

Одержання, структура, властивості

УДК 661.883:536.45

**Т. О. Прихна^{1,4,*}, А. С. Локаткіна¹, П. П. Барвіцький¹,
М. В. Карпець^{1,2,4}, С. С. Пономарьов³, А. А. Бондар⁴,
Б. Бюхнер⁵, Й. Вернер⁵, Р. Ключе⁵, В. Є. Моціль¹,
О. І. Боримський¹, Л. М. Девін¹, С. В. Ричев¹, Р. Хаббер⁶,
Зейнеп Айгузер Ясар⁶, Б. Матовіч⁷, М. Руцький⁸,
О. В. Присяжна¹**

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля
НАН України, м. Київ, Україна

²Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського”,
м. Київ, Україна

³Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова
НАН України, м. Київ, Україна

⁴Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича
НАН України, м. Київ, Україна

⁵Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstofforschung,
Dresden, Germany

⁶Department of Materials Science and Engineering, Rutgers,
The State University of New Jersey, Piscataway, USA

⁷Institute of Nuclear Sciences Vinča, Materials Science Laboratory,
Belgrade University, Belgrade, Serbia

⁸Faculty of Mechanical Engineering, Kazimierz Pulaski University
of Technology and Humanities in Radom, Radom, Poland

**prikhna@ukr.net*

Структура, механічні властивості та високотемпературна стійкість матеріалів на основі ZrB_2 та HfB_2

Досліджено структуру, механічні характеристики й високотемпературну стійкість у вакуумі та на повітрі спечених за високого квазігідростатичного тиску (4,1 ГПа) та за допомогою гарячого пресування (за тиску 30 МПа) матеріалів на основі ZrB_2 і HfB_2 без добавок та з добавками SiC і Si_3N_4 . Показано,

© Т. О. ПРИХНА, А. С. ЛОКАТКІНА, П. П. БАРВІЦЬКИЙ, М. В. КАРПЕЦЬ, С. С. ПОНОМАРЬОВ, А. А. БОНДАР,
Б. БЮХНЕР, Й. ВЕРНЕР, Р. КЛЮЧЕ, В. Є. МОЦІЛЬ, О. І. БОРИМСЬКИЙ, Л. М. ДЕВІН, С. В. РИЧЕВ, Р. ХАБЕР,
ЗЕЙНЕП АЙГУЗЕР ЯСАР, Б. МАТОВІЧ, М. РУЦЬКИЙ, О. В. ПРИСЯЖНА, 2023

що нетривале (4 хв) спікання в умовах високого тиску за порівняно невисокої (1800 °C) температури дозволяє значно покращити механічні властивості матеріалів у порівнянні з аналогічними, одержаними іншими методами (гарячим пресуванням та іскро-плазмовим спіканням). У разі спікання за високого (4,1 ГПа) тиску добавка 20 % (за масою) SiC до ZrB₂ і 30 % (за масою) SiC до HfB₂ приводить до зниження питомої ваги ZrB₂ і HfB₂ та підвищення твердості (на 17 і 46 % відповідно) і тріщиностійкості (на 40 і 21 % відповідно). У разі додавання SiC відбувається формування твердих розчинів через взаємну дифузію C і Si в матричні фази ZrB₂ або HfB₂ та незначну дифузію Zr і Hf в області, збагачені SiC. Під час спікання ZrB₂ і HfB₂ без добавок за високого тиску покращення механічних властивостей починається утворенням у спеченому матеріалі міцніших зв'язків між зернами. Додавання SiC до ZrB₂ децю знижує модуль Юнга, але підвищує демпфувальну здатність отриманих матеріалів. Одночасне додавання SiC і Si₃N₄ до ZrB₂ приводить меншою мірою до зростання твердості, але веде до подальшого підвищення тріщиностійкості. Температура плавлення у вакуумі спечених ZrB₂ і HfB₂ виявилася істотно вищою, ніж у матеріалів з добавками SiC. Композитний матеріал, виготовлений з суміші HfB₂-30 % (за масою) SiC мав густину $\rho = 6,21 \text{ г/см}^3$, мікротвердість $H_V(9,8 \text{ Н}) = 38,1 \pm 1,4 \text{ ГПа}$, $H_V(49 \text{ Н}) = 27,7 \pm 0,24 \text{ ГПа}$, $H_V(98 \text{ Н}) = 26,3 \pm 2,03 \text{ ГПа}$, тріщиностійкість $K_{Ic}(9,8 \text{ Н}) = 8,2 \pm 0,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$, $K_{Ic}(49 \text{ Н}) = 6,8 \pm 0,6 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$, $K_{Ic}(98 \text{ Н}) = 6,4 \pm 0,11 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$, що істотно вище за аналогічні характеристики HfB₂, спеченого в тих же умовах, але без добавок.

Ключові слова: тугоплавкі бориди, SiC, Si₃N₄, композити, ультрависокотемпературні матеріали, спікання в умовах високих тисків і температур, гаряче пресування, електронна мікроскопія, механічні властивості, температура плавлення у вакуумі, високотемпературна стійкість до окислення.

ВСТУП

Для втілення в життя різноманітних аерокосмічних і ядерних програм, для створення наступного покоління гіперзвукових космічних апаратів, що повертаються, апаратів, які мають бути оснащені аеродинамічними поверхнями з гострими кутами між ними, наприклад, передні кромки крил чи носові наконечники теплового захисту, а також деякі компоненти двигунів, високопродуктивні різальні інструменти потребують розробки нових вогнетривких матеріалів, що працюють у нейтральних та в окислювальних середовищах за температур до 1600–2000 °C [1].

До надвисокотемпературних матеріалів можна віднести сполуки, що містять перехідний метал, такий як Zr, Hf, Ta, Mo, W, Nb, поєднаний з B, C, N. Дибориди і карбіди IV–V груп перехідних металів мають дуже високу (> 2500 °C) температуру плавлення, високі механічні характеристики (твердість, тріщиностійкість) та високу термічну стійкість, і тому їх можна рекомендувати для застосування у ультрависокотемпературній конструкційній кераміці [1–7]. Виняткове поєднання у ZrB₂ і HfB₂ високої температури плавлення (3245 °C для ZrB₂ і 3380 °C для HfB₂ [5]) з високою теплопровідністю, високими механічними характеристиками, стійкістю до високотемпературної абляції в окислювальному середовищі через здатність утворювати захисні, стійкі до окислення окалини за підвищених температур [1], робить ці матеріали особливо перспективними для ультрависокотемпературних застосувань. Вважається, що чим вище міцність матеріалу за кімнатної температури, тим вищою буде його міцність під час дії високих температур [5].

Попередні дослідження авторів дозволили суттєво підвищити механічні характеристики кераміки з карбіду бору через додавання 20 % (за масою) SiC до вихідного порошку В₄С перед гарячим пресуванням, що було пояснено

розчиненням під час спікання деякої кількості кремнію у матричній фазі карбиду бору [8]. Відомо, що додавання SiC до ZrB₂ і HfB₂ [1, 5–12] підвищує міцність під час згинання і тріщиностійкість, тому SiC було обрано, як одну з добавок у цьому дослідженні. Також, деякими дослідниками [5] встановлено, що міцність під час згинання для чистого ZrB₂ змінюється від 275 до 629 МПа, а додавання 10–30 % (за масою) SiC (зернистістю 1–6 мкм) може привести до максимального (1089 МПа) значення міцності під час згинання. Додавати більшу кількість SiC до ZrB₂ недоцільно через нижчий коефіцієнт теплового розширення SiC, який дорівнює $4,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ від кімнатної температури до 300 °С, у порівнянні з ZrB₂ – $5,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ від кімнатної температури до 600 °С, що може призводити до виникнення додаткових напруг у композиті ZrB₂–SiC під час термоцикування. Таку ж тенденцію, стосовно значень міцності під час згинання, спостерігали і для кераміки на основі HfB₂, яка хоча і має більшу питому вагу та вартість, у порівнянні з ZrB₂, але має також і важливі переваги. Фундаментальною відмінністю її властивостей є переріз захоплення теплових нейтронів, який у сполуках гафнію на три порядки вищий, ніж у сполуках цирконію. Відносно висока питома вага HfB₂ (11,20 проти 6,12 г/см³ у ZrB₂) може бути корисною, наприклад, для зміщення центру тяжіння у деяких схемах аеродинамічних систем високої підйомної сили (High-Lift System Aerodynamics) [7]. У табл. 1 наведено механічні характеристики матеріалів на основі ZrB₂ і HfB₂ (без добавок та з добавками SiC), отриманих методами гарячого пресування (ГП) та іскро-плазмового спікання (ІПС), взяті з літературних джерел. Для матеріалу, виготовленого з ZrB₂–15SiC¹ за температури 1820 °С за допомогою ГП під 35 МПа протягом 7 хв, було визначено модуль Юнга $E = 480 \pm 4$ ГПа і коефіцієнт Пуассона $\mu = 0,13$ [12]. Для матеріалів, отриманих з HfB₂–30SiC–2TaSi₂ методом ІПС за температури 2100 °С і тиску 30 МПа протягом 3 хв, $E = 488 \pm 4$ ГПа, $\mu = 0,088$, а для матеріалу, одержаного методом ГП за температури 1900 °С і тиску 30 МПа протягом 35 хв, $E = 506 \pm 4$ ГПа, $\mu = 0,121$ [1].

Відомо про позитивний вплив додавання Si₃N₄ на процес спікання та подальше збільшення стійкості до окислення керамічних інструментів на основі ZrB₂/SiC [13, 14]. Додавання Si₃N₄ привело до збільшення густини та зменшення пористості композиційного матеріалу на основі ZrB₂/SiC, спеченого у процесі ІПС [14]. Товщина оксидного шару та приріст маси через формування окисної плівки на керамічному інструменті з ZrB₂/SiC/Si₃N₄ за температури окислення 1300 °С виявилися меншими на 8,2 і 11,8 % відповідно, порівняно з керамічним інструментом з ZrB₂/SiC [14]. Міцність під час згинання матеріалу ZrB₂/SiC/Si₃N₄ після окислення була вищою на 116,1 %, порівняно з матеріалом ZrB₂/SiC (товщина оксидного шару, приріст маси в результаті окиснення та міцність під час згинання ZrB₂/SiC/Si₃N₄ після окиснення становили: 8,476 мкм, 1,436 мг·см⁻² і 891 МПа, відповідно) [14]. Автори [14] повідомляють, що щільна оксидна плівка, яка утворюється на поверхні кераміки ZrB₂/SiC/Si₃N₄ під час окислення, покращує її окислювальну стійкість.

