

УДК 54.03

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ZrC И ZrO₂ НА МИКРОСТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ZrB₂–SiC

© 2020 г. А. Ю. Гусев¹, В. Ф. Войцик¹, Е. С. Дедова^{1, 2, *}, С. П. Буякова^{1, 2, 3}¹Институт физики прочности и материаловедения СО Российской академии наук,
пр. Академический, 2/4, Томск, 634055 Россия²Национальный исследовательский томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, 634034 Россия³Национальный исследовательский томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, 634034 Россия

*e-mail: lsdedova@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.03.2019 г.

После доработки 11.10.2019 г.

Принята к публикации 26.11.2019 г.

Изучено влияние добавок ZrC и ZrO₂ на микроструктуру и свойства керамических композитов на основе ZrB₂–5% SiC, получаемых спеканием под давлением при температуре 1600°C механически активированных порошков. Показано, что добавка ZrO₂ приводит к увеличению плотности, твердости и трещиностойкости керамических композитов на основе ZrB₂–5% SiC. Так, например, K_{Ic} керамики ZrB₂–5% SiC составил 4.6 ± 0.3 МПа м^{1/2}, а композита с 20% ZrO₂ – 7.3 ± 0.4 МПа м^{1/2}.

Ключевые слова: диборид циркония, уплотнение, модуль упругости, трещиностойкость, твердость**DOI:** 10.31857/S0002337X20050048

ВВЕДЕНИЕ

Бориды циркония и гафния ZrB₂ и HfB₂ характеризуются высокой электро- и теплопроводностью, износостойкостью, химической инертностью, в том числе к расплавам металлов, что делает их привлекательными для использования в машинах и аппаратах, эксплуатируемых в условиях высоких температур, трещиностойкости контакта с металлическими расплавами [1–7]. Однако высокая ковалентность химической связи, низкие коэффициенты самодиффузии Zr, Hf и B наряду с высокой температурой плавления затрудняют спекаемость однофазных керамик ZrB₂ и HfB₂. Одним из решений по уплотнению керамики на основе диборидов циркония и гафния является введение других компонентов, т.е. получение композитных структур.

Кроме того, создание композитной структуры в керамиках на основе ZrB₂ и HfB₂ обеспечивает получение новых эксплуатационных характеристик. Так, например, композиты ZrB₂–SiC существенно превосходят однофазную керамику ZrB₂ по устойчивости в высокотемпературной кислородсодержащей атмосфере. Керамические композиты на основе ZrB₂ и HfB₂ с добавками MoSi₂, SiC, TiC, ZrO₂ обладают существенно большей трещиностойкостью в сравнении с однофазными керамиками [8–13].

С позиции практического использования в машиностроительных конструкциях, в парах трисопряжения интерес представляют керамические композиты, содержащие ZrB₂, ZrC, ZrO₂, SiC. Исследования, посвященные изучению свойств такого рода керамических композитов, как правило, ограничены узким интервалом концентраций компонентов, что не позволяет провести полный анализ влияния количественного содержания компонентов на структуру и свойства композитов.

Целью данной работы является изучение влияния состава керамических композитов ZrB₂–SiC–(ZrC/ZrO₂) на их микроструктуру и свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились на керамических композитах на основе ZrB₂–5% SiC с добавками ZrO₂ и ZrC от 5 до 20 об. %. В качестве исходных компонентов для получения керамических композитов использованы промышленные порошки ZrB₂, 6H-SiC, ZrC и ZrO₂. Диоксид циркония был стабилизирован 3 мол. % Y₂O₃ и находился в тетрагональной модификации (t-ZrO₂). Все порошки состояли из частиц нерегулярной формы. Средний размер частиц в порошке ZrB₂ составил $\langle d \rangle = 1.65$ мкм ($\langle d_{90} \rangle = 4.14$ мкм), в порошке SiC – $\langle d \rangle = 2.2$ мкм ($\langle d_{90} \rangle = 5.84$ мкм), в порошке ZrC –

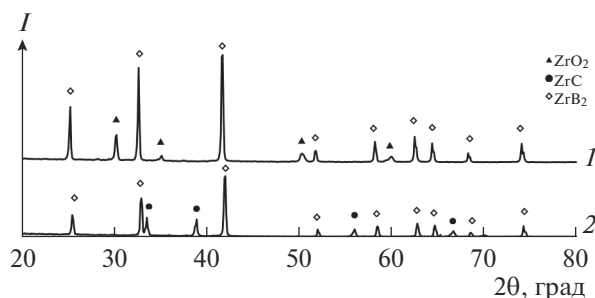


Рис. 1. Дифрактограммы композиционных материалов $ZrB_2-SiC-20$ об. % ZrO_2 (1) и $ZrB_2-SiC-20$ об. % ZrC (2).

