УДК 620.22:621.315.612.8

М. М. Прокопів*, О. В. Харченко Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ, Україна **keramtex@ukr.net*

Новий керамічний матеріал з градієнтною структурою, одержаний із екзотермічної суміші ZrO₂–AI–C в контакті з евтектичною сумішшю 68AI₂O₃–32ZO₂ в процесі вільного спікання

Досліджено мікроструктуру, хімічний склад і властивості керамічного гетерофазного матеріалу дисперснозміиненого типу на основі ZrC-Al₂O₃-ZrO₂ з градієнтним шаром товщиною до 100 мкм евтектичної структури (% (за масою)) на основі 68Al₂O₃-32ZrO₂. Матеріал одержано з екзотермічної суміші ZrO₂-Al-C в контакті з евтектичною сумішию 68Al₂O₃-32ZrO₂ в процесі одночасного вільного спікання в середовищі аргону за температури 1700 °C впродовж 30 хв ізотермічної витримки. Показано, що введення невеликої кількості оксидів (MgO, TiO₂, Cr₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃ та ін.) в екзотермічну і евтектичну суміші дозволило зменшити T_{eem} з 1915 ${}^\circ {\rm C}$ до технологічної температури 1700 ${}^\circ {\rm C}$ з повним ущільненням екзотермічної суміші. За результатами хімічного аналізу основна структура включає дві рівноцінні матричні фази – ZrC і Al_2O_3 , з дисперсними включеннями переважно в карбідній фазі. Структура градієнтного шару, шо додатково легована оксидами металів, є квазіевтектичною, її хімічний склад відповідає хімічному складу вихідної евтектичної суміші – 68Al₂O₃-32ZrO₂. Товщина і профіль шару градієнтної структури, отриманого в процесі спікання, залежить від товщини і профілю евтектичного порошкового шлікера, нанесеного на поверхню спресованого зразка з екзотермічної суміші. Границя основної і градієнтної структури є досконалою. Твердість матеріалу основної і градієнтної структури дорівнює відповідно 18,7 і 16,5 ГПа, а тріщиностійкість К_{іс} відповідно 5,8 і 4,2 МПа м^{0,5}.

Ключові слова: керамічний матеріал, евтектика, градієнтна структура, Al₂O₃, ZrO₂, властивості.

ВСТУП

Матеріали на основі тугоплавких сполук SiC, Si₃N₄, AlN TiC, MoSi₂, ZrB₂, TiB₂ з великою долею ковалентного зв'язку здатні працювати під дією термомеханічних навантажень за температури до 1600 °C. Через це їх використовують для виготовлення деталей "гарячої ділянки" газотурбінного двигуна (ГТД), але за температури 1350 °C такі деталі піддаються інтенсивній окисній ерозії агресивного абразивного газового потоку [1]. Тому матеріали для роботи в даних умовах, крім високого опору до окиснення, повинні мати також і низьку теплопровідність.

Серед хімічних сполук найбільший опір до високотемпературного окислення мають Al₂O₃, ZrO₂, MgO та матеріали на їхній основі. Оксид цирконію

[©] М. М. ПРОКОПІВ, О. В. ХАРЧЕНКО, 2022

до того ж має найменшу ($\lambda = 2,1$ Вт/(м·К)) [2] теплопровідність, а рекомендована температура його експлуатації становить 2000–2200 °С. Він є дешевим і доступним на ринку (є вітчизняним продуктом), але має недостатню твердість і міцність.

 ZrO_2 широко використовують як термозахисний компонент в різного роду композиційних покриттях типу $ZrO_2 \cdot CaO+Ni$, $(ZrO_2 \cdot CaO+Ni)+AIN$ на деталях газотурбіних двигунів зі сплаву ВЖ-98. [1]. Високу міцність з'єднання такого покриття на практиці забезпечує формування великої (> 5) кількості шарів із плавною зміною фізичних властивостей.

Загальним недоліком технології одержання даних покриттів є необхідність застосування додаткових технологічних операцій (газотермічних, лазерних та ін.) нанесення їх на готові підкладки. Лазерні покриття мають вищу якість, але технологічна реалізації не завжди економічно вигідна в масовому виробництві деталей складної форми.