Під час виготовлення матеріалів під високим тиском (4,1 ГПа) і за високої температури (метод НР–НТ) очікували подальшого покращення механічних характеристик кераміки на основі ZrB₂ та HfB₂ за рахунок можливого утворення твердих розчинів, а також сподівались знизити температуру та час спікання, порівняно з ГП. Паралельно ті ж самі матеріали виготовляли і методом ГП, щоб оцінити можливий ефект від використання більш високого

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

тиску при спіканні. Розроблені нами апарати високого тиску (АВТ) великого об'єму (до 6300 см³) роблять перспективним використання техніки НР–НТ для промислового виробництва даних матеріалів.

Таблиця 1. Спосіб виготовлення і механічні характеристики матеріалів на основі ZrB₂ і HfB₂: мікротвердість за Віккерсом H_V, тріщиностійкість K_{IC}, густина ρ, міцність під час згинання σ_{зг} за кімнатної температури

| Матеріал, посилання | Спосіб і умови отримання (температура, тиск, час витримки) | H _V , ГПа | K _{IC} , МПа·м ^{0,5} за навантаження 9,8 Н | ρ, г/см ³ | σ _{зг} , МПа |
|---|--|----------------------|--|----------------------|-----------------------|
| ZrB ₂ [5] | ІПС (2000 °С, 50 МПа, 6 хв) | 16,5±0,9 | 3,6±0,3 | 5,83 | 450±40 |
| ZrB ₂ [11] | ГП (1900 °С, 30 МПа) | 8,2±0,4 | 2,35±0,15 | 5,28 | 350±30 |
| ZrB ₂ +20SiC [5] | ІПС (1950 °С, 50 МПа, 4 хв) | 21,1±0,6 | 6,4±0,6 | 5,46 | 700±90 |
| ZrB ₂ +30SiC [9] | ГП (1950 °С, 30 МПа) | – | – | безпористий | 705±120 |
| ZrB ₂ +15SiC [12] | ГП (1820 °С, 35 МПа, 7 хв) | 17,7±0,4 | 4,07±0,03 | 5,67 | 887±125 |
| ZrB ₂ +20SiC+2La ₂ O ₃ [5] | ІПС (1950 °С, 50 МПа, 3 хв) | 19,3±0,6 | 5,2±0,5 | 5,51 | 600±70 |
| HfB ₂ [5] | ІПС, 2100 °С, 50 МПа, 5 хв) | 19,8±0,7 | 3,5±0,4 | 10,42 | 510±50 |
| HfB ₂ +20SiC [5] | ІПС (2000 °С, 50 МПа, 4 хв) | 27,0±0,6 | 5,0±0,4 | 9,03 | 620±50 |
| HfB ₂ +30SiC [12] | ІПС, 2100 °С, 30 МПа, 2 хв) | 26±1,0 | 3,9±0,3 | 8,72 | 590±50 |
| HfB ₂ +30SiC+2TaSi ₂ [1] | ІПС (2100 °С, 30 МПа, 3 хв) | – | 4,65±0,05 | 8,66 | 465±225 |
| HfB ₂ +30SiC+2TaSi ₂ [1] | ГП (1900 °С, 30 МПа, 35 хв) | – | 3,6±0,5 | 8,62 | 665±75 |
| HfB ₂ +20SiC+2La ₂ O ₃ [5] | ІПС (2000 °С, 50 МПа, 3 хв) | 24,2±0,8 | 4,4±0,4 | 8,96 | 690±40 |

ТЕХНІКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Порошки ZrB₂ та HfB₂ без добавок і суміші ZrB₂–20SiC, ZrB₂–30SiC, ZrB₂–20SiC–4Si₃N₄, HfB₂–30SiC і HfB₂–40SiC спікали під високим квазіізостатичним тиском 4,1 ГПа за температури 1800 °С (методом НР–НТ) протягом 8 хв (4 хв нагрівання та 4 хв витримування за максимальної температури, потім нагрів відключали). В дослідженнях було використано комерційно доступні порошки. Фазовий склад та параметри кристалічної ґратки порошоків були досліджені авторами (табл. 2). Зразки, що виготовляли методом НР–НТ у АВТ типу “гороїд”, мали діаметр ~ 15 мм і висоту 7 мм. Бічна поверхня зразка контактувала з графітовим нагрівником, а торцеві поверхні – з таблетками з гексагонального нітриду бору. Температуру (1800 °С) та тиск (4.1 ГПа) визначали за попередньо одержаними за допомогою реперів та термопар градувальними кривими. Також зразки виготовляли методом ГП за тиску 30 МПа в діапазоні температур 1850–2000 °С. Після нагріву до максимальної температури (протягом 1–2 год) витримка становила 0,08–1 год, після чого нагрів відключали. Методом ГП спікали зразки діаметром 30 мм висотою 10 мм. Наявне у ІНМ НАН України обладнання для ГП дозволяє виготовляти зразки діаметром до 300 мм. Температуру спікання у процесі ГП визначали за допомогою пірометра. Максимальна температура, за якої проводили процес спікання, визначалась досягненням максимальної усадки композиційного матеріалу і не допущенням витікання розплаву з прес-форми.

Гаряче пресування проводили у графітових прес-формах, на стінки яких наносили тонкий шар нітриду бору.

У табл. 2 наведено результати виконаного авторами рентгеноструктурного дослідження із застосуванням уточнення методом Рітвельда фазового складу вихідних ZrB_2 (ТУ 6-09-03-46-75) та HfB_2 (ТУ 6-09-03-418-75) порошків з розміром зерна < 10 мкм, які містили 0,1 та 0,2 % домішкового вуглецю відповідно, SiC (5–10 мкм, CAS 409-21-2 LTD “KM-Labc”) та Si_3N_4 .

Таблиця 2. Фазовий склад та параметри кристалічної ґратки *a*, *b*, *c* вихідних комерційних порошків

| Вихідний порошок | Фазовий склад, % (за масою) | Параметр кристалічної ґратки, нм | | |
|------------------|--------------------------------|-------------------------------------|----------|----------|
| | | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> |
| ZrB_2 | ZrB_2 – 97 | 0,3168 | | 0,3530 |
| | <i>t</i> - ZrO_2 – 1 | 0,3604 | | 0,5208 |
| | <i>m</i> - ZrO_2 – 2 | 0,5153 | 0,5210 | 0,5310 |
| HfB_2 | ~ 100 | 0,3143 | | 0,3476 |
| Si_3N_4 | α - Si_3N_4 – 4 | 0,7747 | | 0,5620 |
| | β - Si_3N_4 – 96 | 0,7599 | | 0,2907 |
| SiC | β -SiC – ~ 100 | 0,4359 | | |

C, SiO_2 – невелика кількість

Добавки SiC і Si_3N_4 змішували всуху з порошками диборидів за допомогою планетарного активатора (1–3 хв).

Структуру зразків досліджували методом рентгенівської дифракції на дифрактометрі Ultima IV (Rigaku) на монохроматичному випромінюванні $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,541841 \text{ \AA}$) в діапазоні кутів $2\theta = 8^\circ$ – 88° з кроком сканування $0,05$ град і часом експозиції в точці 2 с. В якості монохроматора використовували монокристал графіту, встановлений на дифрагованому пучку. Аналіз експериментальних даних проводили за допомогою програм PowderCell 2.4, що дозволяють реалізувати повне уточнення профілю за методом Рітвельда [15].

Мікротвердість за Віккерсом і тріщиностійкість визначали за допомогою твердоміра FALCON 500 (Нідерланди), обладнаного оптичним мікроскопом, цифровою 5-мегапіксельною камерою та комп'ютером. Твердість і тріщиностійкість визначали за навантажень 9,8, 49 і 98 Н, для кожного навантаження робили не менше п'яти відбитків.

Модуль пружності розраховували за методикою, описаною в [16, 17], з використанням нижньої моди коливань дисків, оскільки вона мала найбільший практичний інтерес і забезпечувала високу надійність реєстрації резонансу.

Температури початкового плавлення матеріалів у вакуумі визначали за методикою Пірані–Альтертума [18] з використанням пірометра ЕОР-68. Інструментальні похибки приладу становлять ± 4 °C за температури 1400–2000 °C та ± 12 °C за 2000–3000 °C. Техніку Пірані–Альтертума та оцінку похибок вимірювання детально описано в [19, 20].

Стабільність фаз під час окислення досліджували до температури 1600 °C з використанням диференціального термічного (ДТА) та термогравіметричного (ТГА) аналізів, одержаних за допомогою приладу TAG16 фірми “Setaram” у потоці штучного повітря (20 стандартних cm^3 /хв або 20 sccm). Зразки розміщували в тиглі з Al_2O_3 об'ємом 100 мл і нагрівали з постійною швидкістю

(зазвичай 10 К/хв). Різницю температур між зразком і контрольним тиглем, яка пропорційна тепловому потоку від зразка, вимірювали за допомогою термопар Pt/PtRh10. Зміни маси реєстрували за допомогою дуже чутливих симетричних терезів (межа визначення – < 1 мкг). Система TAG є однією з найточніших у світі ізотермічних систем. Крім того, прилад містить пару узгоджених печей, що усуває ефект дрейфу. Він є високоефективним у разі вивчення корозії та/або окислення.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Склад вихідних сумішей, параметри спікання, фазовий склад спечених матеріалів та параметри елементарної комірки присутніх у матеріалах фаз після спікання, визначені методом рентгеноструктурного аналізу з використанням уточнення методом Рітвельда, наведено в табл. 3. Результати дослідження твердості й тріщиностійкості матеріалів, спечених в умовах НР–НТ, до та після нагрівання у вакуумі до температур початку плавлення або їхньої механічної руйнації наведено в табл. 4 та на рис. 1, а, б. Для встановлення температури початку плавлення у вакуумі було використано спеціальні зразки у формі прямокутних брусків 4×6×12 мм (див. рис. 1, в), з просвердленими невеликими (діаметром 1 мм) глухими отворами, перпендикулярними до однієї зі сторін, що мала розміри 4×12 мм, на глибину 2/3 товщини бруска, тобто 4 мм. Отже, товщина стінок між краєм отвору і краєм бруска становила всього 1,5 мм (якщо стінка була товстішою, то енергії лазера було недостатньо, щоб нагріти матеріали до температури плавлення). Зразок знаходився у вакуумній камері з прозорою передньою стінкою, через яку на зразок у зроблений глухий отвір спрямовували лазерний промінь та спостерігали за утворенням краплі розплаву. Матеріали нагрівали лазером до температури, коли в отворі з'явилася перша крапля розплаву. Результати пірометричних вимірювань температур плавлення у вакуумі та результати дослідження механічних властивостей до і після нагрівання до температур плавлення також наведено в табл. 4 і на рис. 1, а, б.

