

PACS numbers: 61.05.cp, 61.43.Gt, 81.05.Je, 81.20.Ev, 81.70.Fy, 82.33.Ln, 82.40.Ck

Особливості фазо- та структуроутворення при реакційному гарячому пресуванні композитів системи ZrB_2-SiC

С. В. Чорнобук, А. О. Гончаренко, О. Ю. Попов, В. А. Макара

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 60,
01033 Київ, Україна*

Досліджено закономірності фазо- й структуроутворення керамічних композитів системи ZrB_2-SiC , одержаних методом гарячого пресування порошків ZrC , Si , B_4C та ZrB_2 за температури у $1800^\circ C$ і тиску у 27 МПа протягом 5 хв. Вміст карбіду кремнію в синтезованих матеріалах сягає 50% об. Встановлено, що процес консолідації матеріалу визначається в основному фізико-хімічними перетвореннями, що відбуваються під час гарячого пресування між компонентами шихти. Ущільнення композитів відбувається у кілька етапів, що відповідають тим чи іншим реакціям з утворенням проміжної ($ZrSi_2$) та кінцевих (ZrB_2 та SiC) фаз.

Ключові слова: кераміка, диборид цирконію, реакційне гаряче пресування, кінетична крива.

The ZrB_2-SiC phase and structure formation during hot pressing of ZrC , Si , B_4C and ZrB_2 powder mixtures at $1800^\circ C$ and 27 MPa for 5 min is investigated. Content of SiC in sintered materials reaches 50% vol. As shown, the material consolidation process strongly determined by physicochemical transformations during the sintering. Composite shrinkage passes through several stages, which correspond to certain reactions with formation of intermediate ($ZrSi_2$) and final (ZrB_2 and SiC) phases.

Key words: ceramics, zirconium diboride, reaction sintering, kinetic curve.

Corresponding author: Andriy Oleksandrovykh Goncharenko
E-mail: andrilus@ukr.net

*Taras Shevchenko National University of Kyiv,
60 Volodymyrska Str., 01033 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: S. V. Chornobuk, A. O. Goncharenko, O. Yu. Popov, and V. A. Makara, Features of Formation of Phases and Structures During Reactive Hot Pressing Composites of the ZrB_2-SiC System, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 7: 983–993 (2017) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.39.07.0983.

Исследованы закономерности фазо- и структурообразования керамических композиционных материалов системы ZrB_2-SiC , полученных методом горячего прессования порошков ZrC , Si , B_4C и ZrB_2 при температуре $1800^\circ C$ и давлении 27 МПа в течение 5 мин. Содержание карбида кремния в синтезированных материалах достигает 50% об. Установлено, что процесс консолидации материала определяется в основном физико-химическими превращениями, происходящими во время горячего прессования между компонентами шихты. Уплотнение композитов происходит в несколько этапов, соответствующих тем или иным реакциям с образованием промежуточной ($ZrSi_2$) и конечных (ZrB_2 и SiC) фаз.

Ключевые слова: керамика, диборид циркония, реакционное горячее прессование, кинетическая кривая.

(Отримано 15 червня 2017 р.)

1. ВСТУП

Актуальність створення високотемпературних матеріалів та конструкцій на їх основі, здатних працювати в окиснюваному середовищі при високих ($\cong 2000^\circ C$) температурах, зумовлено розвитком авіакосмічного будівництва з використанням двигунів, що мають підвищені технічні й екологічні показники [1]. Перспективним напрямком для створення матеріалів даного класу є виготовлення композитів, в яких у якості матричного матеріалу використовується високотемпературна кераміка на основі диборидів, карбідів та нітридів таких елементів, як Hf, Zr, Ti, що, згідно з даними [2], мають найвищі значення температури топлення ($T_{\text{топ}}$), високий рівень термохімічних та термомеханічних властивостей [3].

