

Д. т. н. С. Н. Перевислов<sup>1</sup> (✉), д. х. н. И. Б. Баньковская<sup>1</sup>, А. Н. Николаев<sup>1</sup>,  
к. х. н. Д. В. Коловертнов<sup>1</sup>, к. т. н. Д. Д. Несмелов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН «Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова РАН», Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.3:546.831.4

## ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ $ZrB_2-Si$

Получен плотный композиционный материал в системе  $ZrB_2-Si$  (1400 °С, воздушная атмосфера). Исследованы структура, фазовый состав и основные физические свойства (плотность, пористость, модуль упругости, критический коэффициент интенсивности напряжений, твердость по Виккерсу) жаростойких материалов.

**Ключевые слова:** диборид циркония, жаростойкий композиционный материал, механические свойства.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы повысился интерес к высокотемпературной керамике, в значительной степени благодаря развитию ракетных и космических технологий. Большинство современных жаростойких изделий должны состоять из материалов, способных работать в экстремальных условиях, таких как окислительная атмосфера, высокая температура (выше 1400 °С), воздействие агрессивных газовых потоков [1]. К материалам, отвечающим этим требованиям, относятся тугоплавкие бориды, карбиды и нитриды переходных металлов, например  $ZrB_2$ ,  $HfB_2$ ,  $ZrC$ ,  $HfC$ ,  $TaC$ ,  $HfN$  и  $ZrN$ , имеющие температуры плавления выше 3000 °С [2].  $ZrB_2$  является перспективным жаростойким материалом для высокотемпературного и конструкционного применения благодаря высокой температуре плавления (3040 °С) и более низкой плотности (6,09 г/см<sup>3</sup>), по сравнению с самым жаростойким боридом —  $HfB_2$  (3250 °С и 11,2 г/см<sup>3</sup> соответственно) [3].

Диборид циркония имеет гексагональную кристаллическую сингонию типа  $AlB_2$ . По аналогии с диборидом титана [4] он сочетает ряд уникальных свойств: высокую твердость ( $HV = 22,5$  ГПа), модуль упругости ( $E = 350$  ГПа), электропроводность ( $\chi = 9,2 \cdot 10^{-6}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>), коррози-

онную стойкость и жаростойкость, позволяющие использовать материалы на его основе при работе в экстремальных условиях высоких температур (до 1400 °С в воздушной атмосфере) [5, 6]. Именно благодаря хорошей жаростойкости покрытия на основе  $ZrB_2$  используют в качестве защиты графитовых изделий, работающих длительное время при критических температурах [6, 7].  $ZrB_2$  хорошо смачивается многими металлами (Ti, Fe, Co, Ni, Pb, Au и др.), но практически не взаимодействует с ними с образованием новых соединений, что позволяет получать плотные материалы путем пропитки металлами пористых заготовок по аналогии с реакционно-спеченными SiC и  $B_4C$  [8–12]. Благодаря инертности  $ZrB_2$  на его основе изготавливают тигли для разлива металлов, катоды Холла – Херулта, термокарманы для термометров и трубы для рафинирования стали [13]. Предел прочности при изгибе  $\sigma$  и критический коэффициент интенсивности напряжений  $K_{Ic}$  керамики на основе  $ZrB_2$  составляют 300–375 МПа и 4,0–5,0 МПа·м<sup>1/2</sup> соответственно, коэффициент теплового расширения  $\alpha = 5,5 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup> [13].

Плотную керамику на основе  $ZrB_2$  получают горячим прессованием или твердофазным спеканием. Для повышения спекаемости в материал вводят добавки, улучшающие уплотнение  $ZrB_2$ . Также в материал вводят SiC, повышающий стойкость к окислению [14, 15], BN, улучшающий стойкость к термическому удару, и  $B_4C$ , повышающий твердость и трещиностойкость [15].

Для повышения жаростойкости покрытий на основе  $ZrB_2$  в их состав вводят стеклообра-



С. Н. Перевислов  
E-mail: perevislov@mail.ru

зующие (при термообработке на воздухе) компоненты, например  $\text{MoSi}_2$ , Si,  $\text{SiO}_2$  и др. [16, 17]. Так, на поверхности кристаллических частиц  $\text{ZrB}_2$  формируется борокремнеземный расплав, повышающий жаростойкость. Иногда для повышения прочностных характеристик покрытий на основе  $\text{ZrB}_2$  в материал вводят частицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или волокна SiC,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  (5–15 мас. %) [18].

