

Шэнь Юань (Китай), Ван Дакунь (Китай)

Томский политехнический университет, г. Томск

Научный руководитель: Дедова Елена Сергеевна,  
канд. техн. наук, доцент

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МУНТ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ**

### **Абстракция**

Исследованы структура и механические характеристики керамических твердых растворов (Hf,Zr,Ti,Nb)C и (Hf,Zr,Ti,Nb)C-МУНТ, полученных спеканием под давлением при температуре 2000 °С. Рентгенофазовый анализ показал, что в процессе спекания формировался однофазный твердый раствор (Hf,Zr,Ti,Nb)C с ГЦК решеткой. Установлено, что введение МУНТ в керамику и повышение изотермической выдержки в процессе спекания привело к незначительному повышению механических свойств и вязкости разрушения.

### **Введение**

Керамические многокомпонентные твердые растворы, стабилизированные конфигурационной энтропией, привлекают большое внимание со стороны исследователей вследствие своих превосходных физико-механических свойств, что делает такие материалы привлекательными для различных областей промышленности [1-2]. Однако керамика характеризуется высокой хрупкостью, что уменьшает ее срок эксплуатации. На сегодняшний день для повышения вязкости разрушения керамики используют различные подходы, основанные, в том числе, на фазовых превращениях, формировании пористой структуры, введении вторичной фазы, отличной модулем упругости от матрицы [3]. Известны работы, где в качестве упрочняющей фазы использовали углеродные нанотрубки, однако не всегда это приводило к повышению механических свойств, но положительно сказывалось на вязкости разрушения [4]. В работе Siegel R W и др. [5] показано, что добавление 10 об. % МУНТ в нанокompозиты на основе глинозема привело к повышению вязкости разрушения с 3,4 до 4,2 МПа м<sup>1/2</sup>. Повышения трещиностойкости керамики при ее армировании МУНТ увеличивается за счет эффекта мостикования, когда нанотрубка перекрывает трещину, стягивая последнюю.

Цель данной работы заключалась в исследовании влияния МУНТ на структуру и механические свойства многокомпонентной (Hf,Zr,Ti,Nb).

Методы и материалы эксперимента

В качестве исходных компонентов использовались коммерческие порошки TiC, ZrC, NbC и HfC. Средний размер частиц в порошках составлял  $\langle d \rangle(\text{HfC})=0.3$  мкм,  $\langle d \rangle(\text{NbC})=0.8$  мкм,  $\langle d \rangle(\text{ZrC})=2$  мкм и  $\langle d \rangle(\text{TiC})=8.4$  мкм. Порошки карбидов металлов в эквимолярном соотношении смешивались в планетарной мельнице в среде аргона. В полученную порошковую смесь вводили 5 об. % МУНТ. Керамики и композиты были получены спеканием при температуре 2000 °С под давлением 50 МПа с изотермической выдержкой в течение 10 минут при скорости нагрева 125 °С/мин. Полученные образцы имели форму дисков  $\varnothing=15\pm 0.08$  мм,  $h=3\pm 0.5$  мм. Плотность ( $\rho$ ) керамических образцов определена методом гидростатического взвешивания образцов. Фазовый состав был проанализирован по рентгеновской дифракции в Cu-K $\alpha$  излучении. Микроструктура исследована посредством растровой электронной микроскопии. Твёрдость полученных образцов была измерена индентированием пирамиды Берковича с нагрузкой 50 г в течение 10 секунд на приборе NanoIndenter G 200 ( $H$ ) после предварительного полирования. Модуль Юнга ( $E$ ) определен по диаграмме внедрения пирамиды Берковича в соответствии со стандартом ISO 14577-1:2002. Вязкость разрушения определялась методом V-образного надреза (SEVNB) в соответствии со стандартом ISO 23146:2008.

#### Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 приведены рентгенограммы керамик (Hf,Zr,Ti,Nb)C и (Hf,Zr,Ti,Nb)C – 5 об.% МУНТ. Видно, что введение МУНТ не оказало влияние на фазовый состав полученных материалов. Спеченные керамики имели ГЦК структуру. Параметр элементарной ячейки твердого раствора (Hf,Zr,Ti,Nb)C составил 4.530 Å, а для композита (Hf,Zr,Ti,Nb)C–МУНТ был равен 4.534 Å. Кроме этого, на рентгенограммах регистрировались пики оксикарбидных фаз (ZrC $_x$ O $_y$ ) на малых углах дифракции, что может быть связано с состоянием исходных карбидов или окислением некоторых видов сырья в процессе обработки [6-9]

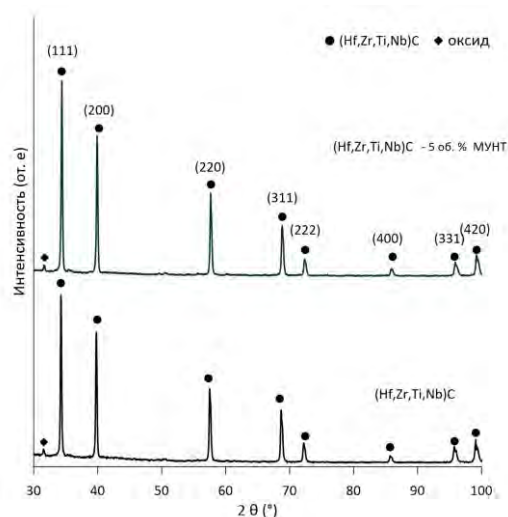
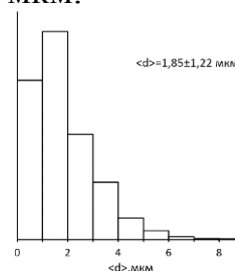
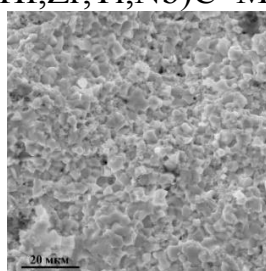
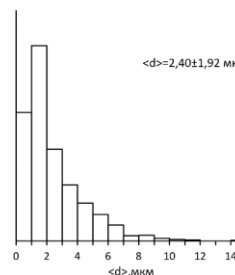
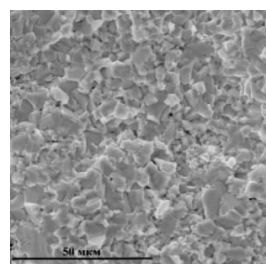


Рис.1. Рентгенограммы керамик  $(\text{Hf,Zr,Ti,Nb})\text{C}$  и  $(\text{Hf,Zr,Ti,Nb})\text{C}$ –МУНТ, полученных при температуре 2000 °С.

На рисунке 2 приведены РЭМ-изображения изломов полученных керамик и их распределение по размерам. Введение МУНТ привело к незначительному увеличению размеров зерен керамических материалов. Так, средний размер керамик  $(\text{Hf,Zr,Ti,Nb})\text{C}$  составил  $1,9 \pm 1,2$  мкм. Для композита  $(\text{Hf,Zr,Ti,Nb})\text{C}$ –МУНТ  $\langle d \rangle = 2,4 \pm 1,9$  мкм.



а)  $(\text{Hf,Zr,Ti,Nb})\text{C}$



б)  $(\text{Hf,Zr,Ti,Nb})\text{C}$ –МУНТ

Рис.2. РЭМ-изображение сечения излома керамических материалов и распределение по размерам зерен а)  $(\text{Hf,Zr,Ti,Nb})\text{C}$ , б) композитов  $(\text{Hf,Zr,Ti,Nb})\text{C}$ –МУНТ

В таблице 1 приведены механических свойств полученных керамических материалов. Видно, что добавление 5% об. МУНТ в керамиче-

скую шихту привело к незначительному уменьшению плотности и трещиностойкости материалов и не оказало значительного влияния на модуль упругости и твердость. Вероятно, полученный результат обусловлен неравномерным распределением МУНТ в матрице керамики и повышением пористости материалов.

Дополнительна была изготовлена партия образцов  $(\text{Hf,Zr,Ti,Nb})\text{C}-\text{МУНТ}$ , спеченная при температуре  $2000\text{ }^\circ\text{C}$  при давлении  $50\text{ МПа}$  с выдержкой в течение 30 минут. Увеличение изотермической выдержки  $\tau$  привело к росту зерен керамики до  $4,0 \pm 2,4\text{ мкм}$ , но привело к незначительному повышению механических свойств.