В свою чергу, дибориди гафнію та цирконію в чистому вигляді поступаються за показником окиснювальної стійкості керамікам на їх основі з додаванням інших фаз. Так, додавання в систему карбід кремнію підвищує окиснювальну стійкість за рахунок утворення склоподібної плівки на основі SiO_2 , що здатна заліковувати пори та тріщини [4–6].

Тим не менш, у виготовленні компактних високотемпературних керамік з високими термомеханічними властивостями є низка труднощів. Синтеза матеріалів на основі диборидів гафнію (HfB_2) та цирконію (ZrB_2) класичними методами порошкової металургії вимагає значних затрат енергоресурсів. Так, в роботі [7] щільний (98,2%) композиційний матеріал системи ZrB_2-SiC було одержано шляхом гарячого пресування за температури $2000^\circ C$ у вакуумі та прикладеного тиску 30 МПа з часом витримки при максимальній температурі $t = 60$ хв. Попередньо порошки молили протягом 8 годин. Zhang та Kurokawa [8] одержали зразки ZrB_2-SiC (0, 5, 10, 20% ваг.) шляхом спікання за температури 2523 К впродовж часу

витримки у 3 години в атмосфері аргону. Густина одержаних зразків складала 96–99%.

В роботі [9] для зниження температури синтези систем ZrB_2 -SiC та ZrB_2 -SiC-HfB₂ до 1820°C та 1940°C відповідно використано домішку MoSi₂. В результаті за нижчих температур вдалося досягнути значень ущільнення 98–99%. Проте, використання легкотопкої домішки при спіканні негативно відбивається на рівні термомеханічних характеристик готового композиту.

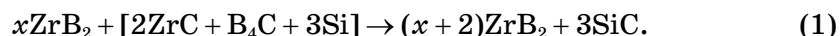
До новітніх метод одержання щільних керамічних матеріалів на основі ZrB_2 , що уможливають значно скоротити час витримки матеріалів за максимальної температури, відносять методу SPS (spark plasma sintering), описану у роботах [10–13]. Проте існують значні технологічні проблеми щодо впровадження SPS-методи в промисловому масштабі, пов'язані з обмеженням максимального розміру зразка.

Автори [14, 15] запропонували реакційне гаряче пресування як метод одержання композиційних матеріалів на основі диборидів металів (Hf, Ti та ін.). Тепловий ефект екзотермічних реакцій, що супроводжують спікання, уможливорює значно скоротити час ізотермічної витримки (до 8 хв.) за температури синтези у 2150°C та тиску у 30 МПа.

Метою даної роботи є застосування методи реакційного гарячого пресування для одержання керамічного матеріалу на основі системи ZrB_2 -SiC та дослідження структурних і фазових перетворень в процесі синтезу композиту.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

В роботі було використано порошки дибориду цирконію ZrB_2 з середнім розміром $d = 5$ –10 мкм, карбиду бору B_4C ($d \cong 2$ мкм), карбиду цирконію ZrC ($d = 5$ –10 мкм) а також кремнію ($d \cong 5$ мкм), змішаних в кульовому млині протягом 10 хв. Склад шихти, наведений в табл. 1, готувався відповідно до рівняння реакції:



Крім того, було виготовлено безреакційний зразок (ZBSC_0) для встановлення впливу фізико-хімічних перетворень на структуру та характеристики одержаних композитів.

Після змішування порошки поміщали в графітову прес-форму та пресували за температури у 1800°C під тиском у 30 МПа протягом 10 хв. без захисної атмосфери. Після пресування поверхні сформованих композитів піддавалися завершальному механічному обробленню: спочатку за допомогою шліфувальних кругів було знято верхневий шар товщиною $\cong 1$ мм. Потім поверхня зразків полірува-

лася з використанням алмазних суспензій із дисперсністю 9, 3 та 1 мкм.

Густина зразків визначено за Архімедовою метою. За методикою [16] визначено інтегральну поруватість. Металографічну аналізу компактних зразків проводили на металографічному мікроскопі Axio Observer A1m (Carl Zeiss) зі збільшенням $\times 500$ та $\times 1000$.