$\langle d \rangle = 1.6$ мкм ($\langle d_{90} \rangle = 3.3$ мкм). Порошок ZrO_2 имел наименьший средний размер частиц $\langle d \rangle = 0.35$ мкм ($\langle d_{90} \rangle = 0.7$ мкм).

Приготовление порошковых смесей с их одновременной активацией проводилось в планетарной мельнице-активаторе типа АГО в среде этанола в течение 3 мин при частоте вращения барабана 1820 об./мин. Образцы керамических композитов получали спеканием порошковых смесей при температуре $1600^\circ C$ под давлением 30 МПа в течение 15 мин в атмосфере аргона.

Плотность композитов $ZrB_2-6H-SiC-ZrO_2$ и $ZrB_2-6H-SiC-ZrC$ определяли методом гидростатического взвешивания образцов с предварительным закрытием открытой пористости лаком. Теоретическую плотность композитов рассчитывали по правилу смеси.

Фазовый состав композитов анализировали с использованием рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 с $Cu K\alpha$ -излучением ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$).

Твердость композитов определяли на полированной поверхности образцов индентированием пирамиды Виккерса с нагрузкой 98 Н в течение 10 с.

Трещиностойкость рассчитывали из суммарной длины трещин от индентора Виккерса по формуле

$$K_{Ic} = 0.16 H_1 a^{1/2} \left(\frac{c}{a} \right)^{-3/2}, \text{ где } a - \text{половина диагонали отпечатка, } c - \text{длина трещин [14].}$$

Модуль упругости керамических композитов рассчитывали из скорости ультразвука в образцах посредством TDS 220, Tektronix (США) и 5800, Panametrics (Корея).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены рентгеновские дифрактограммы полученных керамических композитов. Согласно результатам анализа, фазовый состав композитов представлен исходными компонентами композитов: ZrB_2 , $6H-SiC$, ZrO_2 и ZrC . Ди-

оксид циркония в композитах (об. %) $95ZrB_2-5SiC-xZrO_2$ находился в модификации $t-ZrO_2$.

Параметры элементарных ячеек компонентов в исследуемых композитах близки к приведенным в картотеке JCPDS: для $ZrB_2 - a = 3.167 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $c = 3.531 \pm 0.001 \text{ \AA}$ ($a = 3.168 \text{ \AA}$, $c = 3.530 \text{ \AA}$, JCPDS, карта № 34-0423), для $ZrC - a = 4.695 \pm 0.002 \text{ \AA}$ ($a = 4.694 \text{ \AA}$, JCPDS, карта № 65-0332), для $t-ZrO_2 - a = 3.625 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $c = 5.198 \pm 0.001 \text{ \AA}$ ($a = 3.629 \text{ \AA}$, $c = 5.197 \text{ \AA}$, JCPDS, карта № 89-7710). По причине малой интенсивности дифракционных максимумов карбида кремния на рентгенограммах композитов расчет параметров его ячейки был проведен только в порошке: $6H-SiC - a = 3.072 \text{ \AA}$, $c = 15.081 \text{ \AA}$ ($a = 3.073 \text{ \AA}$, $c = 15.080 \text{ \AA}$, JCPDS, карта № 29-1131).

