

Властивості кераміки ZrB_2 — SiC — CrB_2 , отриманої вакуумним спіканням

П. В. Мазур, О. М. Григор'єв, Д. В. Ведель*, Л. М. Мелак

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України
03142, Київ, Україна, вул. Кржижановського, 3
*E-mail: VedelDV@gmail.com

Проведено дослідження вакуумного спікання кераміки на основі ZrB_2 в інтервалі температур 1800—2100 °С з витримкою 1 год. Показано, що диборид хрому активує процес спікання кераміки за рахунок ущільнення в режимі рідкофазного спікання. В результаті спікання відбувається взаємодія між компонентами з утворенням нових високотемпературних фаз: CrB , ZrC та складних твердих розчинів на їх основі. Додавання CrB_2 в кількості 10% (мас.) до базового композита ZrB_2 —10% (мас.) SiC дозволяє отримати щільний матеріал вже за температури 1950 °С з високою механічною міцністю, яка становить приблизно 500 МПа, та стійкістю до окиснення за температур 1200—1500 °С, де швидкість окиснення не перевищує 5 мг/см²·год. Подальше додавання бориду хрому зменшує міцність границь зерен, про що свідчать значення K_{Ic} і зернограничної міцності, також погіршується стійкість до окиснення, це зумовлено високою пружністю хрому за температури випробувань 1500 °С. Окалина кераміки складається з трьох шарів: верхнього боросилікатного скла, шару з оксиду цирконію, оксиду кремнію і бориду хрому та шару із збідненими елементами по кремнію та бору. Порівняння керамік, отриманих методами вакуумного спікання та гарячого пресування, показало, що вони майже не відрізняються за рівнем фізико-механічних властивостей за умови однакової щільності.

Ключові слова: диборид цирконію, спікання, ультрависокотемпературна кераміка, окиснення.

Вступ

Інтерес дослідників до ультрависокотемпературної кераміки (УВТК) на основі дибориду цирконію з добавками тугоплавких сполук обумовлений її високою стійкістю до високотемпературного окиснення (ВТО) [1, 2] і високою механічною міцністю за температури вище 1600 °С [3], що робить дану кераміку перспективним матеріалом для літальних апаратів аерокосмічної техніки, які працюють за високих температур і швидкостей.

Добавки тугоплавких сполук до ZrB_2 відіграють двояку роль. З одного боку, вони повинні забезпечувати утворення в процесі ВТО захисної оксидної плівки з підвищеною термодинамічною стійкістю на робочій поверхні кераміки [4—7], з іншого — виступати активаторами спікання [8, 9]. Традиційною добавкою до ZrB_2 є карбід кремнію в кількості до 15% (мас.) [10, 11], оптимальний вміст становить 20% (мас.). Найбільш розповсюдженим методом отримання даної кераміки є гаряче пресування (ГП), однак він не дозволяє одержувати заготовки складної форми і потребує в подальшому високовартісної механічної обробки заготовки.

© П. В. Мазур, О. М. Григор'єв, Д. В. Ведель, Л. М. Мелак, 2019

Тому все більше уваги приділяється розробці технології спікання без прикладання тиску. Однак, як повідомляється в роботі [12], даним методом неможливо отримати щільну кераміку ZrB_2-SiC . Для досягнення повної щільності в процесі використовували активатори спікання, такі як WC , B_4C , C [13—15]. В роботі [16] показано, що додавання хрому активує процес спікання боридної кераміки. В нашій роботі встановлено, що добавка карбіду хрому активує процес спікання, дозволяючи отримувати щільну кераміку вже за температури $1900\text{ }^\circ\text{C}$ [17]. Також сполуки на основі хрому [4, 18] підвищують стійкість до окиснення композита на основі ZrB_2-SiC за рахунок утворення більш стійкого боросилікатного скла на поверхні, захищаючи тим самим матеріал від подальшого окиснення. У той же час хром може розчинитися в бориді цирконію [19], утворивши оболонкову структуру, що, як відомо, підвищує механічні властивості кераміки на основі ZrB_2 [20].

Метою даної роботи є отримання щільної композиційної кераміки на основі $ZrB_2-10\%$ (мас.) SiC з добавками дибориду хрому, вивчення структурно-фазових перетворень в процесі вакуумного спікання УВТК та порівняння її властивостей з ГП керамікою.

Методики дослідження

В роботі використано наступні вихідні матеріали: порошки SiC (UF10 grade) ($d = 0,74-1\text{ }\mu\text{m}$, $O - 0,6\%$ (мас.), $C - 27,5\%$ (мас.)) та ZrB_2 ($d = 1\text{ }\mu\text{m}$, $O - 0,5\%$ (мас.), $C - 1\%$ (мас.)) фірми H. C. Starck та порошок CrB_2 виробництва Донецького заводу хімреактивів ($d = 8\text{ }\mu\text{m}$, $O - 0,8\%$ (мас.), $C - 0,5\%$ (мас.)).

Шихтові матеріали змішували в планетарному млині САНД-1 протягом 5 год в середовищі ацетону з використанням розмельних шарів із твердого сплаву на основі WC , розмір порошоків після розмелу складав $\sim 2\text{ }\mu\text{m}$. Зразки діаметром 15 мм ущільнювали одноосьовим пресуванням з тиском 100 МПа в сталій прес-формі. Спікання зразків проводили у вакуумній печі СШВЛ за температур від 1800 до $2100\text{ }^\circ\text{C}$ з витримкою 1 год. Густина спечених зразків визначали гідростатичним методом.

Структуру отриманих матеріалів вивчали методами оптичної мікроскопії за допомогою МИМ-8 та рентгенографії на ДРОН-3 в CuK_α -випромінюванні. Механічні характеристики матеріалів досліджували з використанням методів індентування, описаних в роботі [21], з навантаженням на інденторі 196 Н на твердомірі Falcon 500 з визначенням наступних характеристик: макротвердості H_V , межі міцності на стиснення Y та розтягування σ_f , зернограничної міцності S .