Дослідження структури та морфології порошків та шліфів проводилося за допомогою сканувальної електронної мікроскопії (Carl Zeiss, Germany and EDAX, USA).

Фазовий склад кераміки до та після спікання визначали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 (випромінення CuK_α).

Температура в процесі реакційного гарячого пресування фіксувалася за допомогою пірометра.

Регресійний аналіз [17] рівнянь кінетики [18–21] показав, що процес ущільнення досить точно описується рівнянням Аврамі–Єрофєєва для кінетики топомемічних реакцій, якщо розглядати усадку як реакцію зникнення пористості:

$$F = 1 - e^{-kt^n}, \quad (2)$$

де F — ступінь перетворення, $F = (l_0 - l_t)/(l_0 - l_d)$, l_0 , l_t , l_d — початкова, поточна та кінцева висоти зразка відповідно, t — тривалість процесу ущільнення, k — константа швидкості усадки, n — константа тривалості усадки.

Одразу кілька механізмів ведуть до скорочення поруватості впродовж спікання. Серед них міжзеренна дифузія, міжзеренне проковзування, пластичні та в'язкі течії та ін.

Кінетичні параметри, що визначаються з логарифмічної форми рівняння (2), уможливають встановити переважний механізм масоперенесення на кожній стадії усадки.

ТАБЛИЦЯ 1. Вихідний склад порошкової суміші.

TABLE 1. The initial composition of the powder mixture.

Номер зразка в серії	X	Склад шихти, % мас.			
		ZrB ₂	ZrC	B ₄ C	Si
ZBSC_0	0	100	0	0	0
ZBSC_10	16,23	84,11	9,48	2,54	3,87
ZBSC_20	6,1	66,55	19,96	5,34	8,15
ZBSC_30	2,726	47,07	31,59	8,45	12,89
ZBSC_40	1,038	25,29	44,58	11,93	18,19
ZBSC_50	0	0,00	59,68	15,97	24,35

3. РЕЗУЛЬТАТИ

Рентгенівська фазова аналіза виготовлених зразків (рис. 1) показує, що під час гарячого пресування порошкових сумішей відбувається реакція із утворенням дибориду цирконію та карбіду кремнію згідно з рівнянням (1). Слідів інших фаз не виявлено.

Теоретичну густину одержаних зразків, наведену у табл. 2, було розраховано за правилом сумішей, виходячи зі складу, розрахованого згідно з реакцією (1). Значення відносної густини зразків, вимірної за Архімедовою метою, складають 94,4% для безреакційного зразка (ZBSC_0) та сягають значення 100% при вмісті реакційної суміші у складі шихти порядку 50% (ZBSC_30–ZBSC_50).

Аналіза кінетики ущільнення зразків (див. табл. 2 та рис. 2) вказує на те, що перебіг фізико-хімічних перетворень під час гарячого пресування пришвидшує ущільнення шихти, уможливаючи досягти теоретичної густини, коли вміст реакційної суміші перевищує 30%. Формування кінцевих фаз композиту в процесі спікання позначається також на кінетиці ущільнення зразків. Так, з рис. 2 можна бачити, що підвищення частки реакційної суміші у вихідній порошковій суміші не тільки пришвидшує усадку шихти, але й