На рис. 2 представлены зависимости относительной плотности $\rho_{отн}$ керамических композитов $ZrB_2-SiC-ZrC$ от объемного содержания ZrC и композитов $ZrB_2-SiC-ZrO_2$ от объемного содержания ZrO_2 . Согласно полученным данным, относительная плотность образцов композитов $ZrB_2-SiC-ZrO_2$ возрастала пропорционально увеличению объемной доли диоксида циркония. Для керамики ZrB_2-5 об. % SiC без добавки диоксида циркония $\rho_{отн}$ составляла 0.85 ± 0.05 , а при содержании 20 об. % ZrO_2 $\rho_{отн} = 0.96 \pm 0.2$. Экстраполяция зависимости $\rho_{отн}$ от объемного содержания ZrO_2 в композитах на беспористое состояние показала, что плотность композита $ZrB_2-SiC-ZrO_2$, полученного спеканием под давлением 30 МПа при температуре $1600^\circ C$ в течение 15 мин, будет близка к его теоретической плотности при содержании в нем более 25 об. % ZrO_2 . Диоксид циркония – наиболее легкоплавкий компонент композитов $ZrB_2-SiC-ZrO_2$, увеличение его объемного содержания приводит к уменьшению температуры плавления смеси $ZrB_2-SiC-ZrO_2$ (увеличению гомологической температуры $\alpha = 1600^\circ C/t_{пл}$) и, как следствие, увеличению плотности композитов.

Относительная плотность образцов $ZrB_2-SiC-ZrC$ превышала таковую для образцов $ZrB_2-5\% SiC$, но весьма незначительно. Относительная плотность композитов с содержанием ZrC более 5% в среднем составляла 0.88 ± 0.05 .

На рис. 3 представлена микроструктура композитов на основе ZrB_2-SiC с разным содержанием ZrC и ZrO_2 . Увеличение объемной доли как ZrC , так и ZrO_2 в композитах сопровождалось увеличением размеров зерен. Средний размер зерен измеряли методом случайных секущих по изображениям микроструктуры композитов [15]. Так, средний размер зерен в керамике $ZrB_2-SiC-5\% ZrO_2$ составил 2.5 мкм, в композите с 15% ZrO_2 – 4.2 мкм. В композите $ZrB_2-SiC-ZrC$ с наименьшим содержанием ZrC сред-

ний размер зерна составил 2.57 мкм, а при содержании 15% ZrC – 5.2 мкм.

Величина модуля упругости E , рассчитанная из скорости прохождения ультразвука, для керамики ZrB₂–SiC составила 373 ± 25 ГПа. При этом модуль упругости композита ZrB₂–SiC, рассчитанный по правилу аддитивности, был равен 458 ГПа. Разница в величинах модуля упругости, фиксируемого экспериментально и рассчитанного, главным образом связана с наличием в керамике ZrB₂–SiC остаточной пористости.

Введение ZrC в керамическую матрицу из ZrB₂–SiC не оказало значительного влияния на величину модуля упругости композитов (рис. 4). Для композитов ZrB₂–SiC–ZrO₂ величина модуля упругости возрастала с увеличением объемного содержания оксида циркония. Так, для композита с 5% ZrO₂ $E \approx 387 \pm 5$ ГПа. Поскольку модуль упругости ZrO₂ меньше E ZrB₂ и E SiC, то очевидно, что основной причиной наблюдаемого увеличения модуля упругости композитов ZrB₂–SiC–ZrO₂ связано с уменьшением пористости [16–18].

В табл. 1 приведены данные по твердости H_V и трещиностойкости K_{Ic} исследуемых композитов. Согласно полученным данным, увеличение содержания карбида циркония в композитах ZrB₂–SiC–ZrC не оказало существенного влияния на их твердость. Так, например, H_V керамики ZrB₂–SiC составила 12.7 ± 0.2 ГПа, а твердость композита ZrB₂–SiC–20% ZrC – 13.5 ± 0.4 ГПа. В целом, твердость полученных композитов ZrB₂–SiC–ZrC ниже ожидаемых значений, что связано с наличием остаточной пористости.

Твердость композитов ZrB₂–SiC–ZrO₂ возрастала с увеличением содержания ZrO₂. Оксид циркония имеет наименьшую твердость в сравнении другими компонентами композитов – карбидом кремния и боридом циркония, поэтому причиной наблюдаемого увеличения твердости является уплотнение композитов.