Цель настоящей работы — изучение механических характеристик композиционных материалов системы  $\text{ZrB}_2$ –Si.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали порошки  $\text{ZrB}_2$  ( $d_{0,5} = 22$  мкм) и технического Si ( $d = 20$ –80 мкм). Порошки состава 30, 50 и 70 мас. %  $\text{ZrB}_2$  и 70, 50 и 30 мас. % Si соответственно, перемешивали в барабанном смесителе в течение 5 ч. Шихтовые смеси пластифицировали 2 % водным раствором полиэтиленгликоля и гранулировали протиркой через сито с размером ячеек 100 мкм. Из гранулированной шихтовой смеси под давлением 100 МПа формовали образцы размерами  $15 \times 15 \times 5$  мм для физико-механических испытаний. Термообработку образцов проводили в электрической печи в воздушной атмосфере при 1400 °С в течение 2 ч. Верхний стекловидный слой образцов толщиной 0,5 мм сошлифовывали, рентгенофазовый анализ проводили с их внутренней поверхности, физические и механические свойства определяли на образцах с шлифованной поверхностью.

Кажущуюся плотность  $\rho$  и открытую пористость  $P$  образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Качественный и количественный фазовый состав материалов исследовали на дифрактометре Rigaku Smartlab 3. Модуль упругости  $E$  определяли резонансным методом на установке ЗВУК-130. Твердость по Виккерсу  $HV$  и критический коэффициент интенсивности напряжений  $K_{Ic}$  определяли методом индентирования на микротвердомере ПМТ-ЗМ при нагрузке 0,7 кг. Исследования микроструктуры проводили на оптическом микроскопе Meiji IM 7200.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из условий спекания материалов  $\text{ZrB}_2$ –Si является хорошая смачиваемость частиц  $\text{ZrB}_2$  кремниевым расплавом (угол смачивания составляет 5–10°), при которой силы поверхност-

ного натяжения облегчают перестройку частиц и уплотнение материала. Рост зерен и формирование структуры композиционного материала осуществляются по механизму растворения-перекристаллизации («оствальдовского укрупнения») [19].

Согласно рентгенофазовому анализу, спеченные материалы системы  $\text{ZrB}_2$ –Si включают фазы диборида циркония, кремния, оксида кремния и ортосиликата циркония  $\text{ZrSiO}_4$  (рис. 1). Согласно результатам количественного анализа (табл. 1), при спекании материалов с высоким исходным содержанием  $\text{ZrB}_2$  количество фазы  $\text{ZrSiO}_4$  уменьшается, а фазы  $\text{SiO}_2$  возрастает, что подтверждается при изучении интенсивности пиков на дифрактограммах (см. рис. 1).

Микроструктура  $\text{ZrB}_2$ –Si-материалов свидетельствует о низкой пористости образцов (рис. 2). Черным цветом показаны зерна  $\text{ZrB}_2$ , круглые светло-серые области соответствуют Si, на поверхности которого в результате окисления формируется фаза  $\text{SiO}_2$  (белого цвета).  $\text{ZrB}_2$  и Si взаимодействуют с кислородом при спекании в воздушной атмосфере с образованием  $\text{ZrSiO}_4$  (темно-серого цвета) (см. рис. 2, з).