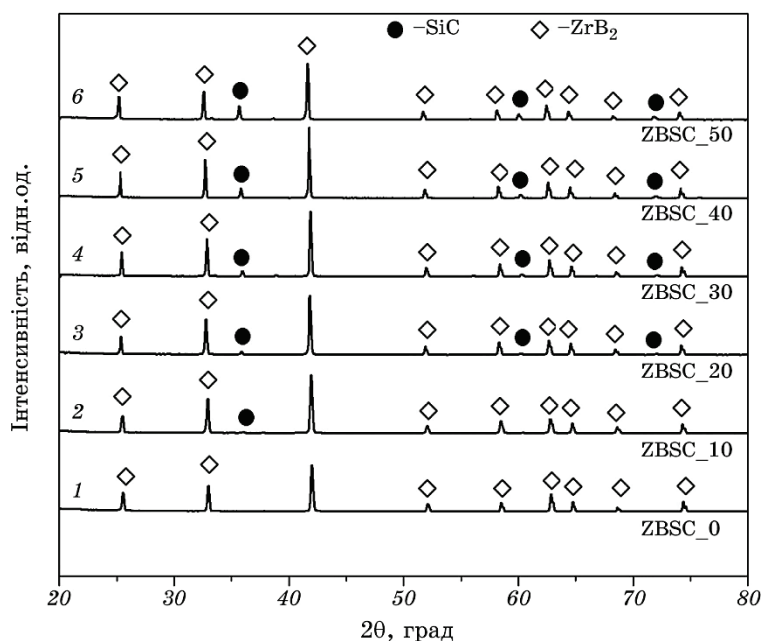


Рис. 1. Рентгенограми керамічних композитів серії ZBSC_0–ZBSC_50.

Fig. 1. XRD patterns of the as-prepared ZBSC_0–ZBSC_50 ceramic composites' series.

ТАБЛИЦЯ 2. Склад та густина серії зразків ZBSC_0–ZBSC_50.

TABLE 2. The composition and density of ZBSC_0–ZBSC_50 samples' series.

Номер зразка	$\rho_{\text{теор.}}$, г/см ³	$\rho_{\text{екс.}}$, г/см ³	Вміст реакційної суміші, % мас.	Склад зразків за даними РФА, % мас.		Вміст SiC за даними РФА, % об.
				ZrB ₂	SiC	
ZBSC_0	6,10	5,76	0	100	0	0
ZBSC_10	5,81	5,65	15,9	94,48	5,52	10,1
ZBSC_20	5,52	5,47	34,05	88,37	11,63	20,34
ZBSC_30	5,23	5,23	52,87	81,6	18,4	29,95
ZBSC_40	4,94	4,94	74,71	74,03	25,97	39,98
ZBSC_50	4,65	4,65	100	65,23	34,77	50,07

змінює характер кінетичних кривих, спричинюючи виникнення додаткової стадії ущільнення при температурі 1050–1075°C, яка стає найбільш помітною при наближенні складу зразку до стехіометричного (ZBSC_50).

Типову структуру керамік представлено на рис. 3, 4.

Структура композитів істотно змінюється, залежно від складу зразків.

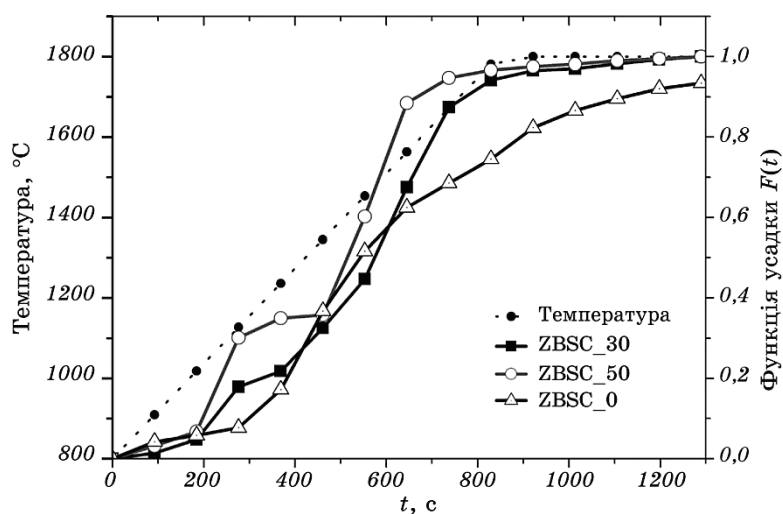


Рис. 2. Температурний режим спікання та часова залежність функції усадки зразків $F(t)$ в процесі реакційної синтези керамік ZrB₂–SiC.

Fig. 2. Variation of the shrinkage function and temperature with the time during reaction hot pressing of ceramic composites ZrB₂–SiC.