Окиснення проводили в печі VMK 1600 (Linn High Term) на повітрі в неізотермічних умовах зі швидкістю нагріву 3—4 град / хв за температур $1200-1500\text{ }^\circ\text{C}$, час витримки складав 1, 3, 5 год, охолодження відбувалося разом із піччю.

Результати дослідження

Для дослідження впливу активаційної дії на спікання композиційної кераміки $ZrB_2-10\%$ (мас.) SiC вводили добавки дибориду хрому в кількості 5, 10, 15 і 20% (мас.). На рис. 1 представлено отримані залежності лінійної усадки від температури спікання та концентрації бориду хрому за температури $1950\text{ }^\circ\text{C}$.

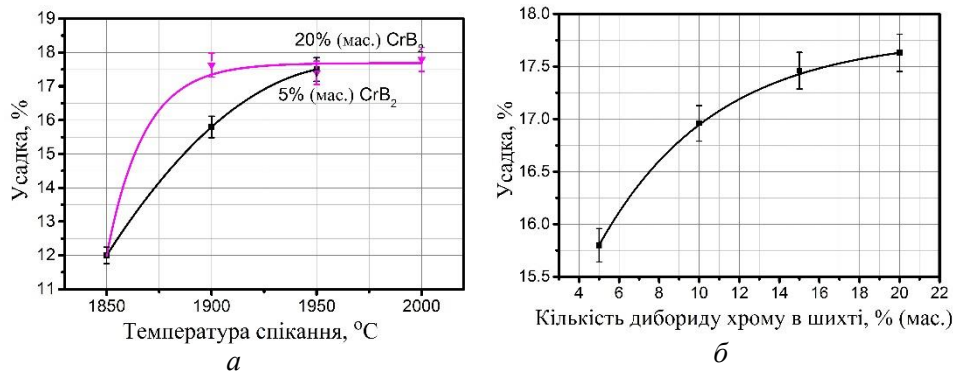


Рис. 1. Залежності усадки зразків в системі ZrB_2 —10% (мас.) SiC — CrB_2 від температури (а) та від вмісту CrB_2 за температури 1950 °С (б).

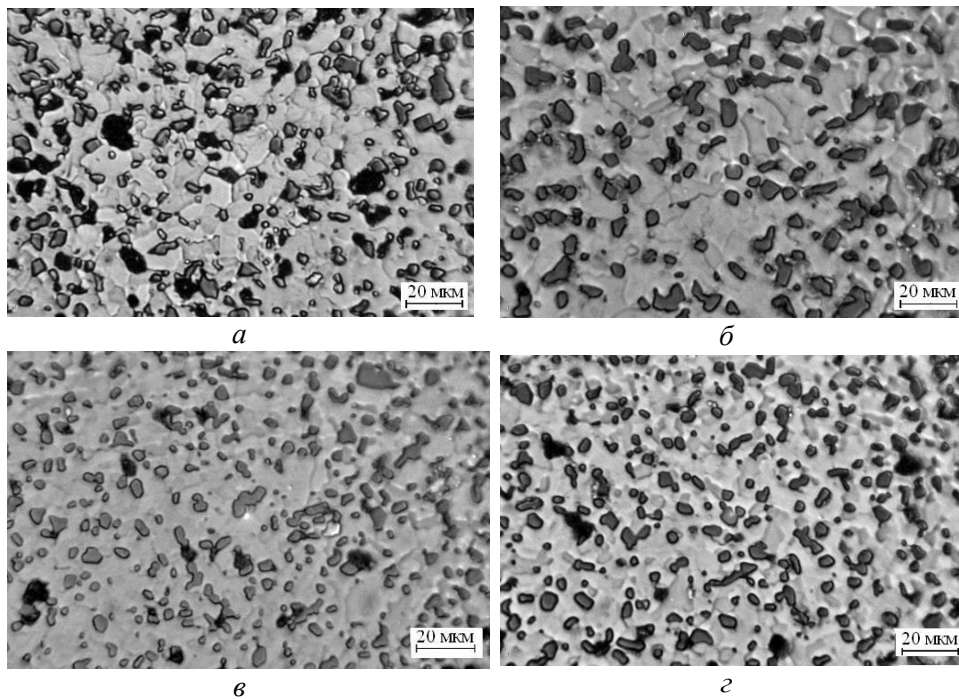


Рис. 2. Структури отриманих композитів ZrB_2 —10% (мас.) SiC — CrB_2 за умови добавки CrB_2 та оптимальної температури спікання: а — 5% (мас.) CrB_2 ($T = 1950$ °С); б — 10% (мас.) CrB_2 (1950 °С); в — 15% (мас.) CrB_2 (1900 °С); г — 20% (мас.) CrB_2 (1900 °С).

Встановлено, що ступінь ущільнення композиційної кераміки зростає зі збільшенням концентрації CrB_2 . В свою чергу, добавки бориду хрому в кількості 20% (мас.) за температури 1850 °С приводять до отримання зразків зі щільністю майже 100%. Однак за температури 2000 °С усадка зразків з 5 і 20% (мас.) CrB_2 майже ідентична. Таким чином, з підвищенням температури спікання повна ступінь ущільнення досягається за умови меншої кількості добавки CrB_2 .