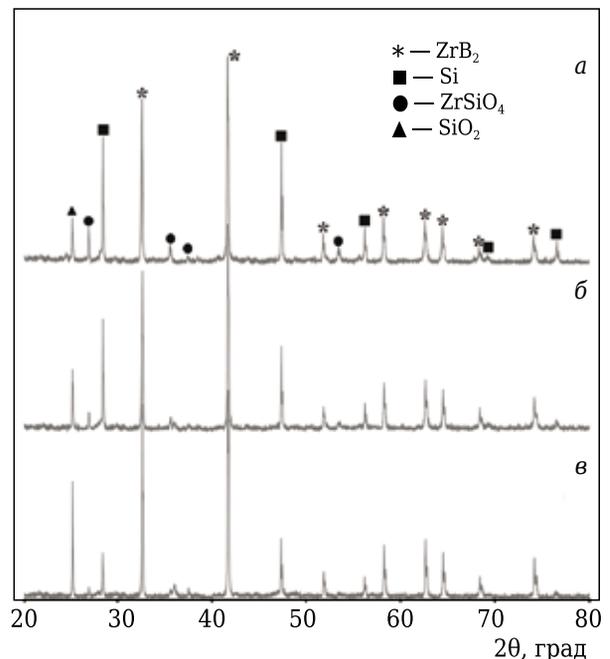


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ композиционных материалов системы  $\text{ZrB}_2$ –Si, содержащих 30 (а), 50 (б) и 70 мас. %  $\text{ZrB}_2$  (в)

Таблица 1. Количественный анализ кристаллических фаз материалов систем  $\text{ZrB}_2$ –Si

Номер образца	Исходный состав материала	Содержание компонентов в образцах после термообработки, мас. %			
		$\text{ZrB}_2$	Si	$\text{ZrSiO}_4$	$\text{SiO}_2$
1	70 мас. % $\text{ZrB}_2$ + 30 мас. % Si	65,65	21,91	1,42	11,02
2	50 мас. % $\text{ZrB}_2$ + 50 мас. % Si	46,64	39,96	4,49	8,91
3	30 мас. % $\text{ZrB}_2$ + 70 мас. % Si	25,95	64,28	6,97	2,80

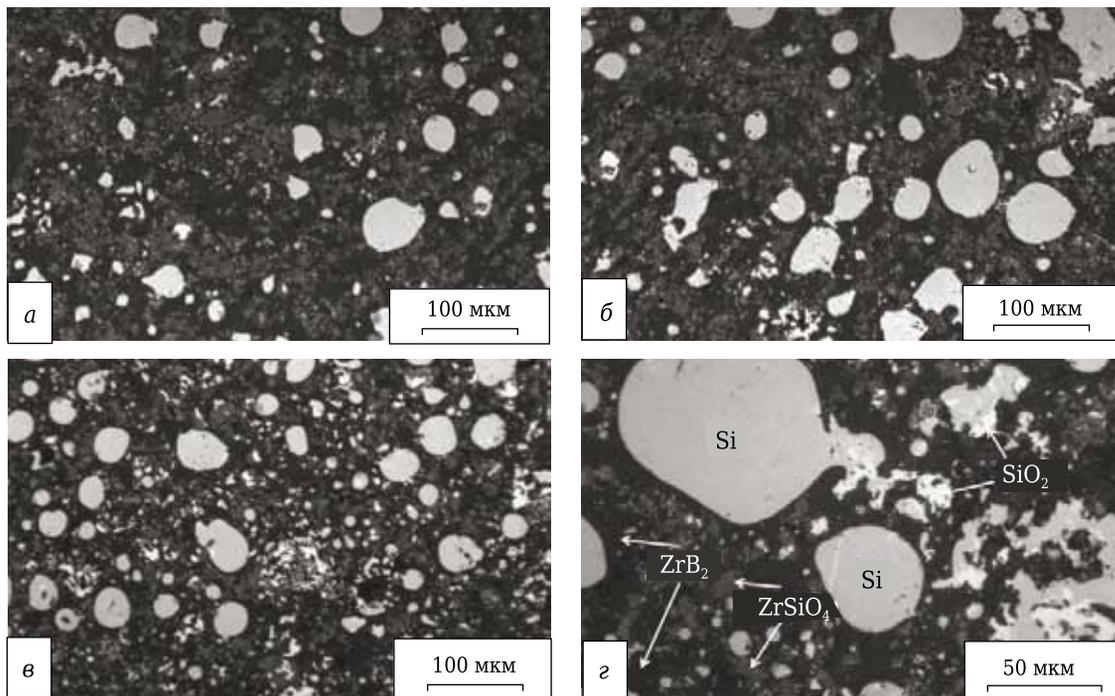


Рис. 2. Микроструктура материалов системы  $ZrB_2-Si$  составов 1 (а), 2 (б) и 3 (в, г). Увеличение: а-в —  $\times 200$ ; г —  $\times 500$

Высокая плотность материалов (96,6–98,8 % от теоретической) свидетельствует о полноте прохождения процесса спекания. Важным параметром при формировании композиционных материалов, негативно влияющим на механические свойства, является пористость (табл. 2). При добавлении большего количества Si пористость материала уменьшается до 1,2 % (для материала состава 3).