Так, зі зростанням вмісту SiC в складі зразка (табл. 2) відбуваються: перехід структури від матричного типу (рис. 3, *a, б*), де в ролі матриці виступає світла фаза дибориду цирконію ZrB_2 , до каркасного (рис. 3, *д, e*); подрібнення структури (зменшення середнього

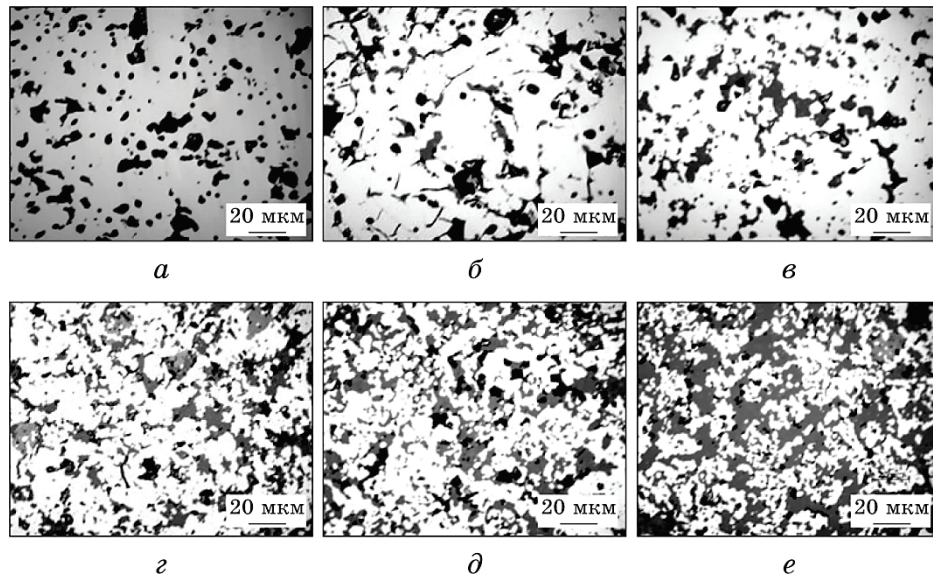


Рис. 3. Оптична мікроскопія шліфів виготовлених матеріалів: ZBSC_0 (*a*), ZBSC_10 (*б*), ZBSC_20 (*в*), ZBSC_30 (*г*), ZBSC_40 (*д*), ZBSC_50 (*e*).

Fig. 3. Comparison of the morphologies of the polished surfaces of the different ZrB_2-SiC ceramic samples: ZBSC_0 (*a*), ZBSC_10 (*б*), ZBSC_20 (*в*), ZBSC_30 (*г*), ZBSC_40 (*д*), ZBSC_50 (*e*).

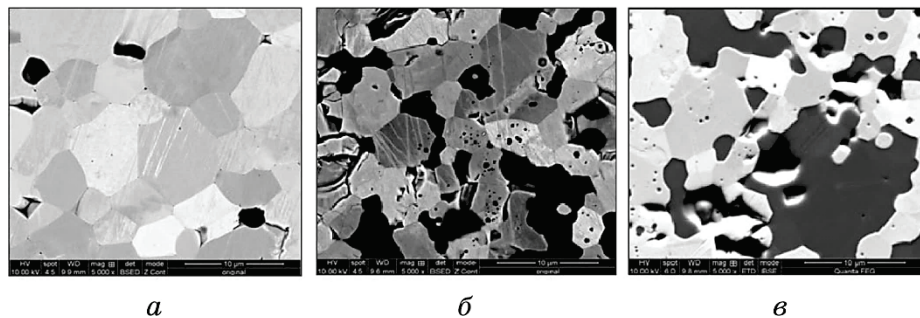


Рис. 4. SEM-зображення полірованої поверхні композитів: ZBSC_0 (*a*), ZBSC_30 (*б*), ZBSC_50 (*в*).

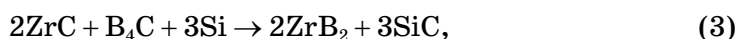
Fig. 4. SEM micrographs of the ZrB_2-SiC composites (polished sections): ZBSC_0 (*a*), ZBSC_30 (*б*), ZBSC_50 (*в*).