Дослідження температури плавлення у вакуумі показали, що матеріали, спечені в умовах НР–НТ з порошків ZrB₂ або HfB₂ без добавок, не розплавився після нагрівання до 2970 °С, але розтріскувались за цієї температури (через великий перепад температур і досить тонку стінку між краєм отвору і краєм прямокутного зразка). У разі матеріалів з додаванням SiC або SiC та Si₃N₄, спечених в умовах НР–НТ, початок плавлення спостерігали вже за 2150–2160 °С і розтріскування зразків не мало місця. Твердість матеріалів і тріщиностійкість (див. табл. 4, рис. 1, а, б) істотно знизилася після нагріву до температур початку плавлення чи розтріскування. Так, твердість (за навантаження на індентор 9,8 Н) матеріалу, виготовленого з ZrB₂, зменшилася на 19 %, а тріщиностійкість – на 28 %, а виготовленого з ZrB₂–20SiC – на 47 і 32 % відповідно. Спечений з ZrB₂–20SiC матеріал (зразок 2) мав густину 5,04 г/см³, $H_V(9,8 \text{ Н}) = 24,2 \pm 1,0$ ГПа, $H_V(49 \text{ Н}) = 16,7 \pm 1,1$ ГПа, $K_{Ic}(49 \text{ Н}) = 7,1 \pm 1,55$ МПа·м^{0,5}. Спечений в умовах НР–НТ HfB₂ (зразок 4, густина якого 10,42 г/см³) перед нагріванням мав твердість $H_V(9,8 \text{ Н}) = 21,3 \pm 0,84$ ГПа, $H_V(49 \text{ Н}) = 19,3 \pm 1,34$ ГПа та $H_V(98 \text{ Н}) = 19,2 \pm 0,5$ ГПа, а тріщиностійкість $K_{Ic}(49 \text{ Н}) = 7,2$ МПа·м^{0,5}; ZrB₂ (зразок 1 з густиною 6,2 г/см³) мав такі характеристики: $H_V(9,8 \text{ Н}) = 17,7 \pm 0,6$ ГПа, $H_V(49 \text{ Н}) = 15,4 \pm 1,2$ ГПа та $H_V(98 \text{ Н}) = 15,3 \pm 0,4$ ГПа, $K_{Ic}(9,8 \text{ Н}) = 4,3$ МПа·м^{0,5}. Спечений в умовах НР–НТ матеріал з HfB₂–30SiC (зразок 5 з густиною 6,21 г/см³) мав $H_V(9,8 \text{ Н}) = 38,1 \pm 1,4$ ГПа, $H_V(49 \text{ Н}) = 27,7 \pm 2,8$ ГПа, $H_V(98 \text{ Н}) = 26,3 \pm 2,03$ ГПа і $K_{Ic}(9,8 \text{ Н}) = 8,2 \pm 0,2$ МПа·м^{0,5}, $K_{Ic}(49 \text{ Н}) = 6,8 \pm 0,6$ МПа·м^{0,5}, $K_{Ic}(96 \text{ Н}) = 6,4 \pm 0,11$ МПа·м^{0,5}.

Тобто, для HfB_2 твердість зменшилася на 46 % і тріщиностійкість – на 70 %, а для $\text{HfB}_2\text{-30SiC}$ – на 41 і 5 % відповідно.

Таблиця 3. Склад вихідної суміші, параметри спікання (тиск p , температура T , час витримки τ), фазовий склад спечених матеріалів на основі ZrB_2 та HfB_2 , параметри елементарної комірки (a , c) фаз, присутніх у матеріалах, густина ρ , пористість P

| Зразок | Склад вихідної шихти | p , ГПа | T , °C | τ , год | Фазовий склад, % (за масою) | Параметр елементарної комірки, нм | | ρ , г/см ³ | P , % |
|------------------------|---|-----------|----------|--------------|---|-----------------------------------|------------------|----------------------------|---------|
| | | | | | | a | c | | |
| Спікання методом НР–НТ | | | | | | | | | |
| 1 | ZrB_2 | 4,1 | 1800 | 0,13 | ZrB_2 – 100 | 0,3168 | 0,3528 | 6,2 | ~ 0 |
| 2 | $\text{ZrB}_2\text{-20SiC}$ | 4,1 | 1800 | 0,13 | ZrB_2 – 80 $\beta\text{-SiC}$ – 20 | 0,3169 0,4359 | 0,3508 | 5,04 | ~ 2,0 |
| 3 | $\text{ZrB}_2\text{-20SiC-4Si}_3\text{N}_4$ | 4,1 | 1800 | 0,13 | ZrB_2 – 78 $\beta\text{-SiC}$ – 20 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ – 2 | 0,3168 0,4357 0,7609 | 0,3529 0,2906 | 4,98 | ~ 1,8 |
| 4 | HfB_2 | 4,1 | 1800 | 0,13 | HfB_2 – 100 | 0,3141 | 0,3473 | 10,42 | ~ 1,0 |
| 5 | $\text{HfB}_2\text{-30SiC}$ | 4,1 | 1800 | 0,13 | HfB_2 – 72 $\beta\text{-SiC}$ – 28 | 0,3143 0,4358 | 0,3475 | 6,21 | ~ 3,9 |
| 6 | $\text{HfB}_2\text{-40SiC}$ | 4,1 | 1800 | 0,13 | HfB_2 – 64 $\beta\text{-SiC}$ – 36 | 0,3141 0,4358 | 0,3474 | 7,27 | 0 |
| Спікання методом ГП | | | | | | | | | |
| 7 | ZrB_2 | 0,025 | 2000 | | ZrB_2 – 100 | 0,3168 | 0,3531 | 5,97 | 1,8 |
| 8 | $\text{ZrB}_2\text{-20SiC}$ | 0,03 | 1900 | 0,08 | ZrB_2 – 82 $\beta\text{-SiC}$ – 18 | 0,3166 0,4356 | 0,3528 | 4,02 | ~ 23,0 |
| 9 | $\text{ZrB}_2\text{-20SiC}$ | 0,03 | 1900 | 1,00 | ZrB_2 – 85 $\beta\text{-SiC}$ – 15 | 0,3163, 0,4353 | 0,3523 | 25 | ~ 0 |
| 10 | $\text{ZrB}_2\text{-30SiC}$ | 0,03 | 1900 | 1,00 | ZrB_2 – 72 $\beta\text{-SiC}$ – 28 | 0,3165 0,4356 | 0,3524 | 5,25 | ~ 0 |
| 11 | HfB_2 | 0,03 | 1850 | 1,00 | HfB_2 – 100 | 0,3142 | 0,3473 | 10,79 | ~ 0 |
| 12 | $\text{HfB}_2\text{-30SiC}$ | 0,02 | 1900 | 0,08 | HfB_2 – 70 $\beta\text{-SiC}$ – 30 | 0,3141 0,4356 | 0,3473 | 5,84 | ~ 7,0 |

Механічні характеристики (мікротвердість і тріщиностійкість) матеріалів, отриманих авторами методами НР–НТ та ГП, було порівняно з літературними даними (рис. 2), отриманими методами ІПС та ГП (числові дані наведено в табл. 1, 4 і 5). Для деяких керамічних матеріалів у табл. 6 наведено механічні характеристики, оцінені методом ультразвукового резонансу.

Виготовлення ультрависокотемпературної кераміки на основі ZrB_2 та HfB_2 в умовах високого тиску і високої температури (НР–НТ) дозволило зменшити час спікання, температуру спікання та отримати матеріали з покращеними механічними характеристиками. Порівняння характеристик матеріалів, отриманих методами НР–НТ, ГП та ІПС (даних авторів та літературних) показало перевагу використання методу НР–НТ для виготовлення кераміки на основі ZrB_2 і HfB_2 . Порівняння механічних характеристик кераміки на основі $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$, виготовленої методом ГП за різних витримок за максимальних темпера-

тур для зразків 8, 9 і 10 (див. табл. 3 і 5), показало, що більший час витримки, незважаючи на тривалий час (1–2 год) нагріву до максимальної температури, є доцільнішим для виготовлення більш щільних матеріалів (зі щільністю близькою до теоретичної) з високими механічними показниками.