Рассчитанная из суммарной длины трещин от отпечатка Виккерса трещиностойкость K_{Ic} полученной керамики ZrB₂–5% SiC составила 4.6 ± 0.3 МПа м^{1/2}, что сопоставимо с трещиностойко-

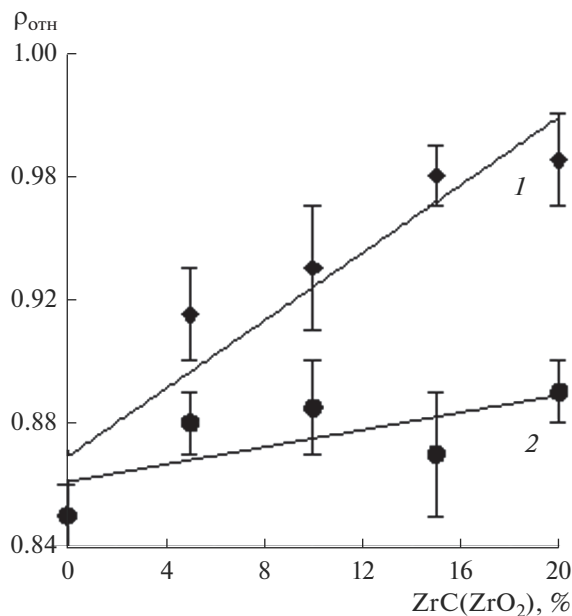


Рис. 2. Влияние добавки ZrO₂ и ZrC на относительную плотность композитов ZrB₂–SiC–ZrO₂ (1) и ZrB₂–SiC–ZrC (2).

стью композитов с большим содержанием карбида кремния ZrB₂–20% SiC ($K_{Ic} \approx 4\text{--}6$ МПа м^{1/2}) и больше K_{Ic} монолитной керамики ZrB₂ [19–21]. Основным механизмом увеличения трещиностойкости керамических композитов с дисперсными включениями является изменение траектории распространения трещин на межфазных границах [22, 23]. Можно предположить, что высокое значение K_{Ic} для керамики ZrB₂–5% SiC (с малым содержанием включений карбида кремния) обусловлено присутствием остаточной пористости – поры сдерживают распространение трещин.

Композиты ZrB₂–SiC–ZrC с разным содержанием ZrC весьма слабо отличались величиной K_{Ic} . Так, например, трещиностойкость композита с содержанием карбида циркония 5% составила 4.5 ± 0.3 МПа м^{1/2}, а композита с 20% карбида циркония – 4.7 ± 0.3 МПа м^{1/2}.

Таблица 1. Твердость H_V и трещиностойкость K_{Ic} композитов ZrB₂–SiC–ZrO₂ и ZrB₂–SiC–ZrC

Композит	H_V , ГПа	K_{Ic} , МПа м ^{1/2}	Композит	H_V , ГПа	K_{Ic} , МПа м ^{1/2}
ZrB ₂ –SiC	12.7 ± 0.2	4.6 ± 0.3	ZrB ₂ –SiC	12.7 ± 0.2	4.6 ± 0.3
ZrB ₂ –SiC–5% ZrO ₂	13.4 ± 0.3	3.1 ± 0.3	ZrB ₂ –SiC–5% ZrC	12.5 ± 0.2	4.5 ± 0.3
ZrB ₂ –SiC–10% ZrO ₂	14.2 ± 0.3	4.5 ± 0.4	ZrB ₂ –SiC–10% ZrC	12.8 ± 0.3	4.3 ± 0.3
ZrB ₂ –SiC–15% ZrO ₂	14 ± 0.4	5.8 ± 0.3	ZrB ₂ –SiC–15% ZrC	13 ± 0.4	4.1 ± 0.2
ZrB ₂ –SiC–20% ZrO ₂	14.3 ± 0.4	7.3 ± 0.4	ZrB ₂ –SiC–20% ZrC	13.5 ± 0.4	4.1 ± 0.3