Покриття ZrO₂ з включеннями у вигляді вусів ZrB₂–MoSi₂/Mo₅Si₃ одержують високотемпературним (до 1600 °C) окисленням композиції ZrB₂– MoSi₂, попередньо нанесеної на графіт [3].

Відомо, що найменшу теплопровідність ($\lambda = 2,71BT/(M\cdot K)$) до температури 1000 °С має евтектика $68Al_2O_3-32ZrO_2^{-1}$ [4]. Це, а також невисока ціна і доступність на ринку вихідних компонентів дозволяє використовувати її як композицію для захисту поверхонь деталей від газової корозії та окиснення в умовах дії високих робочих тисків. Натомість низька (145 МПа) міцність під час згинання обмежує можливості її практичного застосування для роботи у важких умовах.

Збільшення механічної міцності й твердості було досягнуто в результаті створення композитної кераміки Al_2O_3 – ZrO_2 [5, 6] і SiC– Al_2O_3 – ZrO_2 [7]. За температури 1500 °C на її поверхні в результаті окиснення утворюється щільна структура силіманіту Al_2SiO_5 [8], яка екранує поверхню від подальшого проникнення кисню та руйнації. Однак за температури 1545 °C силіманіт розкладається з утворенням муліту, що обмежує її застосування за температур вище 1545 °C.

До недоліків технології одержання даної кераміки слід віднести високу температуру і довготривалу витримку на стадії спікання, що супроводжується ростом зерна і погіршенням властивостей [9], а також застосування малопродуктивних електроімпульсного плазмового спікання [10] і гарячого пресування [11]. Дану проблему можна вирішити, якщо основна і градієнтна структури матеріалу будуть мати хоча би частково фізично, хімічно і технологічно сумісні фази, а їх формування буде відбуватися одночасно в процесі вільного спікання.

Для одержання матеріалу основи можуть бути використані гетерофазні екзотермічні суміші MeO–Al–C (де MeO – це ZrO₂ [12], TiO₂ [13]). Так, у разі нагрівання до 1650 °C суміші ZrO₂–22Al–5C між її компонентами відбувається окисно-відновлювальна реакція з утворенням основних функціональних фаз Al₂O₃ і ZrC. На основі оптимізації компонентів вихідної суміші, їхнього співвідношення, а також параметрів гарячого пресування було розроблено висококонкурентний матеріал інструментального призначення для чистової, напівчистової перервної сухої обробки конструкційних сталей твердістю HRC > 58. Для одержання термомеханічно сумісної структури до даного ма-

¹ Тут і далі склад наведено в % (за масою).

теріалу найбільш доцільно використовувати евтектичну суміш 68Al₂O₃-32ZrO₂[4].

Основна задача, яку необхідно вирішувати, це зменшення температури даної евтектики (1915 °C) до технологічної температури (1650–1700 °C) одержання високощільної структури під час спікання екзотермічної суміші.

Одним із відомих прийомів вирішення даної проблеми є збільшення в евтектичній суміші числа хімічних елементів, наприклад, легуванням добавками MgO, TiO₂, Cr₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃ та ін. Так, щільну (залишкова мікропористість < 1 %) структуру композита на основі 50SiC і 50(68Al₂O₃-32ZrO₂) одержали спіканням за температури 1710 °C [14].

Метою даної роботи є дослідження мікроструктури, хімічного складу і властивостей гетерофазного керамічного матеріалу з градієнтною структурою, одержаного із суміші ZrO₂–Al–C в контакті з евтектичною порошковою сумішшю на основі 68Al₂O₃–32ZrO₂ і активуючими добавками MeO

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для дослідження використовували порошки α-Al₂O₃ із середнім розміром частинок 1 мкм, ZrO₂ моноклінний марки ЦРО-1 (ТУУ 14–10–098–99), алюмінієву пудру ПАП-4 (ГОСТ 5494–71) і сажу (лампову) марки С-1 (ГОСТ 18307–78).