Структуру одержаних композитів наведено на рис. 2. Детальний аналіз мікроструктури показав присутність трьох фаз: світлої (матриця), сірої та темної, які є включеннями. Методом РФА встановлено: світла фаза відповідає ZrB_2 , сіра фаза — $(Zr, Cr)B$, темна — SiC (рис. 3). Розмір зерен

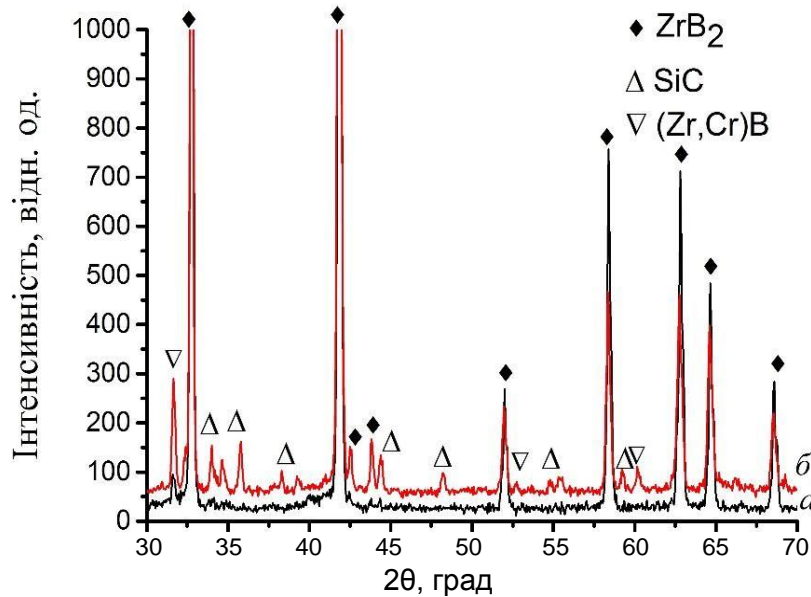


Рис. 3. РФА спечених керамік ZrB_2 —10% (мас.) CrB_2 (а) та ZrB_2 —10% (мас.) SiC —10% (мас.) CrB_2 (б).

отриманого матеріалу складає: ZrB_2 — 11 мкм, $(Zr, Cr)B$ — 15 мкм, а карбиду кремнію не перевищує 10 мкм.

Однак мікроструктура зразків суттєво змінюється після спікання за температури 2000 °С (рис. 4). Особливу увагу привертає зміна форми та розмірів зерен карбиду кремнію: вони стають витягнутими вздовж однієї осі з фактором анізотропії $A > 2$. Також спостерігається збільшення розмірів зерен бориду цирконію до 28 мкм та $(Zr, Cr)B$ — до 21 мкм. Така поведінка може вказувати на те, що відбувається процес перекристалізації. Зазвичай даний ефект має місце в системах рідкофазного спікання.

В подвійних системах, згідно з діаграмою стану ZrB_2 — SiC , евтектика має температуру плавлення 2300 °С [22], в той час як в системі CrB_2 — SiC евтектика утворюється в боридному куті (~25% (мас.) SiC) за температури 2000 °С [23]. Таким чином, можна стверджувати, що додавання CrB_2 інтенсифікує процес ущільнення кераміки на основі ZrB_2 —20% (мас.) SiC за рахунок плавлення не тільки легкоплавкої евтектичної системи Zr — Cr — B [8], а й іншої, більш високотемпературної CrB_2 — SiC .

Механічні властивості визначали методом індентування в рамках використовуваних моделей [21]. Під час індентування крихких матеріалів утворюються характерні зони руйнування і пружного деформування (рис. 5): пружна область (об'ємна деформація $e = 0$); область дилатації і пороутворення, створена радіальними тріщинами ($e > 0$); область з фрагментованого матеріалу, який утворюється з матеріалу зони дилатації під час її руйнування зсувними напруженнями зі стисненням ($e < 0$). Ця область (ядро) безпосередньо примикає до індентора. В кераміці під час високих навантажень розмір зони руйнування (c) становить сотні мікрон і півсферичний досліджуваний об'єм включає тисячі зерен і фактично аналізуються макрохарактеристики матеріалу.

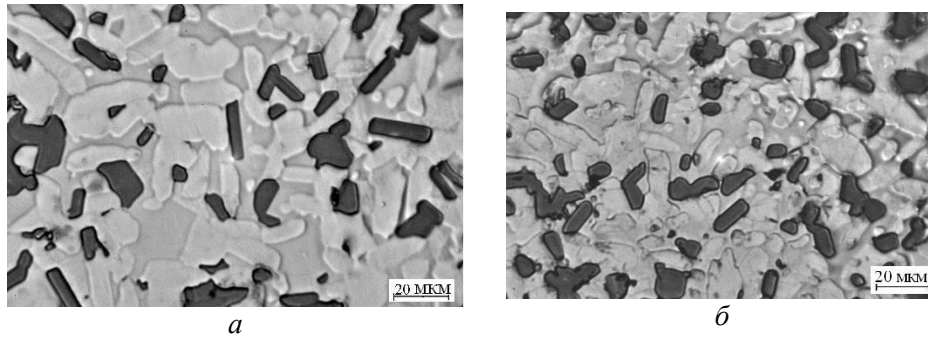


Рис. 4. Структури композита ZrB_2 —10% (мас.) SiC — CrB_2 за температури спікання $2000\text{ }^\circ\text{C}$ з вмістом 15 (а) і 20% (мас.) CrB_2 (б).

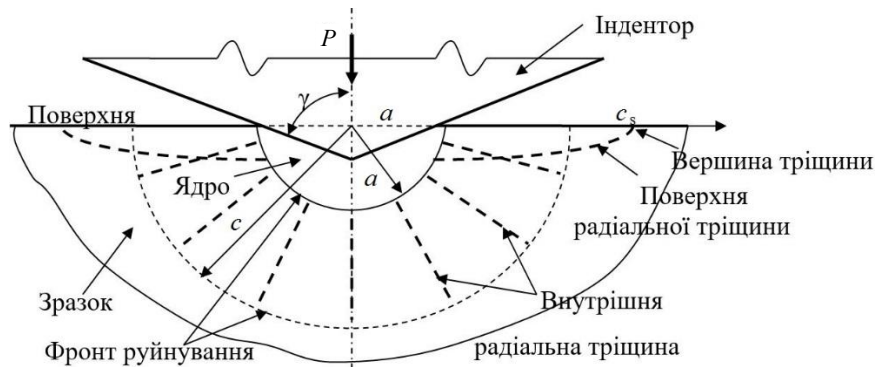


Рис. 5. Схема моделі інденування з утворенням тріщин і фронтів руйнування в сферичних координатах $Or\phi$: $r > c$ — пружна область (об'ємна деформація $e = 0$); $a \leq r \leq c$ — область дилатації та пороутворення ($e > 0$); $r < a$ — ядро ($e < 0$) [21].