Таблица 1  
*Характеристики керамик  $(\text{Hf,Zr,Ti,Nb})\text{C}$  и  $(\text{Hf,Zr,Ti,Nb})\text{C}-\text{МУНТ}$ , полученных методом горячего прессования при  $2000\text{ }^\circ\text{C}$*

Состав материала	Средний размер зерен, мкм	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Е, ГПа	Н, ГПа	K <sub>1с</sub> , МПа·м <sup>1/2</sup>
$(\text{Hf,Zr,Ti,Nb})\text{C}$	$1,9 \pm 1,2$	$7,91 \pm 0,01$	$897 \pm 86$	$52 \pm 6$	$3,5 \pm 0,07$
$(\text{Hf,Zr,Ti,Nb})\text{C}-\text{МУНТ}$	$2,4 \pm 1,9$	$7,62 \pm 0,02$	$862 \pm 102$	$53 \pm 10$	$3,2 \pm 0,07$
$(\text{Hf,Zr,Ti,Nb})\text{C}-\text{МУНТ}$ ( $\tau = 30\text{ мин}$ )	$4,0 \pm 2,4$	$7,65 \pm 0,02$	$971 \pm 113$	$57 \pm 7$	$3,9 \pm 0,08$

### Заключение

В настоящей работе были получены многокомпонентные керамические твердые растворы  $(\text{Hf,Zr,Ti,Nb})\text{C}$  и композиты  $(\text{Hf,Zr,Ti,Nb})\text{C}-5\text{ об.}\% \text{ МУНТ}$ . Показано, что в процессе спекания формировались однофазные твердые растворы замещения  $(\text{Hf,Zr,Ti,Nb})\text{C}$  с ГЦК решеткой. Керамика  $(\text{Hf,Zr,Ti,Nb})\text{C}$  имела модуль Юнга  $897 \pm 86\text{ ГПа}$ , твердость  $52 \pm 6\text{ ГПа}$  и трещиностойкость  $3,5 \pm 0,07\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ . Установлено, что введение МУНТ в керамику и повышение изотермической выдержки в процессе спекания привело к незначительному повышению механических свойств. Композиты  $(\text{Hf,Zr,Ti,Nb})\text{C}-5\text{ об}\% \text{ МУНТ}$ , полученные с изотермической выдержкой в течение 30 минут, характеризовались модулем Юнга  $971 \pm 113\text{ ГПа}$ , твердостью  $57 \pm 7\text{ ГПа}$  и трещиностойкостью  $3,9 \pm 0,08\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dusza J, Csanadi T et al. Nanoindentation and tribology of a (Hf-Ta-Zr-Nb-Ti) C high-entropy carbide // Journal of the European Ceramic Society. -2021. 41(11). –P. 5417-5426

2. Akrami S. et al. High-entropy ceramics: Review of principles, production and applications //Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2021. – Т. 146. – С. 100644.
3. Buyakov A. S. et al. Increasing fracture toughness of zirconia-based composites as a synergistic effect of the introducing different inclusions //Ceramics International. – 2021. – Т. 47. – №. 8. – С. 10582-10589.
4. Curtin W. A., Sheldon B. W. CNT-reinforced ceramics and metals //Materials today. – 2004. – Т. 7. – №. 11. – С. 44-49.
5. Siegel R W, Chang S K et al. Mechanical behavior of polymer and ceramic matrix nanocomposites // Scripta Materialia. -2001. 44(8-9). –P. 2061-2064
6. Sarkar S. K., Miller A. D., Mueller J. I.//Journal of the American Ceramic Society – 1972. – V.55. – No. 12 – С 628-630
7. Yu D., Yin J., Zhang B., Liu X., Reece M. J., Liu W., Huang Z. //Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – V.41. – No. 6. – С. 3823-3831
8. Liu H. L., Man Z. Y., Liu J. X., Wang X. G., Zhang G. J.//Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – No. 729. – С 492-497
9. Buyakova S. P. et al. Phase evolution during entropic stabilization of ZrC, NbC, HfC, and TiC //Ceramics International. – 2022.

Чэнь Сюань (Китай),

Шевченко Иван Николаевич (Россия)

Томский политехнический университет, г. Томск

Научный руководитель: Лямина Галина Владимировна,  
канд. хим. наук, доцент

## **ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛЕЙ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ СУСПЕНЗИИ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА**

**Введение.** Благодаря своей превосходной механической прочности и сравнительно низкой стоимости стальные сплавы используются во многих областях промышленности. Однако эти материалы подвержены коррозии, особенно в кислых средах. Добавление ингибиторов в различные агрессивные среды позволило разработать эффективный и популярный метод защиты металлических поверхностей от коррозии, поскольку он прост в применении и сравнительно недорог [1]. Современными авторами было отмечено, что при введении в состав ингибиторов наночастиц