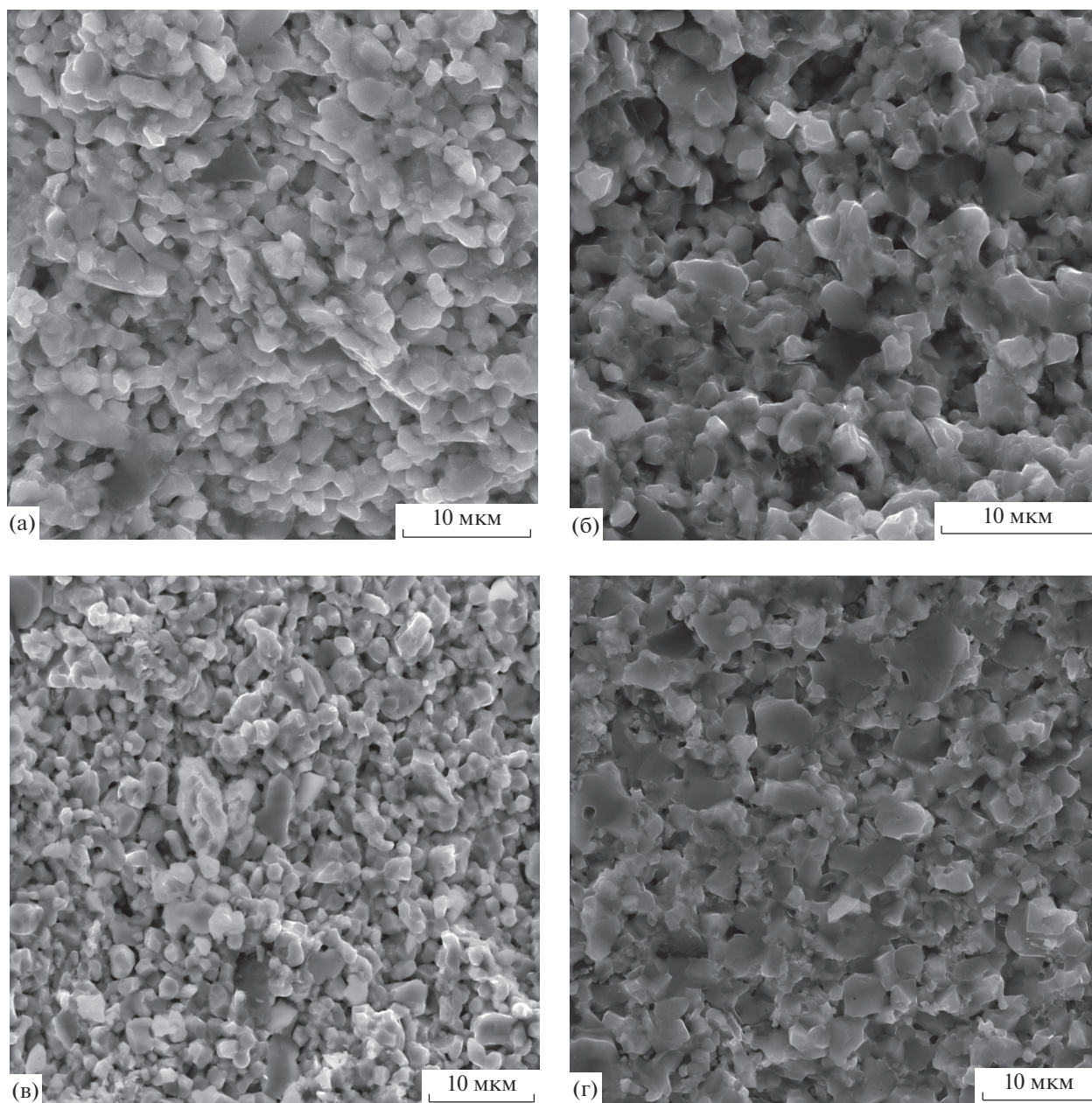


Рис. 3. Микроструктура композитов $ZrB_2-SiC-5\% ZrO_2$ (а), $ZrB_2-SiC-15\% ZrO_2$ (б), $ZrB_2-SiC-5\% ZrC$ (в), $ZrB_2-SiC-15\% ZrC$ (г).

