

УДК: 539.37; 539.42

**ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ
ДИБОРИДА ЦИРКОНИЯ**

А.С. Наруцкая, Н.Д. Истомина

Научный руководитель: к.т.н. Е.С. Дедова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: asn32@tpu.ru

**OXIDATIVE BEHAVIOR OF HIGH-TEMPERATURE CERAMICS BASED ON ZIRCONIUM
DIBORIDE**

A.S. Narutskaya, N.D. Istomin

Scientific Supervisor: PhD E.S. Dedova

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

E-mail: asn32@tpu.ru

***Abstract.** The oxidation behavior of ceramic composite materials ZrB_2 -SiC- ZrC - ZrO_2 obtained by sintering under pressure was studied. It was found that the introduction of ZrO_2 in the composition of ceramic composites leads to activation of the oxidation process. An increase in the content of zirconium dioxide in ceramics based on ZrB_2 intensified the oxidation process of the surface of composites, which can be demonstrated by the increase in sample oxide layer thickness observed during heating. It was shown that the thickness of the oxide layer and the chemical composition depends on the temperature of heating the ceramic in an oxygen-containing environment.*

Введение. Керамические материалы, имеющие температуру плавления выше 3000°C и пригодные для конструкционных применений при температуре выше 2000°C, обычно известны как высокотемпературная керамика. Высокотемпературная керамика на основе ZrB_2 вызывает большой научный интерес из-за растущей потребности в материалах, которые могут использоваться в аэрокосмической и ядерной средах, вследствие высоких температур плавления, отличных термомеханических свойств и хорошей химической стойкости в условиях повышенных температур. Повышенная стойкость к окислению является ключевым фактором в разработке высокотемпературной керамики. Однако окисление диборида циркония является критической проблемой для высокотемпературных применений. Введение различных добавок, например, ZrC и SiC , помогают улучшить уплотнение ZrB_2 и увеличить стойкость к окислению. Однако появление дефектов в керамических изделиях в процессе эксплуатации может привести к развитию катастрофических повреждений, существенно ограничивая широкое применение керамик. Одним из подходов, позволяющих расширить температурный интервал самозалечивания, может стать создание в керамиках структурно-фазового состояния, обеспечивающего реализацию комбинированного механизма.

Целью настоящей работы является изучение окислительного поведения в керамике ZrB_2 - ZrC - SiC - ZrO_2 .

Экспериментальная часть. В работе исследовались композиционный материал (60 об % ZrB_2 – 15 об % ZrC – 25 об % SiC) – x об % ZrO_2 ($x = 0, 5, 10, 15$ об %). Полученные смеси порошков подвергались

механической обработке. Образцы керамических композитов ($ZrB_2-ZrC-SiC$)- ZrO_2 получены спеканием порошковых смесей при температуре 1900 °С под давлением 50 МПа в течение 10 минут в атмосфере аргона.

Микроструктура керамических образцов исследовалась на растровом электронном микроскопе Vega Tescan и LEO EVO 50. Рентгенофазовые исследования осуществлялись на дифрактометре типа Дрон с $CuK\alpha$ излучение в угловом диапазоне 20 – 125 градусов. Шаг съемки составил 0,05° с экспозицией 5 сек.

Организация дефектной структуры на поверхности керамических композиционных материалов осуществлялась формированием пропилов лезвием с использованием алмазной пасты. Самозалечивание дефектов в процессе термического воздействия описывается процентом самозалечивания, характеризующийся отношением остаточной глубины дефекта после окисления к ее исходной глубине.

Кинетика самозалечивания сформированных дефектов в керамических образцах изучалась после ступенчатого нагрева образцов до температур 1200 °С, 1400 и 1600 °С с оценкой процента самозалечивания в промежутках между нагревами.

Результаты. Рентгеновский анализ показал, что фазовый состав композитов $ZrB_2-SiC-ZrC-15\%ZrO_2$ был представлен гексагональными фазами ZrB_2 и SiC , кубической модификацией ZrC и тетрагональной сингонией ZrO_2 , рисунок 1. Промежуточные интерметаллидные соединения не формировались. В результате нагрева на воздухе до температуры 1200 °С фазовый состав поверхности композитов изменился и был представлен преимущественно моноклинной модификацией ZrO_2 . Изменение фазового состава обусловлено химическими реакциями вследствие окисления компонентов керамики. Известно, что при взаимодействии с кислородом ZrB_2 окисляется при достаточно низких температурах (~ 500 °С) с образованием диоксида циркония.

В процессе нагрева на воздухе на поверхности керамических композитов $ZrB_2-ZrC-SiC-ZrO_2$ на образуется оксидный слой, толщина которого варьируется как от температуры воздействия, так и от содержания диоксида циркония в порошковой шихте, рисунок 2. Заметный прирост толщины оксидного слоя по мере содержания ZrO_2 наблюдается при нагреве исследуемых керамик до температуры 1200 °С. Видно, что при нагреве при температуре 1200 °С толщина оксидного слоя увеличилась с $53\pm 4,5$ мкм для керамики $ZrB_2-ZrC-SiC$ до $153\pm 3,6$ мкм для $ZrB_2-ZrC-SiC-15\text{ об}\%ZrO_2$. Дальнейшее повышение температуры выше 1400 °С не привело к значительному росту толщины оксидного слоя.