Суміші виготовляли змішуванням з технічною водою в кульових млинах впродовж 6 год. Співвідношення компонентів в екзотермічній суміші ZrO₂–Al–C було таким, як в [12], що забезпечує в результаті високотемпературної хімічної взаємодії утворення основних фаз ZrC і Al₂O₃ та формування високощільної структури з найкращими властивостями.

Для дослідження зразки з екзотермічної суміші ZrO_2 –Al–C виготовляли холодним пресуванням після її сушки до залишку води 16–18 %, яка служила пластифікатором. Додаткову активацію процесу ущільнення за вільного спікання здійснювали за рахунок введення невеликої кількості добавок MgO, TiO₂, Cr₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃. Виготовлені холодним пресуванням зразки діаметром 19 мм покривали водним шлікером із евтектичної суміші $68Al_2O_3$ – $32ZrO_2$ з аналогічними оксидними домішками MgO, TiO₂, Cr₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃. Легування оксидними сполуками використовували для зменшення температури утворення евтектики з 1915°C до температури спікання екзотермічної суміші зразка (1700 °C).

Зразки поміщали в графітовий тигель і спікали в середовищі аргону за тиску p = 1050 Па, T = 1700 °C та за ізотермічної витримки 60 хв. Мікроструктуру матеріалу досліджували за допомогою РЕМ.

Мікротвердість основної і градієнтної структури визначали за Вікерсом на приладі ПМТ-3 за навантаження 2 Н з оптичного камерою і візуалізацією зображення на екран персонального комп'ютера. Тріщиностійкість визначали за методом Палквіста.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Діаметр зразка після спікання зменшився в 1,25 разів, що опосередковано свідчить про його повне ущільнення. Поверхня спеченого зразка покрита темно-сірою окалиною товщиною до 6–8 мкм, яка легко стирається.

На рис. 1 представлено електронне зображення фрагментів межі основної і градієнтної мікроструктури спеченого зразка з нанесеними номерами ліній в місцях, де визначали хімічний склад.

Як видно на рис. 1, *a*, на поверхні спеченого зразка з суміші ZrO₂–Al–C (лінії 1–6) сформувався градієнтний шар (лінії 6–8), що має квазіевтектичну структуру, з нерівномірною (50–100 мкм) товщиною. Очевидно, що нерівномірність товщини градієнтного шару залежить від нерівномірності товщини попередньо нанесеного шлікера.



Рис. 1. Електронне зображення межі основної (лінії 1–6) і градієнтної евтектичної (лінії 6– 8) мікроструктури зразка, спеченого за 1700 °С та ізотермічної витримки протягом 30 хв (a); фрагмент в більшому масштабі (δ).

В градієнтному евтектичному шарі каркасна фаза – це поля темного кольору, а дисперсна фаза – світлі поля. Останні розподілені стохастично, мають різну форму – від округлої до різного ступеня видовженості (5:1) та викривлені, що утворилися, ймовірно, з окремих (менших) таких же включень. Основна частина дисперсних включень має розмір від 0,2 до 5 мкм. Водночас, чим більший розмір даного включення, тим більш різноманітна його форма.

Дисперсні включення в евтектичній структурі мають дещо більший розмір в приграничній з основною структурою зоні. Це може бути наслідком впливу хімічної взаємодії між компонентами основної структури.

Евтектичний шар охоплює контури приграничних фаз основної структури, як світлого, так і темного кольору, водночас окремі частинки основної структури знаходяться в градієнтному шарі (див. рис. 1, δ), які, можливо, потрапили туди в процесі спікання. Це вказує на те, що ущільнення основної і градієнтної структур в процесі спікання відбулося одночасно і що вони мають високу термодинамічну сумісність. Відсутність розшарувань між основною і градієнтною структурами може свідчити також про високу термомеханічну сумісність між ними. Це особливо важливо для роботи в умовах термоциклічних навантажень в ГТД.

Основна структура представляє собою сильно розгалужені, взаємопереплетені темну і світлу фази. До того ж, вони є взаємолеговані більш дрібнішими частинками, що характерно для структури типу "композит в композиті", яку одержують в умовах екзотермічних реакцій [15].