розміру зерна з 8–10 мкм для безреакційного зразка до 2–3 мкм для зразка ZBSC_50).

4. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Як показано в [22], кінетичну криву усадки порошкового матеріалу можна розділити на стадії, відповідно до переважного механізму масоперенесення. Перша стадія, під час якої відбувається формування міжзеренної шийки та досягаються значення усадки 3–5%, триває від 3 до 5 хв. Значення постійної n з формули (2) для цього етапу ($T < 1000^\circ\text{C}$) складає від 0,1 (ZBSC_0) до 0,21 (ZBSC_50), що не відповідає механізму дифузії в ґратниці ($n = 1/3$) або механізму міжзеренної дифузії ($n = 1/2$) [23, 24], таким чином, можна припустити [17], що усадка відбувається внаслідок перегрупування та проковзування зерен на рівні точок контакту, а також пластичної деформації найбільш легкотопких зерен кремнію.

При температурі вищій за 1000°C на межі розділу карбідів бору та цирконію починається формування дибориду цирконію разом із виділенням вуглецю, який зв'язується кремнієм, утворюючи SiC (табл. 3, рис. 5, б). Даний процес супроводжується істотним пришвидшенням ущільнення реакційної суміші (див. рис. 2, 5, а), яке може бути пов'язане як із подальшим проковзуванням зерен, спричиненим зерномежевими фазовими перетвореннями



так і з пришвидшенням дифузійних процесів на межі поділу ZrC та

ТАБЛИЦЯ 3. Фазовий склад проміжних зразків та значення стандартної ентальпії утворення відповідних фаз.

TABLE 3. Phase composition of intermediate samples and standard value of the enthalpy of formation of corresponding phases.

№ зразка	Температура одержання, °C	Склад зразків, % мас.					
		B ₄ C	ZrC	Si	ZrB ₂	SiC	ZrSi ₂
1	0	14	61	25	0	0	0
2	1100	0	30,2	10,8	40,2	18,9	0
3	1200	0	14,8	3,9	50,00	21,5	9,8
4	1500	0	4,9	0	59,3	34,8	0
5	1800	0	0	0	64,7	35,3	0
–ΔH, кДж/моль		63	196	0	322	69	151

B_4C за рахунок реакційного тепловиділення (ентальпія реакції (3), згідно з даними табл. 3, становить $\Delta H = -396$ кДж/моль).

Нарощування шару тяжкотопких продуктів реакції (ZrB_2 та SiC) між зернами вихідних фаз приводить до припинення взаємодії між карбідами та сповільнення ущільнення (див. рис. 5, а). Нагрівання порошкової суміші до температури $1300^\circ C$ спричинює формування