Согласно проведенным микроструктурным исследованиям, оксидный слой, сформированный на поверхности керамических материалов, отличается морфологией и химическим составом в зависимости от температуры воздействий. Так, слой, сформированный на поверхности керамического образца $ZrB_2-ZrC-SiC-15\text{ об}\%ZrO_2$ после нагрева до 1200 °С, представляет собой преимущественно смесь ZrO_2 , SiO и незначительное количество B_2O_3 .

После нагрева до температуры 1400 °С на поперечном сечении композита $ZrB_2-ZrC-SiC-ZrO_2$ можно различить многослойную структуру. Верхний слой представляет собой тонкий слой стекла, состоящий из ZrO_2 и SiO , толщина которого составляет $2,5\pm 0,4$ мкм. Промежуточный слой имел развитую пористость и сформирован, частицами ZrO_2 , пропитанными боросиликатным стеклом.

После нагрева до температуры 1600 °С композита $ZrB_2-ZrC-SiC-15\text{ об}\%ZrO_2$ сформировалась структура, верхний слой которой состоит из стеклофазы, толщина которого составляет $5,8\pm 0,8$ мкм. Промежуточный слой сформирован частицами ZrO_2 , расположенных в боросиликатном стекле,

обогащенным кремнием. В данной области хорошо различимы структурные неслошности, заполненные стеклом, обогащенным силикатами. Матрица является неокисленной областью керамического композита.

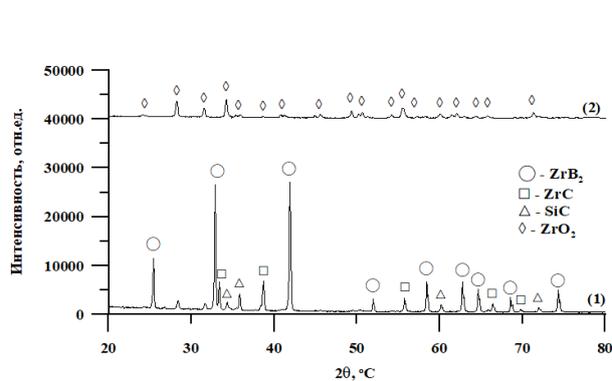


Рис. 1. Рентгенограммы керамических композитов $ZrB_2 - SiC - ZrC - 15\% ZrO_2$ (1) до и (2) после отжига до $1200\text{ }^\circ C$

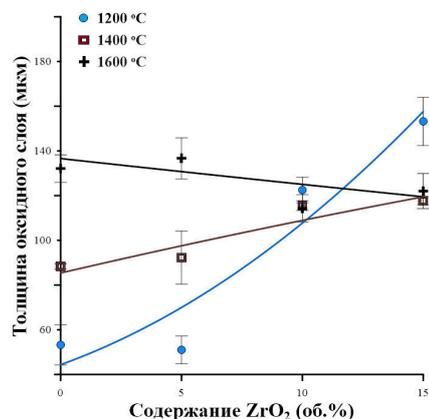


Рис. 2. Зависимость изменения толщины оксидного слоя от содержания ZrO_2 после нагрева при различных температурах

Изменение толщины оксидного слоя, сформированного на поверхности керамических образцов при высокотемпературных воздействиях, может быть обусловлено следующими факторами: активное окисление компонентов, входящих в состав керамических композитов, и испарение легкоплавких соединений. В процессе окисления при температуре $1200\text{ }^\circ C$ на поверхности композитов образуется слой боросиликатного стекла, который выступает в качестве барьера для транспорта кислорода в объем материала. Увеличение объемного содержания ZrO_2 облегчает процесс диффузии кислорода, что способствует активному окислению композитов и обуславливает значительный прирост массы композитов $ZrB_2 - SiC - ZrC - ZrO_2$. При повышении температуры выше $1400\text{ }^\circ C$ интенсифицируется процесс образования стеклофазы, что повышает стойкость керамики к окислению. В соответствии с тройной фазовой диаграммой $ZrO_2 - B_2O_3 - SiC$, композит при нагреве до $1600\text{ }^\circ C$ окисляется с образованием стеклофазы, обогащенной силикатами, и твердого ZrO_2 . При этом на поверхности керамики образуется оксидный слой, сформированный каркасом ZrO_2 и слоем стеклофазы.

Заключение. Таким образом, в ходе выполнения работ изучено окислительное поведение $ZrB_2 - SiC - ZrC - ZrO_2$, полученных спеканием под давлением. Установлено, что введение ZrO_2 в составе керамических композитов на основе ZrB_2 интенсифицировало процесс окисления поверхности композитов, о чем свидетельствует рост толщины оксидного слоя на поверхности образцов. Показано, что толщина оксидного слоя и его химический состав зависит от температуры нагрева керамики в кислородсодержащей среде.

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