Первинними параметрами для визначення комплексу механічних властивостей є пружні характеристики матеріалу, які виміряли окремо, і безпосередні дані по інденуванню — піврозмір відбитка (a), розмір області руйнування (c) і відношення цих параметрів (c/a). Залежність цих величин від вмісту бориду хрому в кераміці наведено на рис. 6, а. Видно, що з підвищенням вмісту CrB_2 збільшуються твердість (зменшується розмір відбитка a) і крихкість (зростають величини c і c/a).

Зі збільшенням вмісту бориду хрому підвищуються твердість і міцність кераміки на стиснення Y (рис. 6, б). Дані значення пов'язані один з одним співвідношенням $H = CY$, де C — коефіцієнт, що розраховується відповідно до роботи [21]. Міцність кераміки на розтягування зі збільшенням вмісту бориду хрому зменшується несуттєво. Величина міцності $\sigma_f = (HM / \sqrt{3})(a/c)^2$ визначається значенням напруг в точці зупинки тріщини, тобто за умови $r = c$. Обґрунтування і методика визначення подані в роботі [16] поряд з обговоренням статистичних аспектів цієї міцнісної характеристики з використанням моделі Вейбулла.

Мікроструктурна (зерногранична) міцність кераміки S суттєво зменшується з ростом вмісту бориду цирконію. Величину S визначають в рамках моделі [21] за допомогою співвідношення $S = (Y\sigma_f)/(Y - \sigma_f)$. Падіння зернограничної міцності є наслідком зміни структурного стану

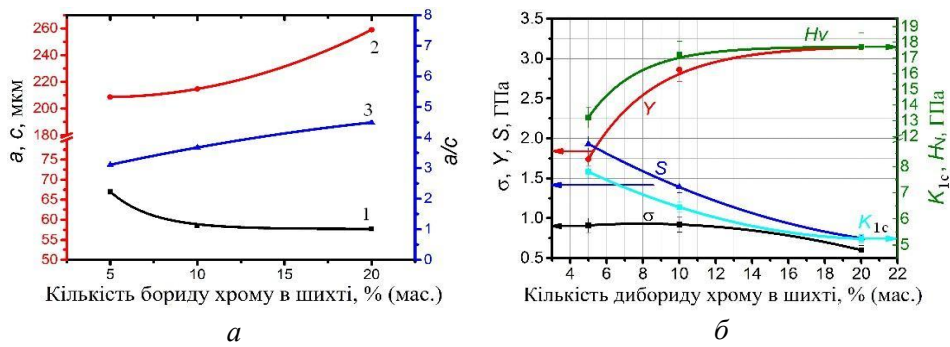


Рис. 6. Залежності даних по інdentуванню (а) та механічних характеристик (б) від вмісту CrB₂ кераміки ZrB₂— 10% (мас.) SiC—CrB₂: твердості H_v , міцності на розтягування σ , стиснення Y та зернограничної міцності S : 1 — діагональ відбитку; 2 — довжина тріщини; 3 — відношення діагоналі відбитку до довжини тріщини.

границь зерен (зі зміною їх складу, фазового стану і полів зернограничних напруг).

Для досліджуваної кераміки, а також і для деяких інших УВТК має місце зернограничне розповсюдження тріщин і падіння міцності границь зерен супроводжується зниженням тріщиностійкості. Тріщиностійкість визначали за допомогою отриманого в рамках моделі [21] співвідношення між K_{1c} і σ_f , яке може бути зведене до відомої формули Лауна $K_{1c} = \beta \cdot H_P / c^{3/2}$. Зі зменшенням S , σ_f і K_{1c} знижується міцність кераміки на згин (для керамік з 10 та 20% (мас.) CrB₂ вона становить 310 та 279 МПа відповідно).

Таким чином, за кімнатної температури спостерігається зменшення тріщиностійкості і міцності кераміки на розтяг і згин, що може збільшувати ризик крихкого руйнування в низькотемпературній області використання для однакових інших структурних факторів (розмір зерна, кількість і розподіл фаз). Однак зростання твердості і меж міцності на стиск зі зниженням зернограничної міцності, як наслідок особливості процесів руйнування в області контакту, розглянутого в роботі [21], супроводжується збільшенням опору руйнуванню кераміки під час контактних взаємодій. Отже, розроблена кераміка може володіти високим опором не тільки під час удару, а також після ерозії і в умовах абразивного зносу. Варіювання структурними чинниками, такими як фазовий склад з введенням третіх фаз та зміна напружено-деформованого стану композита, дозволить створювати матеріали для певного використання. Зокрема, високотемпературна кераміка вимагає максимізації зернограничної міцності в широкому інтервалі температур. Порівняння зернограничної міцності композита ZrB₂—10% (мас.) SiC—5% (мас.) CrB₂, отриманого методами вакуумного спікання (1,93 ГПа) і ГП (1,26 ГПа), показало вищі значення міцності границь зерен спеченої кераміки на ~35%.

Компромiсним складом з точки зору комплексу фізико-механічних властивостей є ZrB₂—10% (мас.) SiC—10% (мас.) CrB₂. Оскільки даний клас матеріалів зазвичай працює в високотемпературному окиснювальному середовищі, було досліджено **стійкість до окиснення**.