В процессе термообработки при 1400 °C в воздушной атмосфере на поверхности образцов возникает пленка из борокремнеземного стеклообразующего расплава, сформированного в результате окисления Si и  $ZrB_2$ , защищающая от дальнейшего окисления вглубь материала. Для механических испытаний композиционных материалов системы  $ZrB_2-Si$  образцы сошлифовывали до удаления с поверхности основного стекловидного слоя. Присутствие на дифрактограммах  $SiO_2$  (см. рис. 1) свидетельствует о глубине проникновения стеклофазы в объем материала при окислении.

На величину  $E$  влияет наличие дефектов (микротрещин, пор и др.). Также огромное влияние оказывает полифракционный состав материала (наличие двух или более компонентов, как правило характеризующихся более низким

значением  $E$ ). Например, кремний имеет меньшее значение  $E$ , следовательно, при возрастании его содержания в исходном составе до 70 мас. %  $E$  материала системы  $ZrB_2-Si$  уменьшается (см. табл. 2).

Важной характеристикой композиционных материалов является трещиностойкость, которую оценивали исходя из вычисления значений  $K_{Ic}$ . Для керамики системы  $ZrB_2-Si$  характерны высокие значения  $K_{Ic}$  из-за высокой плотности материала (см. табл. 2). Введение Si, выступающего как цементирующая фаза, повышает механические характеристики, однако при его высоком содержании (состав 3) материалы становятся более хрупкими и их  $K_{Ic}$  снижается (см. табл. 2). На рис. 3 показана микроструктура материала 70 мас. %  $ZrB_2$  + 30 мас. % Si (состав 1) с отпечатком индентора (пирамиды Виккерса). Полифракционный состав материала позволяет ослаблять интенсивность распространения трещин. Отпечаток индентора (см. рис. 3) затронул фазы  $ZrB_2$ , Si и  $ZrSiO_4$ . Из-за высокой хрупкости Si при вдавлении индентора произошло разрушение Si (из нижнего угла отпечатка пирамиды Виккерса), между тем, выйдя за границы кремниевой фазы, трещина продолжила свое движение. Исходящая из верхнего правого угла

Таблица 2. Свойства материалов системы  $ZrB_2-Si$

Номер образца	$\rho \pm 0,02$ , г/см <sup>3</sup>	$P \pm 0,1$ , %	$E \pm 8$ , ГПа	$K_{Ic} \pm 0,04$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	$HV \pm 0,1$ , ГПа
1	4,80	3,4	311	4,18	15,6
2	4,15	1,5	252	4,43	13,7
3	3,42	1,2	209	3,51	11,6

пирамиды Виккерса трещина гасит свою интенсивность, двигаясь сквозь фазы  $ZrB_2$  и  $ZrSiO_4$  (см. рис. 3).

В поликристаллических материалах чаще всего наблюдается интеркристаллитный механизм разрушения (трещина распространяется вдоль зерен твердой фазы, огибая их, увеличивая путь своего движения и тем самым повышая значение  $K_{Ic}$ ). Такая модель разрушения называется «отклонение трещины» [20].

Твердость материалов системы  $ZrB_2$ -Si определяется аддитивным вкладом твердостей входящих в нее фаз ( $ZrB_2$ , Si,  $SiO_2$ ,  $ZrSiO_4$ ).  $HV$  уменьшается при увеличении содержания Si в составе материала (см. табл. 2). Максимальные значения механических свойств получены на материале состава 1 (с малым содержанием Si):  $E = 311 \pm 8$  ГПа;  $K_{Ic} = 4,18 \pm 0,04$  МПа·м<sup>1/2</sup> и  $HV = 15,6 \pm 0,1$  ГПа (см. табл. 2).