Для композитов $ZrB_2-SiC-ZrO_2$ увеличение содержания оксида циркония привело к увеличению K_{Ic} , так, например, для композита с 20% ZrO_2 трещиностойкость составила $7.3 \pm 0.4 \text{ МПа м}^{1/2}$. При меньшей пористости эти композиты имели большую трещиностойкость. Для композитов с дисперсными включениями диоксида циркония в тетрагональной модификации, испытывающей мартенситное превращение под действием механической нагрузки, увеличение трещиностойкости помимо отклонения трещин на межфазных границах возможно еще и за счет диссипации

энергии трещин на тетрагонально-моноклинное превращение в частицах $t-ZrO_2$ [24–26].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что добавка ZrC в керамическом композите $ZrB_2-5\% SiC$, получаемом спеканием под давлением при температуре 1600°C , не привела к заметному увеличению плотности и не оказала значительного влияния на свойства. Добавка ZrO_2 , напротив, способствовала увеличению плотности керамических композитов на основе

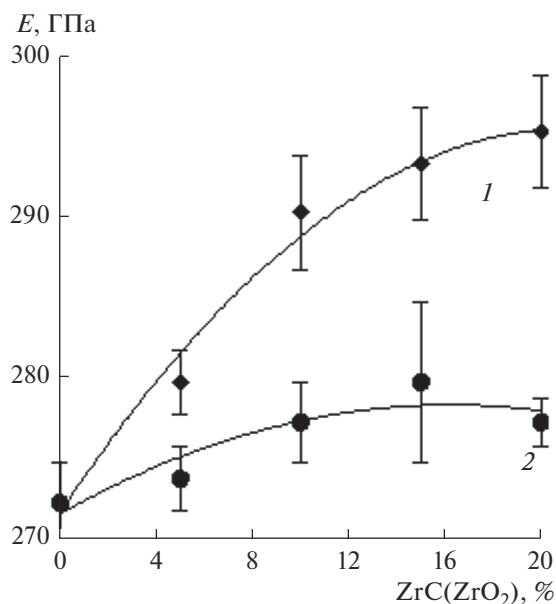


Рис. 4. Влияние добавки ZrO₂ и ZrC на E композитов ZrB₂-SiC-ZrO₂ (1) и ZrB₂-SiC-ZrC (2).

ZrB₂-5% SiC, возрастанию твердости и трещиностойкости. Так, например, K_{Ic} керамики ZrB₂-SiC составил 4.6 ± 0.3 МПа м^{1/2}, а для композита с 20% ZrO₂ – 7.3 ± 0.4 МПа м^{1/2}.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа проводилась в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований Государственных академий наук на 2013–2020 годы (программа III.23.2.3) и в рамках проекта ВИУ НОИЦ НМНТ – 223/2018.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rangaraj L. et al. Processing of Refractory Metal Borides, Carbides and Nitrides // Key Eng. Mater. 2009. V. 395. P. 69–88. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.395.69>
2. Monteverde F. Ultra-High Temperature HfB₂-SiC Ceramics Consolidated by Hot-Pressing and Spark Plasma Sintering // J. Alloys Compd. 2007. V. 428. № 1–2. P. 197–205. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.01.107>
3. Zimmermann J.W., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G., Monteverde F., Bellosi A. Fabrication and Properties of Reactively Hot Pressed ZrB₂-SiC Ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. № 7. P. 2729–2736. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.11.074>
4. Squire T.H., Marschall J. Material Property Requirements for Analysis and Design of UHTC Components in Hypersonic Applications // J. Eur. Ceram. Soc. 2010. V. 30. P. 2239–2251. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.026>
5. Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Chamberlain A.L., Zimmermann J.W., Fahrenholtz B. Processing and Characterization of ZrB₂ Based Ultra-High Temperature Monolithic and Fibrous Monolithic Ceramics // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. P. 5951–5957.
6. Melendez J.J., Dominguez-Rodriguez A., Monteverde F., Melandri C., Portu G. Characterisation and High Temperature Mechanical Properties of Zirconium Boride-Based Materials // J. Eur. Ceram. Soc. 2002. V. 22. P. 2543–2549. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00114-0](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00114-0)
7. Kalish D., Clougherty E.V., Kreder K. Strength, Fracture Mode and Thermal Stress Resistance of HfB₂ and ZrB₂ // J. Am. Ceram. Soc. 1969. V. 52. P. 30–36. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1969.tb12655.x>
8. Buyakov A.S., Kulkov S.N. Porous Ceramic Composite ZrO₂(MgO)-MgO for Osteoimplantology // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2017. V. 175. P. 012025. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/175/1/012025>
9. Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Talmy I.G., Zaykoski J.A. Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium // J. Am. Ceram. Soc. 2007. V. 90. P. 1347–1364. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01583.x>
10. Guo S.Q. Densification of ZrB₂-Based Composites and Their Mechanical and Physical Properties: A Review // J. Eur. Ceram. Soc. 2009. V. 29. P. 995–1011. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.11.008>
11. Zhang S.C., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G. Mechanical Properties of Sintered ZrB₂-SiC Ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. P. 893–901. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.11.013>
12. Guo W.M., Yang Z.G., Zhang G.J. Comparison of ZrB₂-SiC Ceramics with Yb₂O₃ Additive Prepared by Hot Pressing and Spark Plasma Sintering // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2011. V. 29. P. 452–455. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.02.001>
13. Zhou P., Hu P., Zhang X., Han W. Laminated ZrB₂-SiC Ceramic with Improved Strength and Toughness // Scr. Mater. 2011. V. 64. P. 276–279. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.10.005>
14. Evans A.G., Charles E.A. Fracture Toughness Determination by Indentation // J. Am. Ceram. Soc. 1976. V. 59. P. 371–372. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1976.tb10991.x>
15. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1976. 271 с.
16. Zhang G.-J., Deng Zh.-Y., Kondo N., Yang J.-F., Ohji T. Reactive Hot Pressing of ZrB₂-SiC Composites // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83. № 9. P. 2330–2332. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01558.x>
17. Zhu T., Li W., Zhang X., Hu P., Hong Ch., Weng L. Damage Tolerance and R-Curve Behavior of ZrB₂-ZrO₂ Composites // Mater. Sci. Eng., A. 2009. V. 516. P. 297–301. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.03.023>
18. Hussainova I., Voltšihhin N., Cura E., Hannula S.-P. Densification and Characterization of Spark Plasma Sintered ZrC-ZrO₂ Composites // Mater. Sci. Eng.,