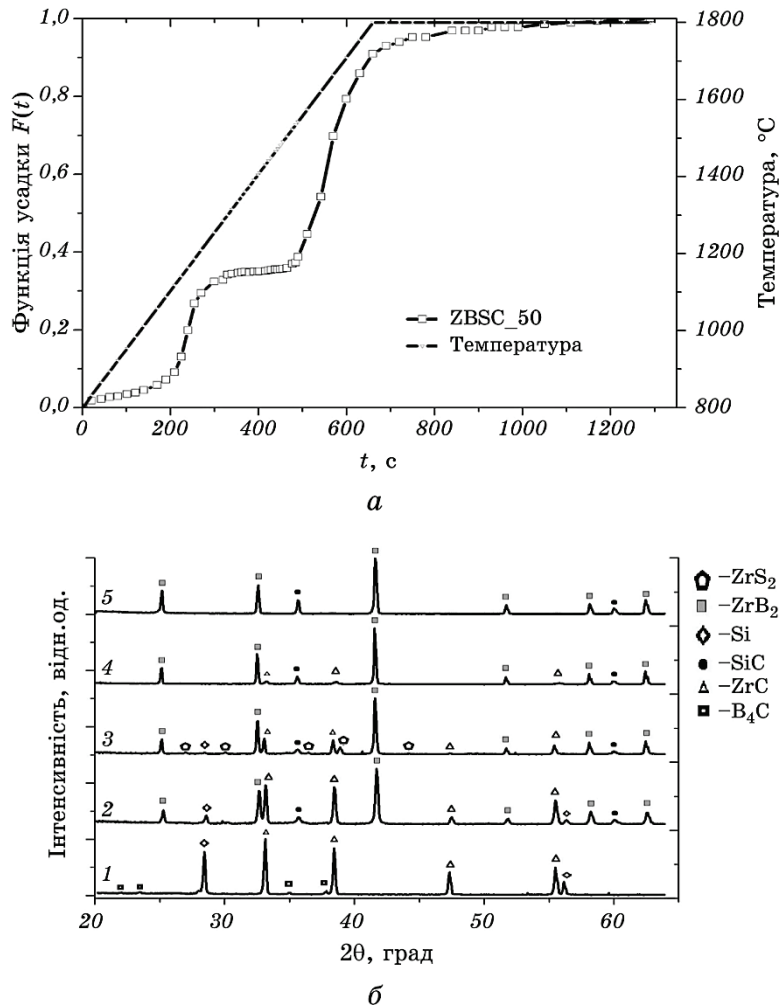
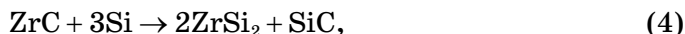


Рис. 5. Зв'язок між стадіями ущільнення та фазовим складом виготовлених матеріалів: температурний режим одержання проміжних зразків (а), рентгенофазова аналіза серії ZBSC_50_1-5 (б).

Fig. 5. XRD patterns of ZBSC_50 ceramics composites at the different sintering stages: variation of the shrinkage function and temperature with the time during synthesis (a), ZBSC_50_1-5 series XRD analysis (b).

проміжної фази $ZrSi_2$ (рис. 5, б, табл. 3), згідно з реакцією



що відбувається внаслідок дифузійного накопичення Si в малих об'ємах ZrC. Порівняно низький тепловий ефект реакції (4) ($\Delta H = -24$ кДж/моль) пояснює відсутність впливу відповідних перетворень на кінетику ущільнення матеріалу (див. рис. 5).

Подальше нагрівання стехіометричної суміші порошоків до температури вище 1400°C спричинює різке пришвидшення ущільнення шихти ($F = 0,5-0,6$), що відбувається разом із майже повним завершенням реакції (3) (табл. 3). Як показано авторами [25], таке пришвидшення взаємодії за участі карбіду бору пов'язане із його розпадом за високих температур та перенесенням бору до інших реагентів через газову фазу. Додатковим чинником пришвидшення усадки матеріалу має бути виникнення в системі рідкої фази внаслідок топлення $ZrSi_2$ за температур близько 1500°C .

На завершальній стадії процес ущільнення сповільнюється ($F < 0,3$), що пов'язано із істотним зниженням поруватості та вичерпанням реакційно-стимульованих механізмів масоперенесення.

5. ВИСНОВКИ

1. Гаряче пресування суміші порошоків $ZrB_2-ZrC-Si-B_4C$ за температур 1800°C та тиску 30 МПа протягом 10 хв. уможливило одержати керамічні матеріали системи ZrB_2-SiC із вмістом карбіду кремнію від 10 до 50% об.

2. Перебіг екзотермічних перетворень під час синтезу матеріалів істотно інтенсифікує ущільнення шихти за рахунок: значного тепловиділення на межі поділу карбідів бору та цирконію, утворення проміжної легкотопкої фази $ZrSi_2$, підвищення рухливості зерен за рахунок формування нових фаз в місцях їхнього контакту. Це дозволяє одержати безпоруваті композиційні матеріали у випадку, коли об'ємний вміст реакційної суміші перевищує 50%.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. E. N. Kablov, *Aviatsionnye Materialy i Tekhnologii*, Iss. June: 7 (2012), VIAM/2012-206065 (in Russian).
2. O. Yu. Sorokin, D. V. Grashchenkov, S. S. Solntsev, and S. A. Evdokimov, *Trudy VIAM*, No. 6: 14 (2014) (in Russian).
3. A. L. Chamberlain, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, and D. T. Ellerby, *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, No. 6: 1170 (2004).
4. W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, I. G. Talmy, and J. A. Zaykoski, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, No. 5: 1347 (2007).