Хімічний склад основної і градієнтної структур досліджували інтегрально на різних площинах шліфа на поверхні зразка.

На одному з фрагментів структури на лініях 1–6 (див. рис. 1, a) і на площі I (див. рис. 1, δ) визначали інтегральний склад структур. Вміст хімічних елементів визначали в точках 1–8 (див. рис. 1, δ). Хімічний склад градієнтної структури визначали інтегрально на лініях 7, 8 (див. рис. 1, a), і на площі II

(див. рис. 1, δ). Хімічний склад фаз евтектики визначали в точках 10–15 (див. рис. 1, δ).

За результатами хімічного аналізу основних елементів побудовано графіки інтегрального розподілу основних хімічних елементів як в градієнтній, так і в основній структурах (рис. 2).



Рис. 2. Розподіл середніх значень вмісту хімічних елементів в основній (лінії 1–6) і градієнтній (лінії 6–8) структурі шліфа зразка після спікання (див. рис. 1, *a*).

Із аналізу рис. 2 видно, що основними хімічними елементами основної і градієнтної структур є Al, Zr, O і C в різному співвідношенні. Так, співвідношення в основній структурі близьке до їхнього співвідношення у вихідній суміші й в структурі зразка, який одержували з аналогічної суміші [12] гарячим пресуванням. Співвідношення Al, Zr, O в градієнтній структурі близьке до їхнього співвідношення в складі вихідної суміші евтектики Al₂O₃–ZrO₂.

Вміст (біля 2 %) вуглецю в евтектичному шарі є наслідком утворення CO і CO₂ під час взаємодії твердого вуглецю (сажі) із основної структури зразка і графітового тигля з киснем, що знаходився в суміші з аргоном. Отже, аргон, насичений окислами вуглецю, в процесі спікання з нейтрального перетворився на хімічно активне до евтектики $68Al_2O_3$ - $32ZrO_2$ середовище. Це додатково, крім добавок MgO, TiO₂, Cr₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃, які містяться у вихідній суміші, вплинуло на зниження її температури плавлення.

В таблиці наведено середні значення вмісту хімічних елементів в фазах основної (точки 1–8) і градієнтної структур (точки 10–15) (див. рис. 1, δ). Видно, що матрична сіра фаза основної структури є дуже неоднорідною за хімічним складом елементів, що ускладнює встановлення їхнього реального співвідношення, але основними хімічними елементами є Zr і C (точки 4 і 5). Вона містить дисперсні частинка світло-сірого кольору (точка 3), склад яких є полікарбідним.

Дисперсними є частинки світло-сірого кольору (точки 1, 2), які за хімічним складом відповідають оксиду цирконію.

Аналіз результатів таблиці і порівняння з даними [12], дає можливість допустити, що основна структура зразка включає дві матричні фази: частинки сірого кольору на основі ZrC (43 % за площею) і чорного – фаза Al₂O₃ (39 %), легована Cr, Mg, Ti, Fe, Si. Дисперсними фазами є ZrO₂ (11 %) і частинки, які містять Zr, Cr, Ti, C, i O (7 %).

Хімічний склад евтектичної структури є класичним і включає дві основні фази: матричну на основі оксиду алюмінію, леговану Сг, Fe, Si, Ti та вуглецем, і дисперсну – на основі оксиду цирконію, леговану вуглецем. Отже, оксидні добавки у вихідній евтектичній суміші під час спікання легують переважно новоутворену матричну фазу – оксид алюмінію. Як видно на рис. 2, загальний вміст легованих елементів однаковий як в основній, так і в градієнтній структурі.