Таблиця 4. Твердість за Віккерсом H_V і тріщиностійкість K_{Ic} матеріалів на основі ZrB_2 та HfB_2 , спечених методом НР–НТ ($p = 4,1$ ГПа, $T = 1800$ °С, $\tau = 0,13$ год) до та після нагрівання у вакуумі (нумерація зразків відповідає табл. 3)

| Зразок | Склад вихідної шихти | Т нагріву, °С | H_V , ГПа | | | K_{Ic} , МПа·м ^{0,5} | | |
|--------|------------------------|-----------------|--------------------|------------|------------|---------------------------------|-----------|-----------|
| | | | за навантаження, Н | | | за навантаження, Н | | |
| | | | 9,8 | 49 | 98 | 9,8 | 49 | 98 |
| 1 | ZrB_2 | – | 17,7±0,6 | 15,4±1,2 | 15,3±0,4 | 4,3±0,05 | 4,2±0,2 | 4,0±0,25 |
| 1* | ZrB_2 | тріснув за 2970 | 14,42±0,7 | 7,85±0,4 | 8,35±0,5 | 3,1 | 3,46 | 3,83 |
| 2 | $ZrB_2-20SiC$ | – | 24,2±1,0 | 17,6±0,7 | 16,7±1,1 | – | 7,1±1,55 | 6,2±1,24 |
| 2* | $ZrB_2-20SiC$ | 2160 | 12,9±1,1 | 11,3±0,4 | 10,6±0,8 | 2,7±0,6 | 4,8±0,1 | 3,95±2,68 |
| 3 | $ZrB_2-20SiC-4Si_3N_4$ | – | 20,5±6,49 | 18,3±0,39 | 15,8±0,43 | – | – | 9,2±0,44 |
| 3* | $ZrB_2-20SiC-4Si_3N_4$ | 2160 | 16,87±1,36 | 11,76±0,88 | 11,32±0,51 | 4,65±1,42 | 5,53±0,11 | 5,07±1,04 |
| 4 | HfB_2 | – | 21,3±0,84 | 19,3±1,34 | 19,2±0,5 | – | 7,2±0,9 | 5,7±0,3 |
| 4* | HfB_2 | тріснув за 2970 | 11,95±0,9 | 5,05±0,55 | 6,57±0,2 | 1,68±0,15 | 2,14±0,1 | 2,57±0,25 |
| 5 | $HfB_2-30SiC$ | – | 38,1±1,4 | 27,7±0,24 | 26,3±2,03 | 8,2±0,2 | 6,8±0,6 | 6,4±0,11 |
| 5* | $HfB_2-30SiC$ | 2150 | 22,59±1,1 | 21,5±1,4 | 21,3±2,7 | – | 7,56±2 | 7,46±0,5 |
| 6 | $HfB_2-40SiC$ | – | 25,3±4,4 | 19,3±0,5 | 19,2±0,2 | 8,8±0,6 | 7,2±0,5 | 5,7±0,6 |

*Зразок після нагрівання у вакуумі.

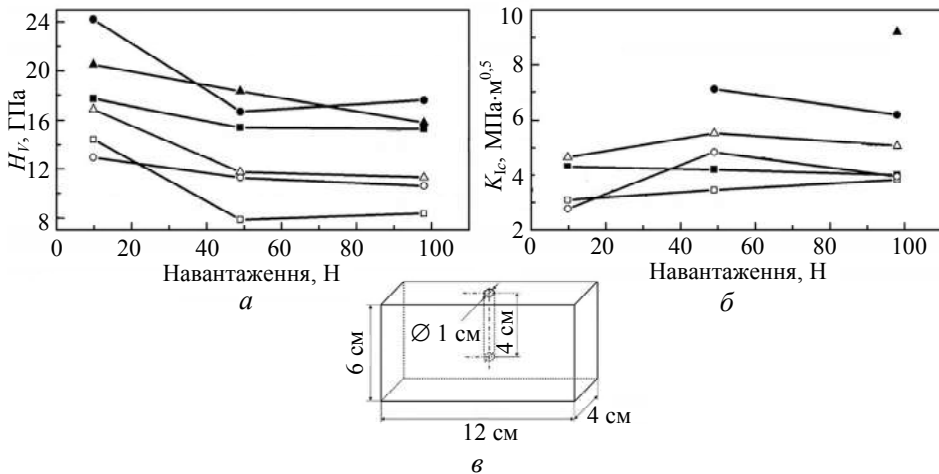


Рис. 1. Механічні характеристики (H_V та K_{Ic}) НР–НТ спечених композитів ZrB_2 (□, ■), $ZrB_2-20SiC$ (○, ●), $ZrB_2-20SiC-4Si_3N_4$ (Δ, ▲) до (■, ●, ▲) та після (□, ○, Δ) нагрівання лазером у вакуумі до початку плавлення або до розтріскування (у разі з ZrB_2 та TiB_2) (а, б) (див. табл. 4); зразок для пірометричних вимірювань (в).

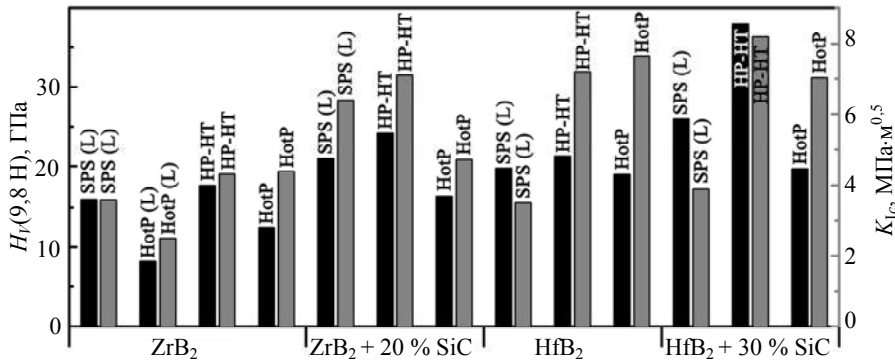


Рис. 2. Порівняння твердості H_V (за навантаження на індентор 9,8 Н) (■) і тріщиностійкості K_{Ic} (▣) для матеріалів ZrB_2 , HfB_2 , $ZrB_2+20\% SiC$ і $HfB_2+30\% SiC$, отриманих авторами та даних з літературних джерел (L); матеріали отримано методами ІПС (SPS), ГП (HotP) та в умовах високих тисків та температур (HP–HT).

Таблиця 5. Твердість за Віккерсом H_V і тріщиностійкість K_{Ic} матеріалів на основі ZrB_2 і HfB_2 , спечених методом ГП, оцінені за різного навантаження на індентор (нумерація зразків відповідає табл. 3)

| Зразок | Склад вихідної шихти | Режим гарячого пресування | | | H_V , ГПа, за навантаження, Н | | | K_{Ic} , МПа·м ^{0,5} , за навантаження, Н | | |
|--------|----------------------|---------------------------|----------|--------------|---------------------------------|------------|-----------|--|----------|-----------|
| | | p , МПа | T , °C | τ , год | 9,8 | 49 | 98 | 9,8 | 49 | 98 |
| 7 | ZrB_2 | 25 | 2000 | 0,18 | 12,45±0,8 | 10,98±1,1 | 11,38±0,5 | 4,37±0,2 | 3,12±0,8 | 2,95±0,7 |
| 8 | $ZrB_2-20SiC$ | 30 | 1900 | 0,08 | 16,4±1,5 | 4,34±0,15 | 3,77±0,4 | 4,7±0,2 | – | – |
| 9 | $ZrB_2-20SiC$ | 30 | 1900 | 1,0 | 18,67±3,5 | – | – | 3,08±0,3 | – | – |
| 10 | $ZrB_2-30SiC$ | 30 | 1900 | 1,0 | 22,95±5,5 | – | – | 3,44±0,22 | – | – |
| 11 | HfB_2 | 30 | 1850 | 1,0 | 18,86±0,1 | 18,82±0,65 | 17,9±0,2 | 7,65±0,55 | 5,88±0,4 | 5,29±2,2 |
| 12 | $HfB_2-30SiC$ | 20 | 1900 | 0,08 | 19,47±0,35 | 17,93±1,4 | 15,33±0,5 | – | – | 7,03±2,05 |

Дослідження авторів, пов'язані з нагріванням зразків у вакуумі, показали, що кераміка на основі HfB_2 є більш стійкою за високих температур (див. табл. 6). Дослідження зразків методами диференціально-термічного аналізу (ДТА) та термогравиметрії (ТГА) в окислювальному середовищі (середовищі штучного повітря), яке передбачене стандартними умовами досліджень на даному приладі, показало, що кераміка на основі HfB_2-SiC є більш стабільною, ніж на основі ZrB_2-SiC . На рис. 3 показано результати дослідження ДТА і ТГА на повітрі матеріалів, спечених в умовах HP–HT із суміші $HfB_2-40SiC$ (див. табл. 3, зразок 6) та спечених в умовах ГП із суміші $ZrB_2-30SiC$ (див. табл. 3, зразок 10). Ці зразки було обрано для дослідження методами ДТА і ТГА, оскільки вони демонстрували високу твердість і були практично безпористими.

Як видно з даних, представлених на рис. 3, б, $ZrB_2-30SiC$ під час першого нагрівання у штучному повітрі зразок 10 був стабільним до 800 °C, а за подальшого нагрівання до 1400 °C, його маса почала дуже повільно зростати на $1,7 \cdot 10^{-3}$ мг/К, а після нагріву від 1400 до 1600 °C маса зростала інтенсивніше – зі швидкістю приблизно $22,5 \cdot 10^{-3}$ мг/К. У разі повторного нагріву зразок 10 був більш стабільним – його маса була незмінною до ~ 1400 °C, а в інтервалі

температур 1400–1600 °С, маса зростала зі швидкістю $\sim 7,5 \cdot 10^{-3}$ мг/К (в діапазоні температур 1500–1600 °С не можна виключити взаємодію між зразком і матеріалом тигля). Зразок 6, виготовлений методом НР–НТ (спечений з $\text{HfB}_2\text{--}40\text{SiC}$), виявився більш стабільним в окислювальній атмосфері. Помітне збільшення маси під час першого нагрівання почалося після 1000 °С і було практично постійним ($4,2 \cdot 10^{-3}$ мг/К) до 1600 °С. У разі повторного нагрівання маса матеріалу не змінювалася до 1400 °С, а потім починала лінійно зростати зі швидкістю $2,5 \cdot 10^{-3}$ мг/К.