Исходя из полученных ранее данных по жаростойкости материалов системы  $ZrB_2$ -Si, оценке возможности их работы в воздушной среде при температуре до 1400 °С [16], можно рекомендовать полученные композиционные материалы для высокотемпературного применения, например в качестве защитных покрытий на графитовые изделия.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Спеканием в воздушной атмосфере при 1400 °С в течение 2 ч получены плотные материалы на

## Библиографический список

1. **Kolodziej, P.** Aerothermal performance constraints for hypervelocity small radius unswept leading edges and nose tips / P. Kolodziej // National Aeronautics and Space Administration. Ames Research Center Moffett Field, California. — 1997. — № 7. — P. 1–11.
2. **Telle, R.** Transition metal boride ceramics / R. Telle, L. S. Sigl, K. Takagi // In handbook of ceramic hard materials. VCH. Germany. Weinheim. — 2000. — № 2. — P. 803–945.
3. **Levine, S. R.** Evaluation of ultra-high temperature ceramics for aero propulsion use / S. R. Levine, E. J. Opila, M. C. Halbig [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2002. — № 22. — P. 2757–2767.
4. **Zhang, G. J.** Reactive hot pressing of  $ZrB_2$ -SiC composites / G. J. Zhang, Z. Y. Deng, N. Kondo [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2000. — Vol. 83, № 9. — P. 2330–2332.
5. **Mallik, M.** Electrical and thermophysical properties of  $ZrB_2$  and  $HfB_2$  based composites / M. Mallik, A. J. Kailath, K. K. Ray [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2012. — Vol. 32, № 10. — P. 2545–2555.
6. **Zapata-Solvas, E.** Mechanical properties of  $ZrB_2$ - and  $HfB_2$ -based ultra-high temperature ceramics fabricated by spark plasma sintering / E. Zapata-Solvas, D. D. Jayaseelan, H. T. Lin [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2013. — Vol. 33, № 7. — P. 1373–1386.
7. **Ren, X.**  $ZrB_2$ -SiC gradient oxidation protective coating for carbon/carbon composites / X. Ren, H. Li, Y.

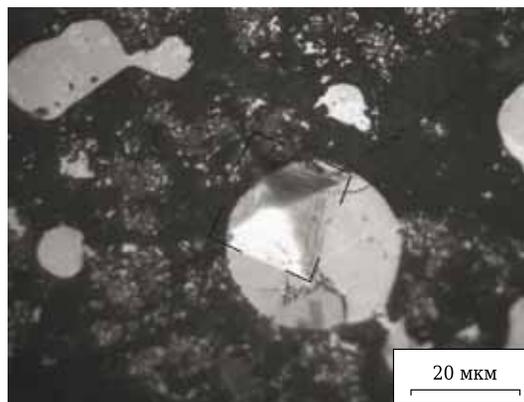


Рис. 3. Отпечаток пирамиды Виккерса при исследовании твердости и определении  $K_{Ic}$  материала состава 1

основе системы  $ZrB_2$ -Si, обладающие высоким уровнем механических свойств (материалы с исходным количеством Si 30 мас. %):  $E = 311 \pm 8$  ГПа;  $K_{Ic} = 4,18 \pm 0,04$  МПа·м<sup>1/2</sup> и  $HV = 15,6 \pm 0,1$  ГПа. При спекании на поверхности образцов формируется пленка из борокремнеземного стеклообразующего расплава, препятствующая дальнейшему окислению вглубь материалов, что позволяет использовать их при высоких температурах.

\*\*\*

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (№ 19-73-10180).

Chu [et al.] // Ceram. Int. — 2014. — Vol. 40, № 5. — P. 7171–7176.

8. **Perevislov, S. N.** Evaluation of the crack resistance of reactive sintered composite boron carbide-based materials / S. N. Perevislov // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 3. — P. 168–173.

**Перевислов, С. Н.** Оценка трещиностойкости реакционно-спеченных композиционных материалов на основе карбида бора / С. Н. Перевислов // Новые огнеупоры. — 2019. — № 3. — С. 49–54.