Точка	Вміст хімічних елементів, %								
	С	0	AI	Si	Ti	Cr	Fe	Zr	Mg
1, 2	5,47	24,40	0,23	0,00	2,04	0,00	0,00	71,34	0,51
3	10,60	1,50	0,04	11,75	11,13	25,38	20,07	19,03	0,5
4, 5	12,35	1,52	0,92	2,88	5,92	4,61	2,89	58,44	0,58
6–8	6,70	46,29	39,05	0,00	0,24	6,16	1,08	0,14	0,35
10-12	5,70	23,45	0,18	0,10	0,19	0,84	0,33	68,99	0,22
13–15	2,22	45,70	46,61	0,59	0,41	3,42	1,00	0,16	0,5

Результати хімічного аналізу шліфа зразка після спікання (див. рис. 1, б)

На рис. 3 приведено діаграми мікротвердості й тріщиностійкості основної і градієнтної структур.



Рис. 3. Діаграми мікротвердості HV за навантаження 2 H (I) і тріщиностійкості K_{Ic} (II) основної (\blacksquare) і градієнтної (\Box) структур спеченого зразка.

Встановлено, що мікротвердість і тріщиностійкість основної структури дорівнювали відповідно 18,7 ГПа і 5,8 МПа·м^{0,5}, що є близьким до значень для матеріалу, одержаного з подібної за хімічним складом суміші ZrO_2 –Al–C, але в процесі малопродуктивного методу гарячого пресування [12].

Мікротвердість (16,7 ГПа) і тріщиностійкість (4,2 МПа·м^{0,5}) градієнтної структури також характеризують її, як матеріал з високими функціональними властивостями, який можна використовувати як захисний шар деталей "гарячої ділянки" ГТД.

ВИСНОВКИ

Одержаний гетерофазний керамічний матеріал ZrC–Al₂O₃–ZrO₂ з градієнтним шаром товщиною до 100 мкм евтектичної структури на основі $68Al_2O_3$ –32ZrO₂ за твердістю, тріщиностійкістю й фазовим складом як основної, так і градієнтної структур, а також за їхньою високопродуктивною технологією вільного спікання з дешевих і доступних на ринку порошків ZrO₂, Al, C, є функціонально привабливим композиційним матеріалом для виготовлення деталей "гарячої ділянки" ГТД для роботи за температур вище 1600 °C.

Представлені результати розширять технологічні можливості одержання нових багатофункціональних висококонкурентних керамічних гетерофазних матеріалів для роботи у важких умовах.

M. M. Prokopiv, O. V. Kharchenko Bakul Institute for Superhard Materials, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine A new ceramic material with a gradient structure obtained from an exothermic mixture of ZrO₂–Al–C in contact with a eutectic mixture 68Al₂O₃–32ZO₂ in the process of free sintering

The microstructure, chemical composition, and properties of a dispersionstrengthened ceramic heterophase material based on ZrC-Al₂O₃-ZrO₂ with a gradient layer up to 100 μ m thick of the eutectic structure (wt %) based on $68Al_2O_3$ -32ZrO₂ were studied. The material was obtained from the exothermic mixture ZrO_2 -Al-C in contact with the eutectic mixture $68Al_2O_3$ -32ZrO₂ in the process of simultaneous free sintering in an argon environment at a temperature of 1700 $^{\circ}$ C during 30 min of isothermal exposure. It was shown that the introduction of a small amount of oxides (MgO, TiO₂, Cr₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃, etc.) into the exothermic and eutectic mixture made it possible to reduce the eutectic temperature from 1915 $^{\circ}$ C to the technological temperature of 1700 $^{\circ}$ C with complete compaction of the exothermic mixture. According to the results of chemical analysis, the main structure includes two equivalent matrix phases – ZrC and Al_2O_3 , with dispersed inclusions mainly in the carbide phase. The structure of the gradient layer, which is additionally doped with metal oxides, is quasi-eutectic, its chemical composition corresponds to the chemical composition of the original eutectic mixture $- 68Al_2O_3$ -32ZrO₂. The thickness and profile of the layer of the gradient structure obtained in the sintering process depends on the thickness and profile of the eutectic powder slurry applied to the surface of the compressed sample from the exothermic mixture. The border of the main and gradient structure is perfect. The hardness of the material of the main and gradient structures is 18.7 and 16.5 GPa, respectively, and the crack resistance K_{lc} is 5.8 and $4.2 MPa \cdot m^{0.5}$, respectively.