5. P. Hu, K. Gui, Y. Yang, Sh. Dong, and X. Zhang, *Materials*, **6**, No. 5: 1730 (2013).
6. A. Bongiorno, C. J. Först, and R. K. Kalia, *MRS Bulletin*, **31**: 410 (2006).
7. J. Han, P. Hu, X. Zhang, S. Meng, and W. Han, *Composites Science and Technology*, **68**: 799 (2008).
8. L. Zhang and K. Kurokawa, *Oxidation of Metals*, **85**, Nos. 3–4: 311 (2016).
9. F. Monteverde, A. Bellosi, and L. Scatteia, *Materials Science and Engineering*, **485**, Iss. 1–2: 415 (2008).
10. M. Nygren and Z. Shen, *Silic. Ind.*, **69**: 211 (2004).
11. D. Sciti, L. Silvestroni, and A. Bellosi, *J. Mater. Res.*, **21**, Iss. 6: 1460 (2006).
12. A. Bellosi, F. Monteverde, and D. Sciti, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **3**, Iss. 1: 32 (2006).
13. V. Medri, F. Monteverde, A. Balbo, and A. Bellosi, *Adv. Eng. Mater.*, **7**, Iss. 3: 159 (2005).
14. S. V. Chornobuk, A. Yu. Popov, and V. A. Makara. *J. Superhard Materials*, No. 2: 22 (2009) (in Russian).
15. Y. F. Kazo, S. V. Chernobuk, and P. P. Kogutyuk, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **10**, No. 1: 27 (2012) (in Russian).
16. A. I. Slutsker, A. B. Sinani, V. I. Betekhtin, A. G. Kadomtsev, and S. S. Ordan'yan, *Zhurnal Tekhnicheskoy Fiziki*, **78**, Iss. 12: 59 (2008) (in Russian).
17. V. V. Yvzhenko, O. N. Kaydash, H. F. Sarnavskaya, and V. A. Popov, *Vernadsky National Library of Ukraine (Electronic Data)* (Kyiv: Vernadsky National Library: 2013–2015), Access: www.nbu.gov.ua (Date of Appeal 03/30/2015) (in Russian).
18. Yu. D. Tret'yakov, *Tverdofaznye Reaktsii* [Solid State Reactions] (Moscow: Khimiya: 1978) (in Russian).
19. K. Hauffe, *Reaktsii v Tverdykh Telakh i na Ikh Poverkhnosti* [Reactions in Solids and on Their Surface] (Moscow: Izd-vo Inostrannoy Literatury: 1962), vol. 2 (Russian translation).
20. N. B. Hannay, *Khimiya Tverdogo Tela* [Solid-State Chemistry] (Moscow: Mir: 1971) (Russian translation).
21. B. Delmon, *Kinetika Geterogennykh Reaktsiy* [Kinetics of Heterogeneous Reactions] (Moscow: Mir: 1972) (Russian translation).
22. T. V. Sviridova, *Khimiya Tverdogo Tela: Topograficheskaya Kinetika* [Solid State Chemistry: Topographic Kinetics] (Minsk: BNU: 2011) (in Russian).
23. B.-N. Kim, T. S. Suzuki, K. Morita, H. Yoshida, Y. Sakka, and H. Matsubara, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **36**: 1269 (2016).
24. M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering* (New York: Taylor and Francis: 2003).
25. O. U. Popov, S. V. Chornobuk, and V. I. Vishniakov, *International J. Refractory Metals and Hard Materials*, **64**: 106 (2017).