На рис. 7 представлено залежності приросту маси від температури. Хід кривих окиснення відповідає звичайним експоненціальним температурним залежностям. Слід також відмітити деяке падіння показника $\Delta m/S$ за

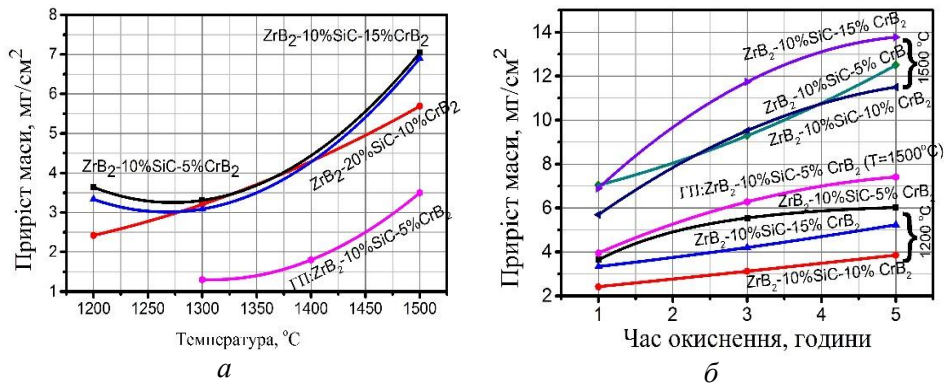


Рис. 7. Температурна (а) та кінетична (б) залежності приросту маси зразків для композитів ZrB₂—10% (мас.) SiC — x% (мас.) CrB₂.

температури 1300 °C, що, скоріше за все, викликане початком випаровування B₂O₃ з поверхні окисненого матеріалу [24].

Аналіз отриманих кривих показав, що за всіх температурних інтервалів найкращим композитом виявився ZrB₂—10% (мас.) SiC—10% (мас.) CrB₂. Залежність приросту маси від температури є стандартною лінійною чи параболічною, як для більшості кінетичних реакцій. Так, для композитів із вмістом дибориду хрому 5 та 15% (мас.) спостерігаємо експоненціальну залежність вже за температури 1500 °C, чого не має у композита з вмістом 10% (мас.) CrB₂. Таке підвищення корозійної стійкості, можливо, зумовлене утворенням на поверхні Cr₂SiO₄, що має більш щільну ґратку і атомам кисню складніше пройти через неї [25]. В той же час додавання 5% (мас.) бориду хрому не достатнє для повного ущільнення матеріалу.

Слід також зазначити, що за найнижчої температури експерименту система, в якій міститься лише 5% (мас.) дибориду хрому, має виключно параболічний характер окиснення. Це свідчить про дифузійні процеси, які відбуваються в процесі окиснення. Всі інші кінетичні залежності мають лінійний характер, що вказує на утворення пористої окалини на поверхні матеріалу. Для більш детального аналізу використано представлення про процес окиснення з використанням рівняння [26]

$$\Delta m/S = k_{\text{лін}}t + k_p t + k_l \log(t),$$

де $\Delta m/S$ — приріст маси, мг/см²; $k_{\text{лін}}$, k_p , k_l — лінійна, параболічна та логарифмічна константи; t — час, хв.

Так, де процес окиснення підпорядковувався лінійному закону, $k_{\text{лін}}$ реакції в цих системах знаходиться в межах 0,23—0,47 за температури 1200 °C та в межах 1,36—1,74 — за температури 1500 °C. Така значна зміна констант можлива у випадку зміння механізмів окиснення. Для детального аналізу цих процесів досліджено поперечний перетин окисненої кераміки (рис. 8).

Отримані результати можна умовно поділити на дві групи, що відповідають двом стадіям процесу окиснення. На першій стадії (до температури 1300 °C) спостерігається утворення двошарової окалини, яка складається із чорного і світлого шарів. Мікротвердість H_v цих шарів складає ~2,56 та ~18,5 ГПа відповідно. Слід також зазначити, що на темному шарі під час інденування з навантаженням всього 2 Н утворюються

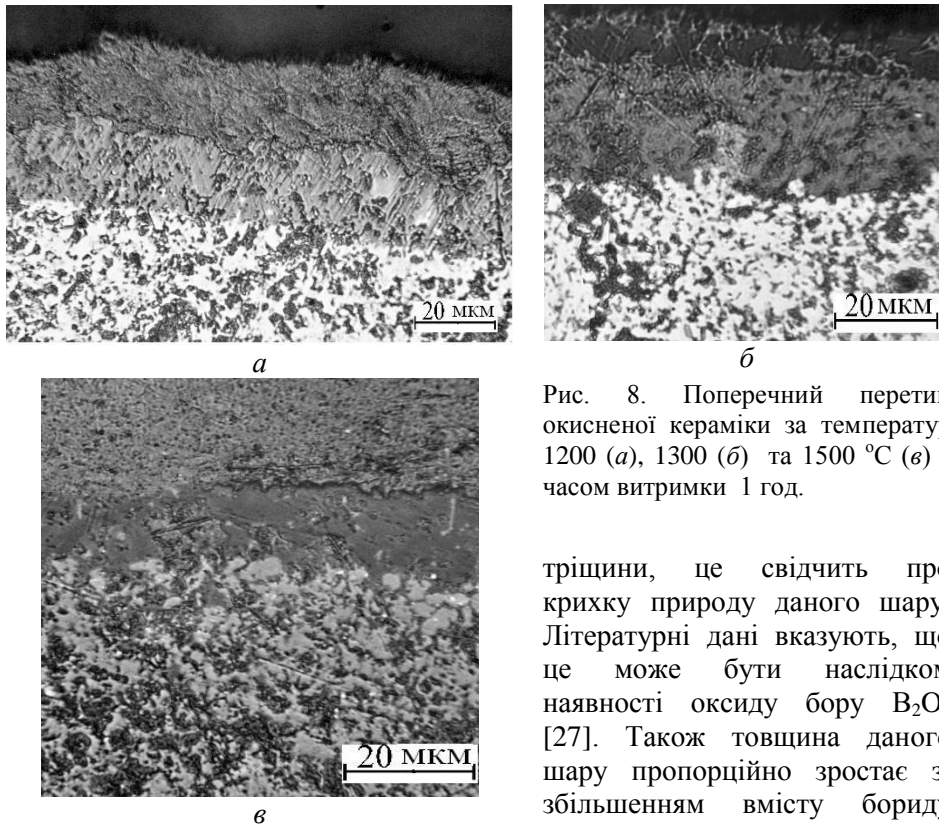
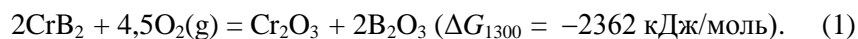


Рис. 8. Поперечний перетин окисненої кераміки за температур 1200 (а), 1300 (б) та 1500 °С (в) з часом витримки 1 год.