Keywords: ceramic material, eutectic, gradient structure, Al₂O₃, ZrO₂,

properties.

- 1. Мулякаев Л.М. Защитные покрытия деталей газотурбинных двигателей. *Технология металлов.* 2000. № 9. С. 41–48.
- Xu Z.H., He L.M., Mu R.D., He S.M. Huanga G.H., Cao X.Q. Double-ceramic-layer thermal barrier coatings based on La₂(Zr_{0,7}Ce_{0,3})₂O₇/La₂Ce₂O₇ deposited by electron-beam-physical vapor deposition. *Appl. Surf. Sci.* 2010. Vol. 256. P. 3661–3668.
- 3. Лавренко В.О., Панасюк А.Д., Григорьєв О.М., Коротеєв О.В., Котенко В.А. Особливості процесу високотемпературного окислення на повітрі керамічних матеріалів системи ZrB₂-MoSi₂. *Порошкова металургія*. 2012. № 1/2. С. 131–137.
- 4. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. Киев: Наук. думка, 1970. 544 с.
- Perez-Rigueiro J., Pastor J.Y., Llorca J., Elices M., Miranzo P., Moya J.S. Revisiting the mechanical behavior of alumina/silicon carbide nanocomposites, *Acta Mater.* 1998. Vol. 46. P. 5399–5411.
- 6. Liu G.J., Qiu H.B., Todd R., Brook R.J., Guo J.K. Processing and mechanical behavior of Al₂O₃/ZrO₂ nanocomposites. *Mater. Res. Bull.* 1998. Vol. 33. P. 281–288.
- 7. Уманський О.П., Довгаль А.Г., Панасюк А.Д., Костенко О.Д. Вплив складу і структури композиційної кераміки на основі карбіду кремнію на механізми зношування. *Порошкова металургія*. 2012. № 7/8. С. 92–102
- Dovgal A.G. Development of the thermal barrier coating for heat affected components of aircraft ground support equipment. *Proc. National Aviation University.* 2014. Vol. 4, no. 61. P. 100–104.
- Matsui K., Ohmichi N., Ohgai M., Yoshida H., Ikuhara Y. Effect of alumina-doping on grain boundary segregation-induced phase transformation in yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal. *J. Mater. Res.* 2006. Vol. 21, no. 9. P. 2278–2289.

- Vovk R.V., Prokopiv N.M., Chishkala V.A., Kislitsa M.V. Investigation of structure and properties of composite material Al₂O₃–SiC obtained by electroconsolidation process. *Functional Mater.* 2018. Vol. 25, no. 1. P. 43–47.
- 11. Дмитриченко М.Ф., Приймак Л.Б., Довгаль А.Г., Білякович О.М., Савчук А.М., Туриця Ю.О. Вибір складу підшару для термобар'єрних покриттів теплонавантажених деталей авіаційної наземної техніки. *Проблеми трибології*. 2017. № 3. С. 69–75.
- 12. Прокопив Н.М., Джелялов С.И. Металлографические и рентгеноструктурные исследование материалов, полученных при горячем прессовании смеси ZrO_{2(m)}–Al–C с различным содержанием углерода. Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля. 2007. Вып. 10. С. 494–497.
- 13. Xia T., Liu T., Zhao W., Wang T. The form of phases in the TiC–Al₂O₃ composites combustion synthesized from TiO₂–Al–C. *J. Gansu Univ. Tehnol.* 1997. No. 1. P. 16–20.
- Dovgal A.G., Varijukhno V.V., Pryimak L.B. Effect of the structure formation of SiC–Al₂O₃ composites with various activating dopants on their strength and hardness. *J. Superhard Mater.* 2020. Vol. 42, no. 2. P. 96–100.
- Prokopiv M.M., Harchenko O.V. Structure and properties of a tool material prepared by hot pressing from the exothermic mixture of Cr₂O₃–AlN micropowders. J. Superhard Mater. 2020. Vol. 42, no. 5. P. 302–310.

Надійшла до редакції 22.02.22 Після доопрацювання 07.05.22 Прийнята до опублікування 08.05.22