Ceram. Soc. — 2011. — Vol. 94, № 6. — P. 1920–1930. ■

Получено 21.01.19

© А. В. Щербаков, В. А. Щербаков, В. Ю. Баринов, С. Г. Вадченко, А. В. Лунде, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

## 62nd International Colloquium on Refractories 2019 62-й Международный коллоквиум по огнеупорам 2019

25–26 сентября 2019 г.

г. Аахен, Германия



**Темы**

- ▶ Сырьевые материалы
- ▶ Технологические процессы
- ▶ Логистика сервисного обслуживания футеровки
- ▶ Защита окружающей среды
- ▶ Ответственность за качество продукции
- ▶ Отраслевая программа и деятельность в области научных исследований и разработок
- ▶ Законодательство



[ecref.eu](http://ecref.eu)