Таблиця 6. Механічні характеристики (коефіцієнт Пуассона μ , модуль Юнга E) НР–НТ спеченої кераміки, оцінені ультразвуковими резонансними методами (нумерація зразків відповідає табл. 3)

| Зразок | Склад вихідної шихти | Швидкість звуку, м/с | μ | E , ГПа | Логарифмічний декремент коливаний, % |
|------------------------|---|----------------------|-------|-----------|--------------------------------------|
| Спінання методом НР–НТ | | | | | |
| 1 | ZrB_2 | 9222 | 0,093 | 521 | 1,442 |
| 2 | $\text{ZrB}_2\text{--}20\text{SiC}$ | 9142 | 0,093 | 386 | 0,76 |
| 3 | $\text{ZrB}_2\text{--}20\text{SiC--}4\text{Si}_3\text{N}_4$ | 8599 | 0,146 | 358 | 2,258 |
| 4 | HfB_2 | 8599 | 0,146 | 984 | 1,06 |
| Спінання методом ГП | | | | | |
| 7 | ZrB_2 | 9208 | 0,093 | 506 | 0,5 |
| 10 | $\text{HfB}_2\text{--}30\text{SiC}$ | 11831 | 0,093 | 817 | 0,49 |

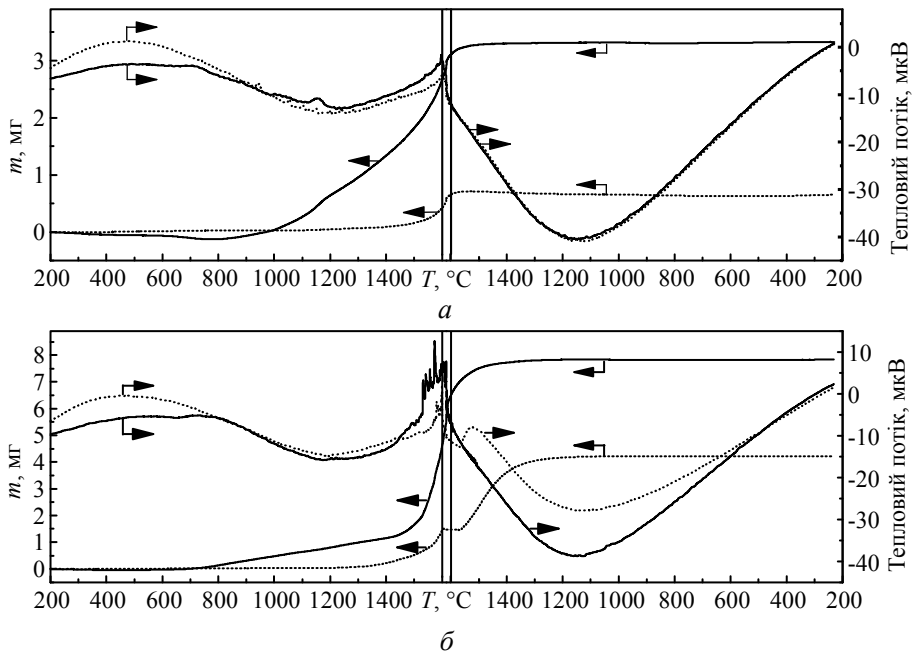


Рис. 3. Криві ДТА та ТГ двох циклів (першого (—) та другого (.....)) нагрівання до 1600 °С і охолодження до кімнатної температури матеріалів, спечених в умовах НР–НТ із суміші $\text{HfB}_2\text{--}40\text{SiC}$ (див. табл. 3, зразок 6) (а) та спечених в умовах ГП з суміші $\text{ZrB}_2\text{--}30\text{SiC}$ (див. табл. 3, зразок 10) (б).

Мікроструктуру матеріалів до та після нагрівання на повітрі у режимах SEI (зображення, одержане за допомогою вторинних електронів) і COMPO (зображення, одержане за допомогою зворотно відбитих електронів), показано на рис. 4. Аналіз методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX) за допомогою сканувального електронного мікроскопу матеріалу, одержаного методом НР–НТ з $\text{HfB}_2\text{--}40\text{SiC}$ до нагрівання (після спікання і до дослідження методами ДТА та ТГА) виявив наявність двох основних фаз із приблизною стехіометрією $\text{SiC}_{1,3}\text{O}_{0,015}$ (чорна фаза, див. рис. 4, з, точка 1) і $\text{HfB}_3\text{Si}_{0,17}\text{O}_{0,21}$ (світло-сіра фаза, див. рис. 4, з, точка 3). Крім того, на зображенні зразка спостерігали деякі сірі області (див. рис. 4, з, точка 2) зі складом, близьким до $\text{HfB}_6\text{Si}_{0,3}\text{C}_{1,2}\text{O}_{0,3}$. Суттєве поліпшення механічних характеристик у разі додавання SiC можна пояснити формуванням твердого розчину Si в матриці HfB_2 . Дослідження структури матеріалу шляхом вивчення EDX карт розподілу елементів у зразку, який піддавався дослідженню методами ДТА та ТГА та двократному нагріванню на повітрі до 1600°C (див. рис. 4, з, д), не виявило істотної різниці між його поверхневим шаром (див. рис. 4, з, д, край зразка) та його внутрішньою частиною. Приблизний склад матричної фази всередині матеріалу, що виглядає найсвітлішою, оцінений за допомогою EDX аналізу, був $\text{HfB}_{2,27}\text{Si}_{0,08}\text{C}_{0,66}\text{O}_{0,86}$, а поблизу краю та окисленої поверхні – $\text{HfB}_{2,57}\text{Si}_{0,23}\text{C}_{0,947}\text{O}_{0,9}$.

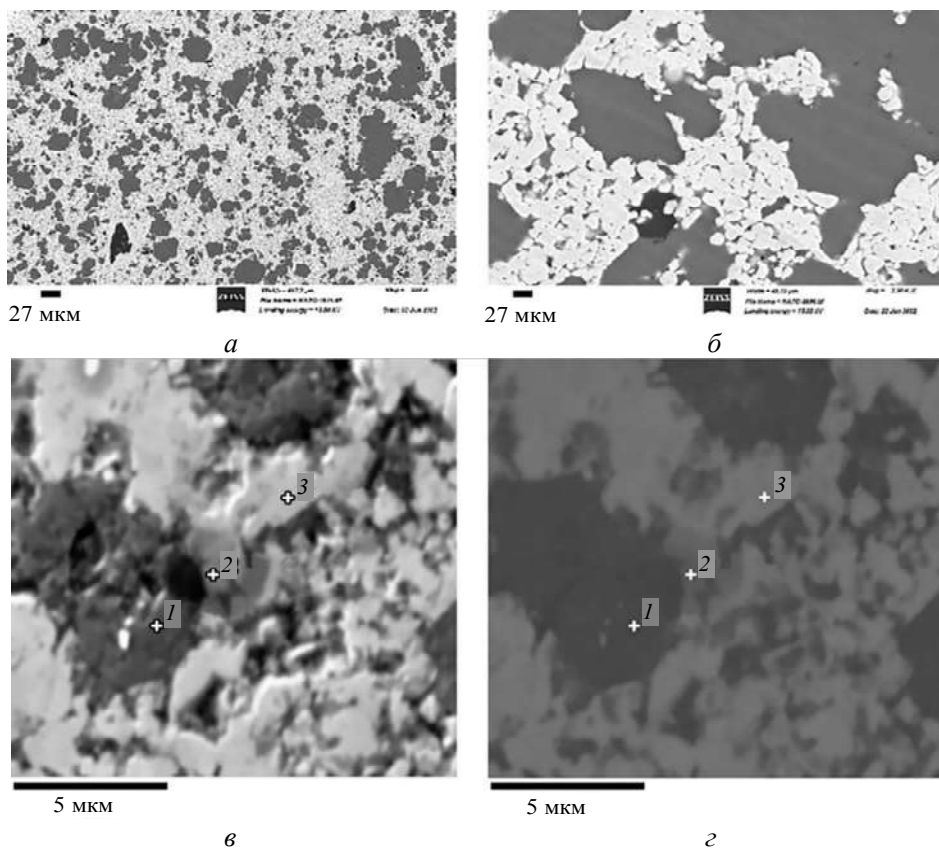


Рис. 4. Мікроструктура зразка б, спеченого в умовах НР–НТ з $\text{HfB}_2\text{--}40\text{SiC}$ до (а–з) та після (д–е) ДТА та ТГА і двократного нагрівання на повітрі до 1600°C (SEI (а–в, д) і COMPO (з, е)); місця, в яких знімали спектри EDX, показано на в і з: 1 – чорна фаза, стехіометрія якої близька до $\text{SiC}_{1,3}\text{O}_{0,015}$; 2 – сіра фаза, стехіометрія якої близька до $\text{HfB}_6\text{Si}_{0,3}\text{C}_{1,2}\text{O}_{0,3}$; 3 – світло-сіра матриця, стехіометрія якої близька до $\text{HfB}_3\text{Si}_{0,17}\text{O}_{0,21}$.

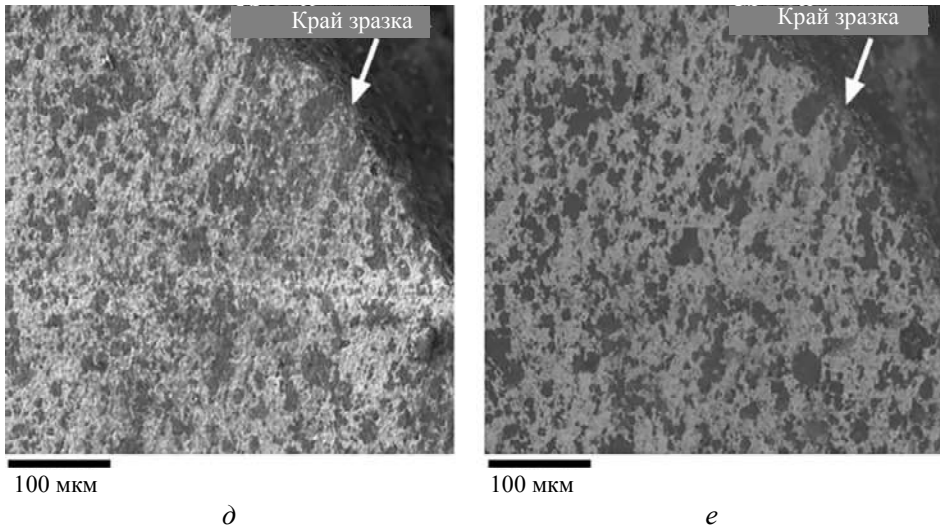


Рис. 4. (Продовження).

