

УДК 666.3-492.2

КИНЕТИКА САМОЗАЛЕЧИВАНИЯ ДВОЙНЫХ КОМПОЗИТОВ ZrB_2-TaB_2-SiC В.В. Шмаков, М.Р. Сухова, А.С. Буяков

Научный руководитель: профессор, д.т.н. С.П. Буякова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: vvs82@tpu.ru

SELF-HEALING KINETICS OF ZrB_2-TaB_2-SiC DOUBLE COMPOSITESV.V. Shmakov, M.R. Sukhova, A.S. Buyakov

Scientific Supervisor: Prof. S.P. Buyakova

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: vvs82@tpu.ru

Abstract. The work is devoted to the study of the self-healing kinetics of ceramic materials of the ZrB_2-TaB_2-SiC system, which has a dual composite structure, of the "composite in composite" type, where the matrix is represented by ZrB_2-SiC , and the inclusions by TaB_2-SiC . The studied ceramics were obtained by hot pressing with different ratios of the matrix and inclusions from 90/10 to 50/50. Sample with a homogeneous distribution of components served as a control. Surface defects were formed mechanically using blades and diamond pastes. The kinetics of self-healing was studied by heating in air at a temperature range from 1000 to 1500 °C. It is shown that all samples show a stable tendency to self-healing due to the decomposition of ionic-covalent compounds and the filling of defects with oxides with a large specific volume. X-ray phase analysis indicates the formation of borosilicate glass and zirconium oxide on the surface. A double composite with an 80/20 matrix-to-inclusion ratio showed the highest self-healing rate at 1400°C.

Введение. Керамики и композиты на основе боридов металлов IV и V групп периодической системы химических элементов характеризуются высокой прочностью, твердостью и температурой плавления, превышающей 2500 °C, что делает перспективным их применение в качестве термобарьерных материалов. Тем не менее, обстоятельством, существенно ограничивающим использование керамических материалов в ответственных применениях, является их хрупкий характер деформации и низкая устойчивость к образованию повреждений в условиях ударных и динамических нагрузок, в том числе термических [1].

Исследователи предлагают различные подходы к увеличению стойкости керамических материалов к образованию эксплуатационных дефектов, среди которых введение армирующих частиц, наноструктур и др. Тем не менее, зачастую увеличение ударной вязкости является компромиссным по отношению к прочности [2]. Современным подходом к увеличению эксплуатационных характеристик функциональных керамик является приложение принципов структурного дизайна и создания «умных материалов». Рядом исследователей было показано, что формирование структуры, типа «композит в композите», где матрица и включения одновременно являются композиционными материалами, позволяет добиться существенного прироста ударной вязкости за счет диссипации энергии распространяющихся трещин на гетеромодульных межфазных интерфейсах [3, 4]. Так, исследование

механических параметров металлокерамических двойных композитов показало не только увеличение трещиностойкости материала, но и отсутствие деградации прочностных характеристик [5].

Одной из характеристик, определяющих умные материалы, является адекватный отклик на внешние воздействия. Актуальной задачей материаловедения в области керамических материалов, подразумевающих высокотемпературное применение, в том числе в условиях кислородсодержащих сред, является создание структурно-фазовых условий, обеспечивающих проявление способности к самозалечиванию эксплуатационных дефектов. Проявление такого механизма возможно вследствие образования оксидов, заполняющих поверхностные повреждения [6, 7].

Настоящее исследование посвящено изучению эксплуатационных характеристик высокотемпературных керамических композиционных материалов на основе ZrB_2 - TaB_2 - SiC , обладающих взаимонепрерывной структурой, типа «композит в композите»: кинетики самозалечивания поверхностных дефектов за счет распада ковалентных соединений и образования оксидов на их основе с большим удельным объемом при отжиге в воздушной среде.

Материалы и методы. В работе были исследованы образцы керамических композитов на основе ZrB_2 , SiC и TaB_2 . Для изготовления образцов порошки ZrB_2 , SiC и TaB_2 были подвергнуты высокоэнергетической механической активации в планетарном смесителе типа АГО-2 в течение 3 мин при частоте вращения барабанов 1820 об/мин. Матрица исследуемых керамик была представлена ZrB_2 и SiC , в качестве включений выступали композиционные гранулы на основе TaB_2 и SiC . Дисперсные гранулы сферической формы получали методом лиофильной сушки. В качестве контрольного образца исследован композит аналогичного фазового состава с гомогенным распределением компонентов в объеме материала.