- A. 2014. V. 597. P. 75–81.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.12.058>
19. *Zamora V., Ortiz A.L., Guiberteau F., Nygren M.* In Situ Formation of ZrB_2 - ZrO_2 Ultra-High-Temperature Ceramic Composites from High-Energy Ball-Milled ZrB_2 Powders // *J. Alloys Compd.* 2012. V. 518. P. 38–43.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.102>
20. *Li W., Zhang X., Hong Ch., Han W., Han J.* Preparation, Microstructure and Mechanical Properties of ZrB_2 - ZrO_2 ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. V. 29. P. 779–786.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.06.033>
21. *Zhang X., Li W., Hong C., Han W.* Microstructure and Mechanical Properties of ZrB_2 -Based Composites Reinforced and Toughened by Zirconia // *Int. J. Appl. Ceram. Tech.* 2008. V. 5. № 5. P. 499–504.
<https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2008.02199.x>
22. *Faber K.T., Evans A.G.* Crack Deflection Process-1, Theory // *Acta Metall.* 1983. V. 31. № 4. P. 565–76.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(83\)90046-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(83)90046-9)
23. *Faber K.T., Evans A.G.* Crack Deflection Process II, Experiment // *Acta Metall.* 1983. V. 31. № 4. P. 577–584.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(83\)90047-0](https://doi.org/10.1016/0001-6160(83)90047-0)
24. *Porter D.L., Evans A.G., Heuer A.H.* Transformation-Toughening in Partially-Stabilized Zirconia (PSZ) // *Acta Metall.* 1979. V. 27. № 10. P. 1649–1654.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(79\)90046-4](https://doi.org/10.1016/0001-6160(79)90046-4)
25. *Loganathan A., Gandhi A.S.* Effect of Phase Transformations on the Fracture Toughness of Yttria Stabilized Zirconia // *Mater. Sci. Eng., A.* 2012. V. 556. P. 927–935.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.07.095>
26. *Mamivand M., Zaeem A.M., Kadiri E.H.* Phase Field Modeling of Stress-Induced Tetragonal-to-Monoclinic Transformation in Zirconia and Its Effect on Transformation Toughening // *Acta Metall.* 2014. V. 64. P. 208–219.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.10.031>