На рис. 5 показано мікроструктуру матеріалів у режимах SEI і COMPO: спеченого з ZrB_2 методом НР–НТ (зразок 1, *a*, *б*), $ZrB_2-20SiC$ (зразок 2, *в*, *г*, *д*), спеченого методом НР–НТ і $ZrB_2-20SiC$, спеченого методом ГП (зразок 9, *е*).

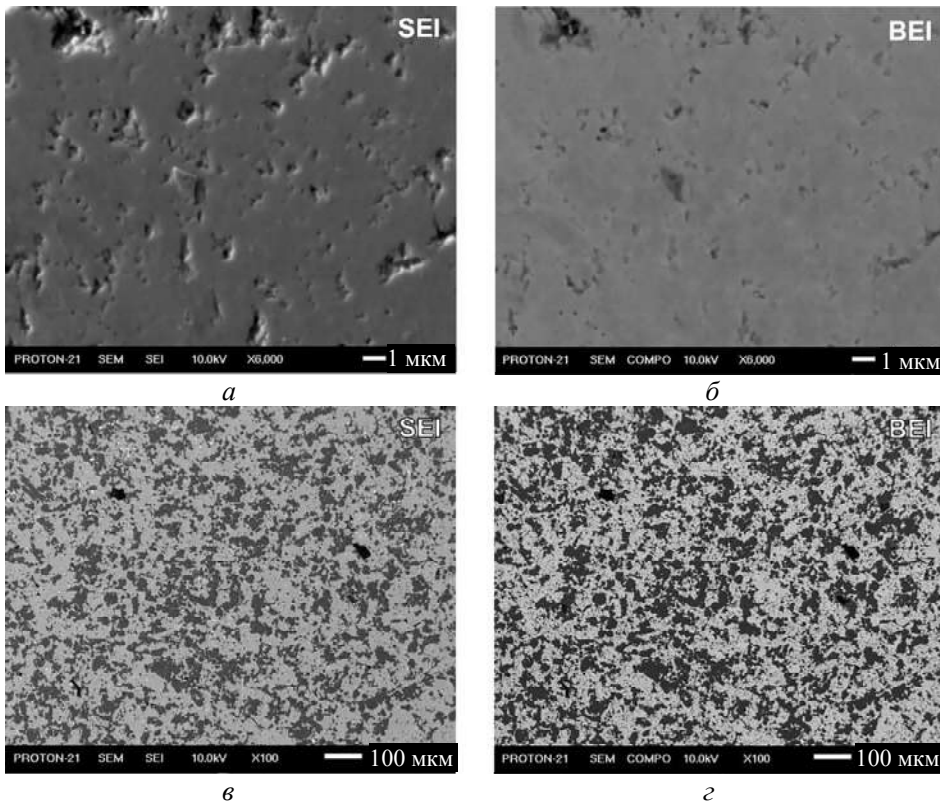


Рис. 5. Мікроструктура матеріалів, спечених в умовах НР–НТ з ZrB_2 (зразок 1) в режимах SEI (*a*) і COMPO (*б*) та з $ZrB_2-20SiC$ (зразок 2) в режимі SEI (*в*) і COMPO (*г*); приблизний склад згідно з EDX аналізом: сіра фаза – $Z_{0,9}B_2C_{0,12-0,19}$, чорна фаза – $Si_{0,92-0,94}C$ або $Si_{0,94-0,99}CO_{0,05-0,06}$ (*д*); мікроструктура матеріалу (зразок 9), спеченого з $ZrB_2-20SiC$ методом ГП протягом 1 год (*е*).

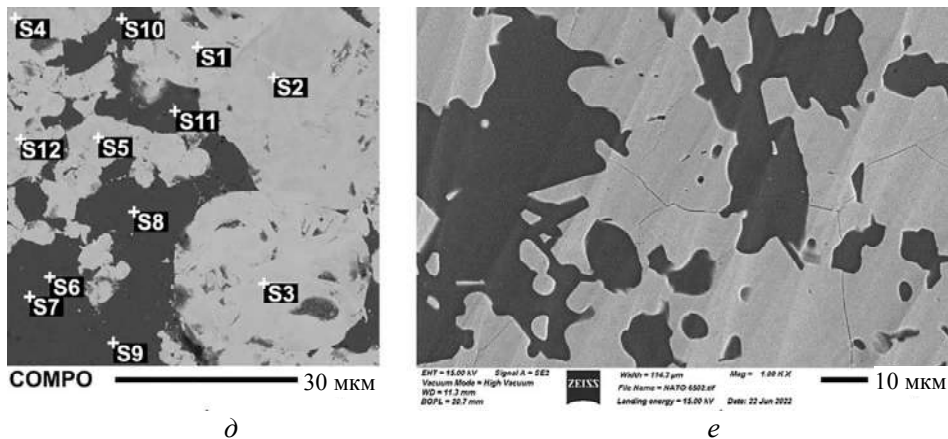


Рис. 5. (Продовження).

У матричній фазі зразка 9 (див. рис. 5, *e*) можна побачити велику кількість мікротріщин, що пояснює його невисокі механічні характеристики. Структуру цього зразка після двох термоциклів до 1600 °C показано на рис. 6. Карти розподілу елементів дозволили встановити, що на поверхні зразка 9 формується досить товста (товщиною ~ 50 мкм) оксидна плівка (переважно з діоксиду цирконію), утворення якої приводило до суттєвого зменшення швидкості окислення під час другого циклу нагрівання до 1600 °C. З карт розподілу елементів видно, що частина кремнію дифундувала на поверхню зразка, а під шаром оксиду цирконію утворився шар з великою концентрацією вуглецю (див. рис. 6, карта розподілу вуглецю).

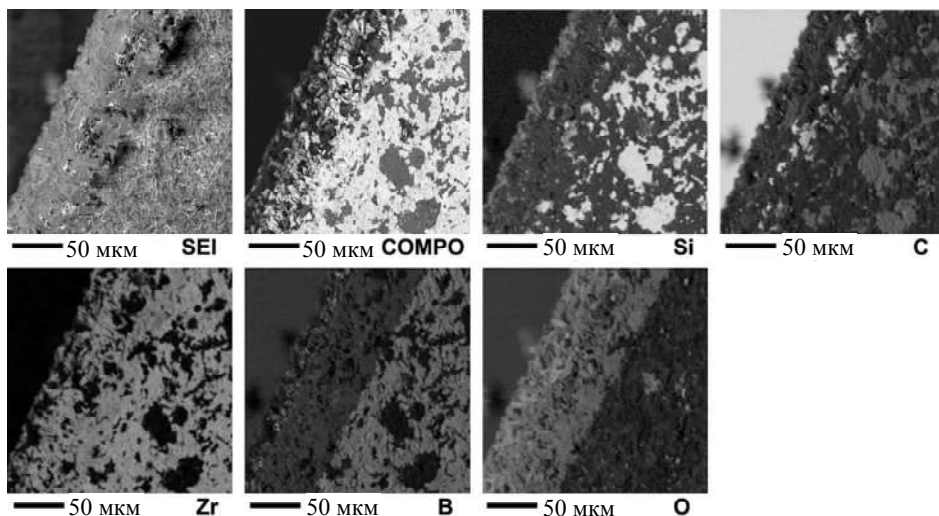


Рис. 6. Мікроструктура (в режимах SEI та COMPO) зразка 9, спеченого з $ZrB_2-20SiC$ методом ГП протягом 1 год, після двох термоциклів до 1600 °C (після ДТА та ТГА дослідження на повітрі) та карти розподілу Si, C, Zr, B і O в його структурі (чим вище концентрація елемента – тим яскравіше (біліше) він виглядає на зображенні).

Мікроструктуру HfB_2 , спеченого в умовах НР–НТ (зразок 4) у режимах SEI та BEI (COMPO) показано на рис. 7, а на рис. 8 представлено мікроструктуру цього ж самого зразка HfB_2 у режимах SEI та COMPO (зразок 4*) після нагрівання у вакуумі до 2970 °C. Аналіз EDX карт розподілу наявних елемен-

тів (Hf, B, C, O) показав, що структура після нагрівання істотно змінюється: бор дифундує до границь зерен (на міжзеренні границі), зерна істотно збільшуються у розмірах. Структура HfB₂ з додаванням 30 % SiC (рис. 9, 10) до і після нагрівання до температури плавлення (2150 °C) змінювалася істотніше. Але необхідно враховувати, що чистий HfB₂ був нагрітий до значно вищої (до 2970 °C) температури, за якої початок плавлення ще не спостерігали.

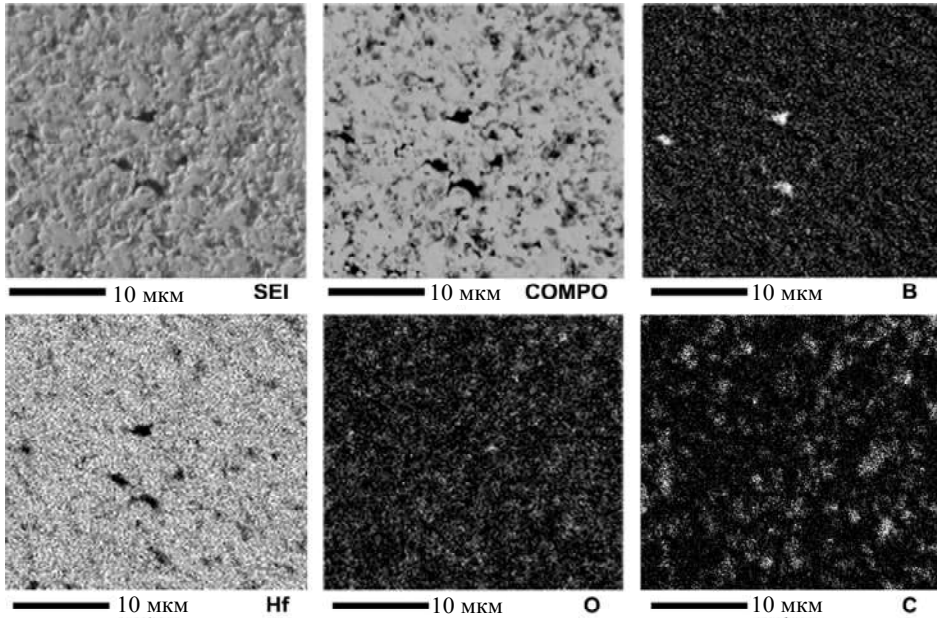


Рис. 7. Мікроструктура (в режимах SEI та COMPO) HfB₂ (зразок 4), спеченого в умовах HP-HT за тиску 4,1 ГПа і температури 1800 °C протягом 8 хв, та EDX карти розподілу присутніх елементів (Hf, B, C, O).