Исследуемые керамики были получены методом горячего прессования в среде аргона при температуре 1800°C, с выдержкой в течение 20 минут. Процесс самозалечивания в керамиках основан на механизме распада ионно-ковалентных соединений и формирования их оксидов с большим удельным объемом в поверхностном слое [7]. Дефектная структура керамических образцов получена путем формирования пропилов глубиной 150-250 мкм. Процесс самозалечивания дефектов изучался путем нагрева образцов в воздушной печи до температур 1000, 1200, 1400 и 1500 °C со скоростью нагрева 200 °C/час без изотермической выдержки с охлаждением с печью с последующим исследованием микроструктуры с помощью растровой электронной микроскопии.

Результаты и обсуждение. На рисунке 1 показана зависимость изменения массы образца (а), и изменения глубины пропила (б) от температуры отжига. Видно, что наибольший прирост массы соответствует образцу двойного композита с соотношением матрицы и включений 90/10 и 80/20. Наиболее интенсивное уменьшение глубины пропила быстрее демонстрирует образец с соотношением матрицы и включений 80/20, завершающееся при температуре 1400 °C.



Рис. 1. – Процесс самозалечивания дефекта образцов: а – зависимость изменения массы от температуры отжига; б – зависимость изменения глубины пропила от температуры отжига

Рентгенофазовый анализ после самозалечивания показывает, что на поверхности керамик образуется слой, состоящий из боросиликатного стекла ($B_2O_3-SiO_2$) и оксида циркония. Под действием силы поверхностного натяжения оксиды, образованные при взаимодействии с кислородом при повышенных температурах, заполняют дефект, тем самым, способствуют самозалечиванию образца.

Закключение. Показано, что при отжиге в воздушной среде при температуре 1500 °C происходит заполнение дефектов оксидами компонентов композита, в частности боросиликатным стеклом $B_2O_3-SiO_2$. При данной температуре во всех образцах, кроме двойного композита с соотношением матрицы и включений 50/50, произошел процесс самозалечивания. Наибольший прирост массы соответствует образцу двойного композита 90/10 и 80/20, 1,89 % и 1,81 % соответственно. Для образца двойного композита с соотношением матрицы и включений 80/20, дефект полностью залечен уже при температуре 1400 °C.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0009.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Binner J., Porter M., Baker B., Zou J., Venkatachalam V., Diaz V. R., D'Angio A., Ramanujam P., Zhang T., Murthy T. Selection, processing, properties and applications of ultra-high temperature ceramic matrix composites, UHTCMCs—a review // International Materials Reviews. – 2020. – V. 65. – №. 7. – P. 389-444.
2. Launey M. E., Ritchie R. O. On the fracture toughness of advanced materials // Advanced Materials. – 2009. – V. 21. – №. 20. – P. 2103-2110.
3. Monteverde F., Melandri C., Failla S., Grohsmeyer R.J., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G. Escape from the strength-to-toughness paradox: Bulk ceramics through dual composite architectures // Journal of the European Ceramic Society. – 2018. – V. 38. – №. 8. – P. 2961-2970.
4. Abdulmenova E.V., Kulkov S.N. The studies of the effect of mechanical activation of WC-based powder on its properties // AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2020. – V. 2310. – №. 1. – P. 020003.
5. Harmer M.P., Chan H.M., Miller G.A. Unique opportunities for microstructural engineering with duplex and laminar ceramic composites // Journal of the American Ceramic Society. – 1992. – V. 75. – №. 7. – P. 1715-1728.
6. Burlachenko A.G., Mirovoy Yu.A., Dedova E.S., Buyakova S.P. Self-healing in high temperature ZrB_2-SiC ceramics // AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2019. – V. 2167. – №. 1. – P. 020042.
7. Dedova E.S., Burlachenko A.G., Mirovoy Y.A., Buyakov A.S., Buyakova S.P. Oxidation behavior of $ZrB_2-ZrC-SiC-ZrO_2$ ceramics // AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2020. – V. 2310. – №. 1. – P. 020071.