тріщини, це свідчить про крихку природу даного шару. Літературні дані вказують, що це може бути наслідком наявності оксиду бору B_2O_3 [27]. Також товщина даного шару пропорційно зростає зі збільшенням вмісту бориду хрому.

Світлий шар має твердість полікристалічного оксиду цирконію з твердістю вище, чим у монокристалічного, що може бути викликане як полікристалічністю, так і розчиненням в ньому більш твердшого оксиду хрому [27]. За температури ≥ 1300 °С спостерігається утворення силікатного шару, який знаходиться між B_2O_3 та шаром із $ZrO_2—Cr_2O_3$.

Таку поведінку матеріалу можна пояснити наступним чином. На першому етапі борид хрому взаємодіє із киснем за наступною реакцією:



Оскільки ця реакція має найменшу енергію Гіббса, потім відбувається взаємодія бориду цирконію з киснем за схожою реакцією:



За досягненням температури 1300 °С утворюється оксид кремнію за реакцією



Подальше підвищення температури призводить лише до збільшення кількості продуктів реакції. В той же час зменшується товщина шару B_2O_3 за рахунок часткового випаровування з поверхні за температури 1500 °С [28]. У випадку SiO_2 за температур від 1300 до 1500 °С товщина зростає від 20 до 40 мкм. Товщина шару ZrO_2 коливається в межах від 40 до 130 мкм за тих же температур в залежності від складу.

На можливість утворення даних фаз під час процесу окиснення також вказує РФА (рис. 9). Лінії ZrO_2 мають відмінне положення в порівнянні із

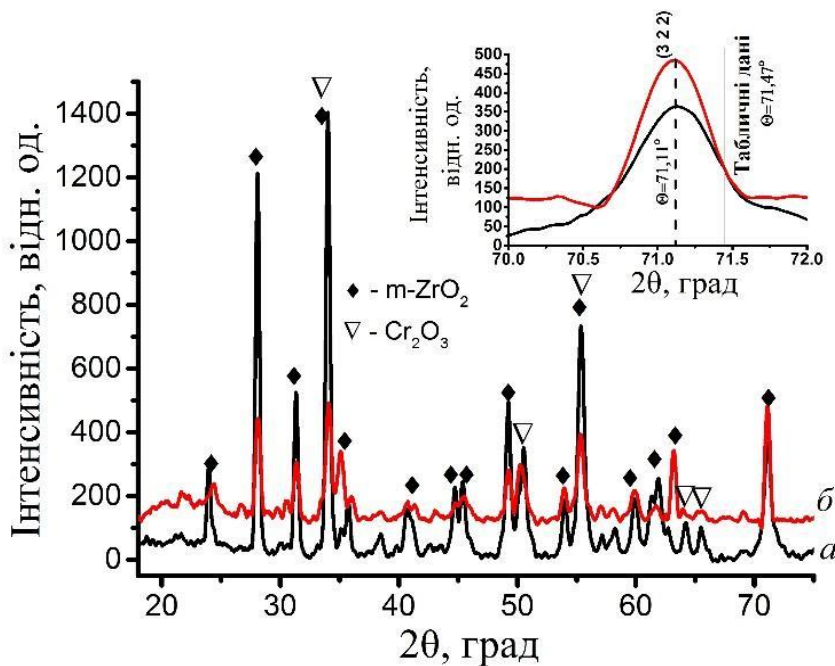


Рис. 9. РФА окисненої кераміки ZrB_2 —10% (мас.) SiC —10% (мас.) CrB_2 за температур 1200 (а) і 1500 °С (б); на вставці — лінія (322) ZrO_2 для досліджуваних температур окиснення в порівнянні з табличними значеннями θ .

монофазним ZrO_2 , що зумовлене декількома причинами. Утворенням полів розтягуючих термічних напруг в діоксиді цирконію зі зниженням температури зразку до кімнатної, а також розчиненням оксиду хрому в ZrO_2 відповідно до діаграми стану [29] або розчиненням інших хімічних елементів і загальній нестехіометрії оксиду.

Порівнюючи вплив методів отримання матеріалу на його властивості, можна стверджувати наступне: ГП-кераміка має вищу стійкість до окиснення, ніж ВС-кераміка (рис. 6). Це можна пояснити, виходячи із двох суджень. З одного боку, ГП-кераміка є повністю щільною — $\sim 100\%$ від теоретичної, в той час як кераміка, отримана методом ВС, — $\sim 98\%$ від теоретичної. Останнє, скоріше за все, зумовлене випаровуванням матеріалу під час отримання. З іншого боку, згідно з літературними даними, зі зменшенням розміру зерна карбіду кремнію в системі ZrB_2 — SiC [12] стійкість до окиснення зростає завдяки більшій площі поверхні менших частинок [30]. Тому, як відомо, розміри зерен кераміки, отриманої методом ГП ($d = 3$ — 4 мкм), є меншими, ніж у випадку отримання методом ВС ($d = 8$ — 10 мкм) (рис. 2). Таким чином, поєднуючи ці два аспекти, спостерігаємо таку різницю в стійкості до окиснення.

Висновки

Встановлено, що додавання дибориду хрому в кількості 5% (мас.) до базової композиції ZrB_2 —10% (мас.) SiC інтенсифікує процес ущільнення кераміки вже за температури 1950 °С, залишкова пористість становить 10%. Подальше збільшення кількості бориду хрому дозволяє отримати майже безпористий матеріал. В свою чергу, з ростом температури спікання максимальний ступінь ущільнення досягається за меншої

кількості добавки CrB_2 . За температури спікання $2000\text{ }^\circ\text{C}$ у системі $\text{ZrB}_2\text{—SiC—CrB}_2$ відбувається укрупнення зерен карбіду кремнію за рахунок евтектичної взаємодії SiC—CrB_2 .