9. **Perevislov, S. N.** Effect of Si additions on the microstructure and mechanical properties of hot-pressed  $B_4C$  / S. N. Perevislov, A. S. Lysenkov, S. V. Vikhman // Inorganic Materials. — 2017. — Vol. 53, № 4. — P. 376–380.

10. **Rumyantsev, I. A.** Lightweight composite cermets obtained by titanium-plating / I. A. Rumyantsev, S. N. Perevislov // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 4. — P. 405–409.

**Румянцев, И. А.** Облегченные композиционные керметы, полученные методом титанирования / И. А. Румянцев, С. Н. Перевислов // Новые огнеупоры. — 2017. — № 7. — С. 54–57.

11. **Perevislov, S. N.** High density boron carbide ceramics / S. N. Perevislov, P. V. Shcherbak, M. V. Tomkovich // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 59, № 1. — P. 32–36.

**Перевислов, С. Н.** Высокоплотная керамика на основе карбида бора / С. Н. Перевислов, П. В. Щербак,

М. В. Томкович // Новые огнеупоры. — 2018. — № 1. — С. 33–37.

12. **Perevislov, S. N.** Phase composition and microstructure of reaction-bonded boron-carbide materials / S. N. Perevislov, P. V. Shcherbak, M. V. Tomkovich // *Refract. Ind. Ceram.* — 2018. — Vol. 59, № 2. — P. 179–183

**Перевислов, С. Н.** Фазовый состав и микроструктура реакционно-связанных материалов на основе карбида бора / С. Н. Перевислов, П. В. Щербак, М. В. Томкович // *Новые огнеупоры.* — 2018. — № 4. — С. 96–100.

13. **Mroz, C.** Annual minerals review. Zirconium diboride / C. Mroz // *Am. Ceram. Soc. Bull.* — 1995. — Vol. 74, № 6. — P. 165, 166.

14. **Tripp, W. C.** Effect of an SiC addition on the oxidation of ZrB<sub>2</sub> / W. C. Tripp, H. H. Davis, H. C. Graham // *Am. Ceram. Soc. Bull.* — 1973. — Vol. 52, № 8. — P. 612–616.

15. **Sakai, K.** Some characteristics and applications of ZrB<sub>2</sub> composite ceramics / K. Sakai // *Journal of the Ceramic Society of Japan.* — 1989. — № 24. — P. 526–532.

16. **Ban'kovskaya, I. B.** Preparation of composites in the ZrB<sub>2</sub>-Si system and investigation of their properties / I. B. Ban'kovskaya, D. V. Kolovertnov, L. P. Efimenko // *Glass*

*Physics and Chemistry.* — 2011. — Vol. 37, № 2. — P. 188–195.

17. **Guo, W. M.** Microstructural evolution of ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> composites during heat treatment / W. M. Guo, Z. G. Yang, G. J. Zhang // *Ceram. Int.* — 2011. — Vol. 37, № 7. — P. 2931–2935.

18. **Ban'kovskaya, I. B.** The influence of aluminum oxide on the heat resistance of the coatings based on the zirconium boride-silicon composite / I. B. Ban'kovskaya, M. V. Sazonova, D. V. Kolovertnov // *Glass Physics and Chemistry.* — 2016. — Vol. 42, № 1. — P. 59–63.

19. **Perevislov, S. N.** Production of ceramic materials based on SiC with low-melting oxide additives / S. N. Perevislov, A. S. Lysenkov, D. D. Titov [et al.] // *Glass and Ceramics.* — 2019. — Vol. 75, № 9/10. — P. 400–407.

20. **Kim, J. Y.** R-curve behaviour and microstructure of liquid-phase sintered α-SiC / J. Y. Kim, H. G. An, Y. W. Kim [et al.] // *J. Mater. Sci.* — 2000. — Vol. 35, № 15. — P. 3693–3697. ■

Получено 05.01.20

© С. Н. Перевислов, И. Б. Баньковская,  
А. Н. Николаев, Д. В. Коловертнов,  
Д. Д. Несмелов, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

 Coalesce Research Group

## 3<sup>rd</sup> European Congress on Material Science & Nanotechnology

24–25 сентября, 2020 | Париж, Франция



<https://coalesceresearchgroup.com/conferences/materialresearch>