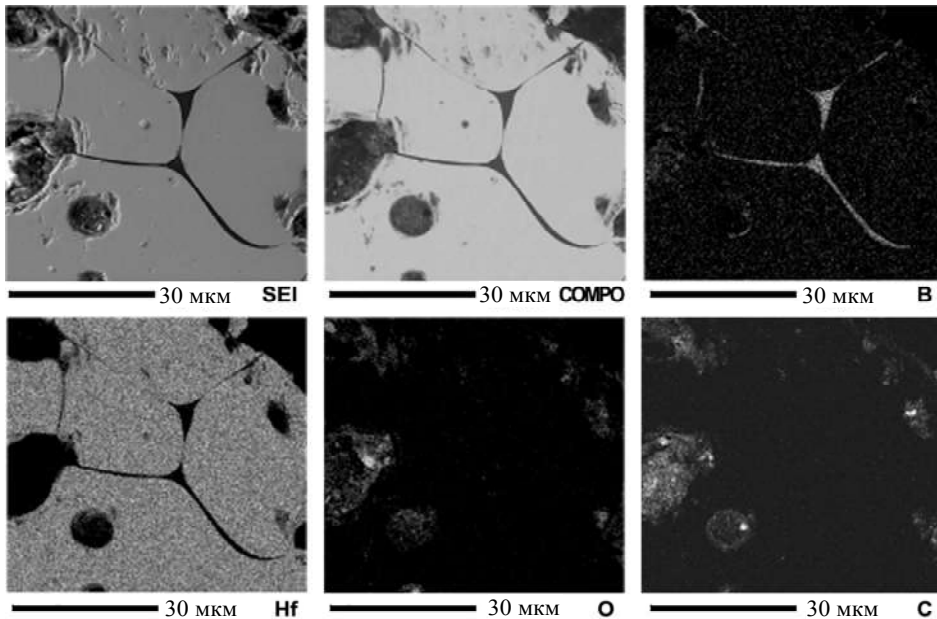


Рис. 8. Мікроструктура (в режимах SEI та COMPO) HfB₂ (зразок 4*), спеченого в умовах HP-HT, після нагрівання до 2970 °C у вакуумі та EDX карти розподілу присутніх елементів (Hf, B, C, O).

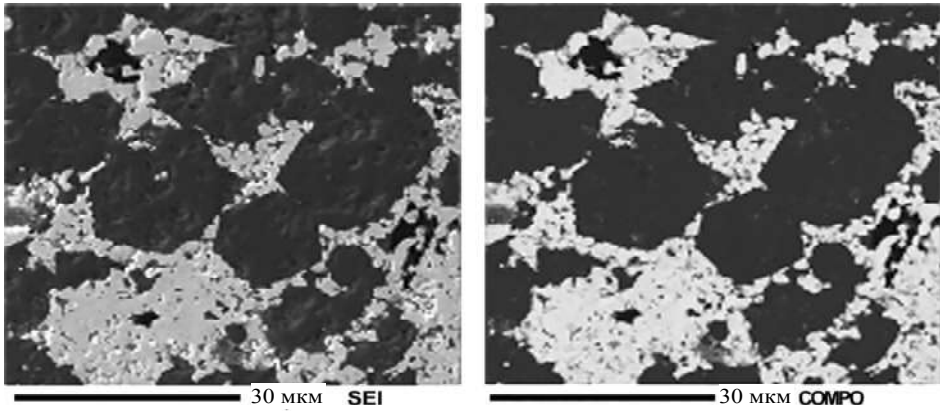


Рис. 9. Мікроструктура (у режимах SEI та COMPO) $\text{HfB}_2\text{-30SiC}$ (зразок 5), спеченого в умовах НР–НТ (перед нагріванням у вакуумі).

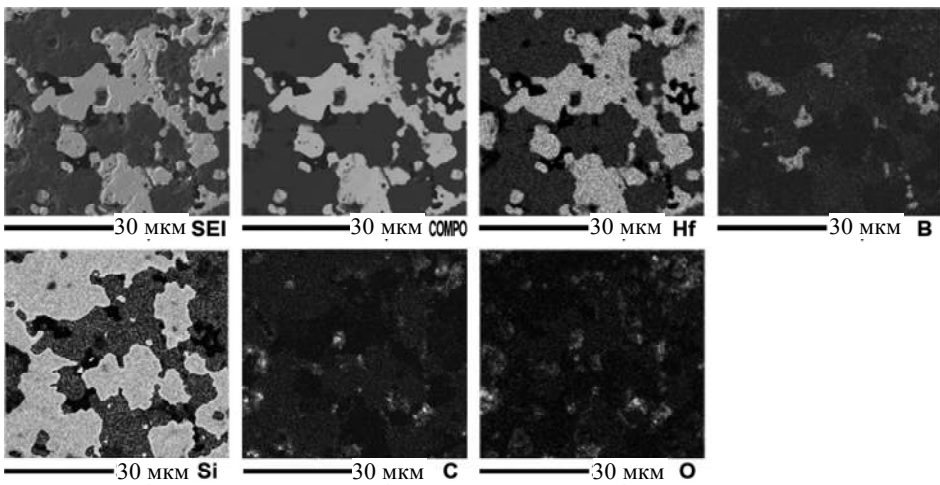


Рис. 10. Мікроструктура (в режимах SEI та COMPO) $\text{HfB}_2\text{-30SiC}$ (зразок 5*), спеченого в умовах НР–НТ після нагрівання до 2150 °С (початок плавлення) у вакуумі та EDX карти розподілу Hf, B, Si, C, O.

На рис. 11 наведено модуль Юнга E і логарифмічний декремент коливань, що характеризує здатність матеріалу до демпфування, і коефіцієнт Пуассона μ ,

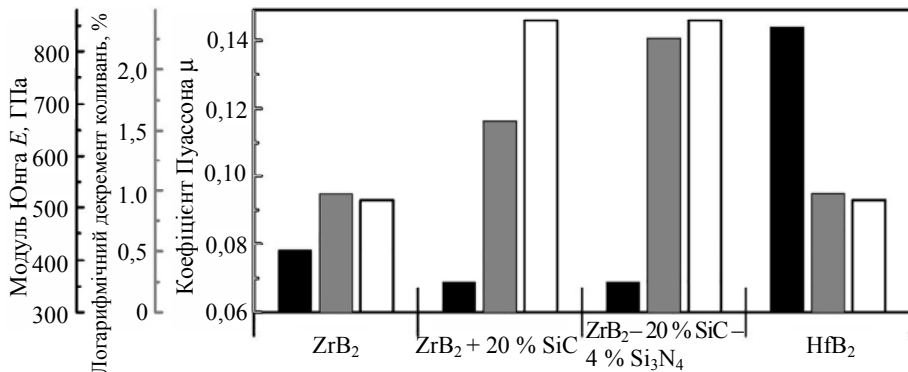


Рис. 11. Модуль Юнга E (■), логарифмічний декремент коливань (▒) і коефіцієнт Пуассона μ (□) кераміки на основі HfB_2 і ZrB_2 , спеченої в умовах НР–НТ (див. табл. 6).

одержані за допомогою резонансного методу, для кераміки на основі HfB_2 і ZrB_2 , спеченої в умовах НР–НТ (див. табл. 6). Найкращу демпфувальну здатність має матеріал ZrB_2 з добавками SiC та Si_3N_4 , але він же є більш пористим, що і пояснює таке високе значення цього показника. Високі значення модуля Юнга і досить високі значення декременту коливань (демпфувальної здатності), а також коефіцієнта Пуассона має спечений в умовах високих тисків і температур борид гафнію, що не плавився у вакуумі до температури 2970 °С.

Наявність апаратів високого тиску великих об'ємів і рівень розробленості технологій роблять метод НР–НТ спікання в умовах високих тисків і високих температур перспективним для промислового застосування.

ВИСНОВКИ

Синтез під високим тиском (4,1 ГПа, 4 хв нагрівання до 1800 °С і 4 хв витримки за 1800 °С) дозволяє отримати матеріали ZrB_2 і HfB_2 з добавками SiC і без них зі значно вищими механічними характеристиками (такими, як твердість, тріщиностійкість), ніж під час спікання іншими способами (гарячим пресуванням та іскро-плазмовим спіканням):

- додавання SiC у кількості 20 % до ZrB_2 та 30 % до HfB_2 привели до зниження питомої густини та підвищення твердості (на 17 та 46 % у разі ZrB_2 та HfB_2 , відповідно) та тріщиностійкості (для 40 і 21 % у разі ZrB_2 і HfB_2 , відповідно);

- додавання SiC і Si_3N_4 збільшує твердість меншою мірою, але додатково підвищує тріщиностійкість;

- додавання SiC до ZrB_2 дещо знижує модуль Юнга, але підвищує демпфувальну здатність;

- додавання SiC до ZrB_2 і HfB_2 значно знижує початок температури плавлення у вакуумі до 2150–2160 °С, тоді як ZrB_2 без добавок не починає плавитися за температури 2970 °С.

Підвищення механічних характеристик досліджуваних композитів ZrB_2 – SiC і HfB_2 – SiC порівняно зі спеченими в тих же умовах ZrB_2 і HfB_2 без добавок можна пояснити утворенням твердих розчинів.

Спечений за високого тиску і високої температури HfB_2 зі значенням $\rho = 10,79 \text{ г/см}^3$ не плавився у вакуумі до температур 2970 °С і мав високий модуль Юнга $E = 984 \text{ ГПа}$, твердість $H_V(9,8 \text{ Н}) = 21,3 \pm 0,84 \text{ ГПа}$, $H_V(49 \text{ Н}) = 19,3 \pm 1,34 \text{ ГПа}$, $H_V(98 \text{ Н}) = 19,2 \pm 0,5 \text{ ГПа}$ та тріщиностійкість $K_{Ic}(49 \text{ Н}) = 7,2 \pm 0,9 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$, $K_{Ic} = 5,7 \pm 0,3 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$.