Також зі збільшенням концентрації бориду хрому зростають твердість та межа міцності на розтягування. Зменшення зернограничної міцності зі збільшенням вмісту бориду хрому в матеріалі вказує на послаблення границь зерен. Падіння зернограничної міцності супроводжується зменшенням тріщиностійкості і міцності кераміки під час розтягування та згину, що може обмежувати застосування конструкційної кераміки.

Кераміка складу $\text{ZrB}_2\text{—}10\%$ (мас.) $\text{SiC—}10\%$ (мас.) CrB_2 володіє оптимальними фізико-механічними властивостями. В процесі окиснення за температури до $1300\text{ }^\circ\text{C}$ відбувається утворення двошарової окалини, яка складається із оксиду бору та твердого розчину $(\text{Zr, Cr})\text{O}_2$. Підвищення температури окиснення приводить до утворення між двома шарами ще одного на основі SiO_2 через окиснення карбіду кремнію.

Порівняння механічних властивостей керамік, отриманих методом ВС і ГП, показало зростання мікромеханічних властивостей спеченої кераміки на $\sim 35\%$. Однак стійкість до окиснення ГП-кераміки вища за рахунок меншого розміру зерна карбіду кремнію і вищої щільності.

Список літератури

1. Grigoriev O.N., Neshpor I.P., Mosina T.V., Vinokurov V.B., Koroteev V.B., Buriachek A.V., Vedel D.V., Stepancuk A.N., Silvestroni L. Behavior of ultrahigh-temperature ZrB_2 -based ceramics in oxidation. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2018. No. 9–10. P. 573–580.
2. Lavrenko V.O., Panasyuk A.D., Grigoriev O.M., Koroteev O.V., Kotenko V.A. High-temperature (to $1600\text{ }^\circ\text{C}$) oxidation of $\text{ZrB}_2\text{—MoSi}_2$ ceramics in air. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2012. Vol. 51. P. 102–107.
3. Silvestroni L., Kleebe Hans-Joachim, Fahrenholtz William G., Watts Jeremy. Super-strong materials for temperatures exceeding $2000\text{ }^\circ\text{C}$. *Sci. Rep. Nature Publishing Group.* 2017. Vol. 7. P. 1–8.
4. Talmy I.G., Zaykoski J.A., Opeka M.M. High-temperature chemistry and oxidation of ZrB_2 ceramics containing SiC , Si_3N_4 , Ta_5Si_3 , and TaSi_2 . *J. Amer. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 91, No. 7. P. 2250–2257.
5. Talmy I.G., Zaykoski J.A., Martin C.A. Flexural creep deformation of ZrB_2/SiC ceramics in oxidizing atmosphere. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 91. P. 1441–1447.
6. Silvestroni L., Meriggi G., Sciti D. Oxidation behavior of ZrB_2 composites doped with various transition metal silicides. *Corros. Sci. Elsevier Ltd.* 2014. Vol. 83. P. 281–291.
7. Vasin A.V., Neshpor I.P., Mosina T.V., Vedel D.V. Amorphous $\text{SiOC}(\text{:Er})$ films deposited by RF-magnetron sputtering on $\text{ZrB}_2\text{—SiC}$ ceramics: Antioxidation and strengthening effects. *Surf. Coatings Technol.* 2018. Vol. 343. P. 2321–2330.
8. Grigoriev O.N., Vinokurov V.B., Klimenko L.I., Bega N.D., Danilenko N.I. Sintering of zirconium diboride and phase transformations in the presence of Cr_3C_2 . *Powder Metall. Met. Ceram.* 2016. Vol. 55. P. 185–194.
9. Grigoriev O.N., Galanov B.A., Kotenko V.A., Ivanov S.M., Koroteev A.V., Brodnikovskiy N.P. Mechanical properties of $\text{ZrB}_2\text{—SiC}(\text{ZrSi}_2)$ ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2010. Vol. 30. P. 2173–2181.
10. Han W.B., Ping Hu, Zhang X.H., Han J.C., Meng S.H. High-temperature oxidation at $1900\text{ }^\circ\text{C}$ of $\text{ZrB}_2\text{—xSiC}$ ultrahigh-temperature ceramic composites. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 91. P. 3328–3334.

11. Seong Y.H., Kim D.K. Oxidation behavior of ZrB_2-xSiC composites at 1500 °C under different oxygen partial pressures. *Ceram. Int. Elsevier*. 2014. Vol. 40. P. 15303–15311.
12. Mashhadi M., Khaksari H., Safi S. Pressureless sintering behavior and mechanical properties of ZrB_2-SiC composites: Effect of SiC content and particle size. *J. Mater. Res. Technol. Korea Institute of Oriental Medicine*. 2015. Vol. 4. P. 416–422.
13. Guo S.Q. Densification of ZrB_2 -based composites and their mechanical and physical properties: A review. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 29. P. 995–1011.
14. Zhang H., Yan Y., Huang Z., Liu X., Jiang D. Pressureless sintering of ZrB_2-SiC ceramics: the effect of B_4C content. *Scr. Mater. Acta Materialia Inc.* 2009. Vol. 60. P. 559–562.
15. Zhang S.C., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G. Oxidation of zirconium diboride with tungsten carbide additions. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2011. Vol. 94. P. 1198–1205.
16. Zhunkovskii G.L. Evtushok T.M., Grigoriev O.N., Kotenko V.A., Mazur P.V. Activated sintering of refractory borides. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2011. Vol. 50. P. 212–216.
17. Мазур П.В., Ведель Д.В., Котенко В.А., Мосіна Т.В., Григор'єв О.М. Структура і деякі властивості кераміки $ZrB_2-SiC-Cr_3C_2$, отриманої вакуумним спіканням. *Міжвуз. зб. Наукові нотатки, Луцьк*. 2019. № 64. С. 222–228.
18. Opeka M.M., Talmy I., Zaykoski J. Oxidation-based materials selection for 2000 °C + hypersonic aerosurfaces: Theoretical. *J. Mater. Sci.* 2004. Vol. 9. P. 5887–5904.
19. McClane D.L., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Thermal properties of $(Zr, TM)B_2$ solid solutions with $TM = Ta, Mo, Re, V,$ and Cr . *J. Amer. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 98. P. 637–644.
20. Silvestroni L., Failla S., Vinokurov V., Neshpor I., Grigoriev O. Core-shell structure: An effective feature for strengthening ZrB_2 ceramics. *Scr. Mater. Acta Materialia Inc.* 2019. Vol. 160. P. 1–4.
21. Григор'єв О.Н., Галанов В.Б., Коротеев О.В., Мелак Л.М., Мосіна Т.В., Бега Н.Д., Котенко В.А., Винокуров В.Б., Клименко Л.И., Степаненко А.В. Структурообразование и механические свойства диборида циркония в присутствии активирующих спекание добавок. *Электронная микроскопия и прочность материалов*. К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. 2015. Вып. 21. С. 110–127.
22. Kaufman L. *Calculation of multicomponent refractory composite phase diagrams*. 1986.
23. Zwi Y.W., Spiekane C.N.A., Boru G. The influence of chromium compounds. *Polish Soc. Comp. Mater.* 2013. Vol. 4. P. 245–249.
24. Kazemzadeh Dehdashti M., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Oxidation of zirconium diboride with niobium additions. *J. Eur. Ceram. Soc. Elsevier Ltd.* 2013. Vol. 33. P. 1591–1598.
25. Alem A., Pugh M.D. The influence of chromium oxide on the sintering behavior of silicon nitride. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2013. Vol. 10. P. 258–266.
26. Grathwohl G., Porz F., Gogotsi Y. Effect of oxidation on creep of silicon-nitride based ceramics. *Corrosion Adv. Ceram.* NATO Science Series E. 1994. Vol. 267. P. 441–452.
27. Samsonov G.V. *Handbook the Oxide*. Institute of Problems in Materials Science Academy of Sciences of the Ukrainian SSR. Kiev, USSR, 1973. 553 p.
28. Dehdashti M.K., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Effects of temperature and the incorporation of W on the oxidation of ZrB_2 ceramics. *Corros. Sci. Elsevier Ltd.* 2014. Vol. 80. P. 221–228.
29. Jerebtsov D.A., Mikhailov G.G., Sverdina S.V. Phase diagram of the system: $ZrO_2-Cr_2O_3$. *Ceram. Int.* 2001. Vol. 27. P. 247–250.
30. Gogotsi Y.G., Lavrenko V.O. *Performance Ceramics*. 1992. 191 p.

Свойства керамики $ZrB_2-SiC-CrB_2$, полученной вакуумным спеканием

П. В. Мазур, О. Н. Григорьев, Д. В. Ведель, Л. М. Мелак

Проведено исследование вакуумного спекания керамики на основе ZrB_2 в вакууме в интервале температур 1800—2100 °С с выдержкой один час. Показано, что диборид хрома активизирует процесс спекания керамики за счет уплотнения в режиме жидкофазного спекания. В результате спекания происходит взаимодействие между компонентами с образованием новых высокотемпературных фаз: CrB , ZrC и сложных твердых растворов на их основе. Добавление CrB_2 в количестве 10% (мас.) к базовому композиту $ZrB_2-10\%$ (мас.) SiC позволяет получить плотный материал уже при температуре 1950 °С с высокой механической прочностью, которая составляет примерно 500 МПа, и стойкостью к окислению при температурах от 1200 до 1500 °С, где скорость окисления не превышает 5 мг/см²·ч. Дальнейшее добавление борида хрома уменьшает прочность границ зерен, о чем свидетельствуют значения K_{IC} и зернограницной прочности, также ухудшается стойкость к окислению, что вызвано высокой упругостью хрома при температуре испытаний 1500 °С. Оксидная керамика состоит из трех слоев: верхнего боросиликатного стекла, слоя из оксида циркония, оксида кремния и боридов хрома и слоя, обедненного на кремний и бор. Сравнение керамик, полученных методами вакуумного спекания и горячего прессования, показало, что они почти не отличаются по уровню физико-механических свойств при одинаковом уровне плотности.

Ключевые слова: борид циркония, спекание, ультравысокотемпературная керамика, окисление.

Properties of $ZrB_2-SiC-CrB_2$ ceramics obtained by vacuum sintering

P. Mazur, O. Grihoriev, D. Vedel, L. Melakh

Vacuum sintering of ceramics based on ZrB_2 has been carried out at the temperature range 1800—2100 °C with an exposure of one hour. Chromium diboride activate the sintering process of ceramics due to compression in the liquid phase of the sintering mode. As a result of sintering, an interaction occurs between the components and the formation of new high-temperature phases: CrB , ZrC and complex solid solutions based on them. Adding CrB_2 to the base composite $ZrB_2-10\%$ (wt.) SiC in an amount of 10% (wt.) allows to obtain a dense material already at a temperature of 1950 °C, with high mechanical strength which is approximately 500 MPa and oxidation resistance at a temperature of from 1200 to 1500 °C, where the oxidation rate does not more than 5 mg/cm²·h. Subsequent addition of chromium boride reduces grain boundary strength, as evidenced by the values of K_{IC} and grain boundary strength, oxidation resistance also worsens due to the high evaporation of chromium at a test temperature of 1500 °C. Oxide scale of ceramics consists of three layers: the upper borosilicate glass, second layer of zirconium oxide, third silicon oxide and chromium borides and a layer with depleted elements of silicon and boron. Comparison of ceramics obtained by vacuum sintering with ceramics obtained by hot pressing shows that they almost do not differ in the level of physical mechanical properties at the same density level.

Keywords: zirconium boride, pressureless sintering, ultra-high temperature ceramics, oxidation.