Матеріал, отриманий з порошкової суміші HfB_2 –30SiC мав відносно низьку питому густину $\rho = 6,21 \text{ г/см}^3$ і вищі механічні характеристики: мікротвердість $H_V(9,8 \text{ Н}) = 38,1 \pm 1,4 \text{ ГПа}$, $H_V(49 \text{ Н}) = 27,7 \pm 0,24 \text{ ГПа}$, $H_V(98 \text{ Н}) = 26,3 \pm 2,03 \text{ ГПа}$; тріщиностійкість $K_{Ic}(9,8 \text{ Н}) = 8,2 \pm 0,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$, $K_{Ic}(49 \text{ Н}) = 6,8 \pm 0,6 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$, $K_{Ic} = 6,4 \pm 0,11 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$). Матеріал, спечений із суміші ZrB_2 –20SiC, в умовах високого тиску мав густину $5,04 \text{ г/см}^3$, $H_V(9,8 \text{ Н}) = 24,2 \pm 1,0 \text{ ГПа}$, $H_V(49 \text{ Н}) = 16,7 \pm 1,1 \text{ ГПа}$, $K_{Ic}(49 \text{ Н}) = 7,1 \pm 1,55 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$.

ФІНАНСУВАННЯ

Дані дослідження виконано в рамках проекту NATO SPS G5773, в також теми III-5-23 (0786), що виконується за Постановою Бюро ВФТПМ НАН України.

T. O. Prikhna^{1,4}, A. S. Lokatkina¹, P. P. Barvitskiy¹, M. V. Karpets^{1,2,4},
S. S. Ponomaryov³, A. A. Bondar⁴, B. Büchner⁵, J. Werner⁵,

R. Kluge⁵, V. E. Moshchil¹, O. I. Borymskyi¹, L. M. Devin¹,
S. V. Rychev¹, R. Haber⁶, Zeynep Ayguzer Yasar⁶, B. Matovic⁷,
M. Rucki⁸, O. V. Prisyazhna¹

¹Bakul Institute for Superhard Materials,
National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

²National Technical University of Ukraine
“Kyiv Polytechnic Institute Igor Sikorsky”, Kyiv, Ukraine

³Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

⁴Frantsevich Institute for Problems of Material Sciences,
National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

⁵Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstofforschung Dresden,
Dresden, Germany

⁶Department of Materials Science and Engineering, Rutgers,
The State University of New Jersey, Piscataway, USA

⁷Institute of Nuclear Sciences Vinča, Materials Science Laboratory,
Belgrade University, Belgrade, Serbia

⁸Faculty of Mechanical Engineering, Kazimierz Pulaski University
of Technology and Humanities in Radom, Radom, Poland

Structure, mechanical characteristics and high temperature
stability of ZrB₂- and HfB₂-based materials

The structure, mechanical characteristics, and high-temperature stability in vacuum and in air of ZrB₂ and HfB₂ based materials sintered under high quasi-hydrostatic pressure (4.1 GPa) and by means of hot pressing (at a pressure of 30 MPa) without additives and with SiC and Si₃N₄ additives were investigated. It is shown that short-term (4 min) sintering under high pressure conditions at a relatively low (1800 °C) temperature allows significant improvement of mechanical properties of materials in comparison with similar ones obtained by other methods (hot pressing and spark-plasma sintering). In the case of sintering at high (4.1 GPa) pressure, the addition of 20 wt% SiC to ZrB₂ and 30 wt% SiC to HfB₂ leads to a decrease in the specific gravity of ZrB₂ and HfB₂ composite materials and to an increase in hardness (by 17 and 46%, respectively) and fracture toughness (by 40 and 21%, respectively). If SiC is added, solid solutions are formed due to the mutual diffusion of C and Si into the ZrB₂ or HfB₂ matrix phases and a slight diffusion of Zr and Hf in the SiC-enriched regions. The improvement of mechanical properties of the sintered at high pressure ZrB₂ and HfB₂ without additives is attributed to the formation of stronger bonds between grains in the sintered materials. The addition of SiC to ZrB₂ slightly lowers the Young's modulus, but increases the damping capacity of the resulting materials. The simultaneous addition of SiC and Si₃N₄ to ZrB₂ leads to a smaller increase in hardness, but leads to a further increase in fracture toughness. The vacuum melting temperature of sintered ZrB₂ and HfB₂ was significantly higher than that of materials with SiC additives. The composite material made from a mixture of HfB₂-30 wt% SiC had a density $\rho = 6.21 \text{ g/cm}^3$, microhardness $H_V(9.8 \text{ N}) = 38.1 \pm 1.4 \text{ GPa}$, $H_V(49 \text{ N}) = 27.7 \pm 0.24 \text{ GPa}$, $H_V(98 \text{ N}) = 26.3 \pm 2.03 \text{ GPa}$, crack resistance $K_{Ic}(9.8 \text{ N}) = 8.2 \pm 0.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$, $K_{Ic}(49 \text{ N}) = 6.8 \pm 0.6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$, $K_{Ic}(98 \text{ N}) = 6.4 \pm 0.11 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$, which is significantly higher than the similar characteristics of HfB₂ sintered under the same conditions, but without additives.

Keywords: refractory borides, SiC, Si₃N₄, composites, ultrahigh-temperature materials, sintering under high pressure–high temperature conditions, hot pressing, electron microscopy, mechanical properties, melting temperature in vacuum, high temperature oxidation resistance.

1. Monteverde F., Ultra-high temperature HfB₂-SiC ceramics consolidated by hot-pressing and spark plasma sintering. *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 428. P. 197–205.
2. Upadhyaya K., Yang J.M. Hoffmann W.P. Materials for ultrahigh temperature structural applications. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1997. Vol. 76. P. 51–56.

3. Sichkar S.M., Antonov V.N., Antropov V.P. Comparative study of the electronic structure. Phonon spectra and electron-phonon interaction of ZrB₂ and TiB₂, *PRB*. 2013. Vol. 87, art. 064305.
4. Zhang G.J., Guo W.M., Ni D.W., Kan Y.M. Ultrahigh temperature ceramics (UHTCs) based on ZrB₂ and HfB₂ systems: powder, synthesis, densification and mechanical properties. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2009. Vol. 176, art. 01204.
5. Zapata-Solvas E., Jayaseelan D.D., Lin H.T., Brown P., Lee W.E. Mechanical properties of ZrB₂- and HfB₂-based ultra-high temperature ceramics fabricated by spark plasma sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. Vol. 33, no. 7. P. 1373–1386.
6. Guo S., Densification of ZrB₂-based composites and their mechanical and physical properties: a review. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 29. 995–1011.
7. Squire T., Marschall J. Material property requirements for analysis and design of UHTC components in hypersonic application. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2010. Vol. 30. P. 2239–2251.
8. Prikhna T.A., Barvitskiy P.P., Maznaya A.V., Muratov V.B., Devin L.N., Neshpor A.V., Domnich V., Haber R., Karpets M.V., Samus E.V., Dub S.N., Moshchil V.E. Lightweight ceramics based on aluminum dodecaboride, boron carbide and self-bonded silicon carbide. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45, no. 7. P. 9580–9588.
9. Hu P., Wang Z. Flexural strength and fracture behavior of ZrB₂-SiC ultra-high temperature ceramic composites at 1800 °C. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2010. Vol. 30, no. 4. P. 1021–1026.
10. Monteverde F., Melandri C., Guicciardi S. Microstructure and mechanical properties of an HfB₂+ 30vol.% SiC composite consolidated by spark plasma sintering. *Mater. Chem. Phys.* 2006. Vol. 100, no. 2–3. P. 513–519.
11. Monteverde F., Guicciardi S., Bellosi A. Advances in microstructure and mechanical properties of zirconium diboride based ceramics. *Mater. Sci. Eng.: A*. 2003. Vol. 346, no. 1–2. P. 310–319.
12. Monteverde F., Bellosi A., Scatteia L. Processing and properties of ultra-high temperature ceramics for space applications. *Mater. Sci. Eng.: A*. 2008. Vol. 485, no. 1–2. P. 415–421.
13. Ahmadi Z., Nayebi B., Asl M.S., Kakroudi M.G., Farahbakhsh I. Sintering behavior of ZrB₂-SiC composites doped with Si₃N₄: a fractographical approach. *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43, no. 13. P. 9699–9708.
14. Zhang J., Chen H., Xiao G., Yi M., Chen Z., Zhang J., Xu C. Effects of Si₃N₄ and WC on the oxidation resistance of ZrB₂/SiC ceramic tool materials. *Ceram. Int.* 2022. Vol. 48, no. 6. P. 8097–8103.
15. McCusker L.B., Von Drele R.B., Cox D.E., Louër D., Scardi P. Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Crystallogr.* 1999. Vol. 32, no. 1. P. 36–50.
16. Глаговский Б.А., Ройтштейн Г.Ш., Яшин В.А. Контрольно-измерительные приборы и основы автоматизации производства абразивных инструментов. Ленинград: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1980.
17. Баранов В.М. Определение констант упругости образцов материалов, имеющих форму диска. *Заводская лаборатория*. 1972. Vol. 38. P. 1120–1124.
18. Pirani M., Alterthum H. On a method for determining the melting point of refractory metals. *Z. Elektrochem.* 1923. Vol. 29, no. 1–2. P. 5–8.
19. Bondar A.A., Maslyuk V.A., Velikanova T.Y., Grytsiv A.V. Phase equilibria in the Cr–Ni–C system and their use for developing physicochemical principles for design of hard alloys based on chromium carbide. *Powder Metall. Met. Ceram.* 1997. Vol. 6, no. 5. P. 242–252.
20. Velikanova T.Y., Bondar A.A., Grytsiv A.V. The chromium-nickel-carbon (Cr–Ni–C) phase diagram. *J. Phase Equilibria*. 1999. Vol. 20, no. 2. P. 125–147.

Надійшла до редакції 06.04.23

Після доопрацювання 06.04.23

Прийнята до опублікування 12.04.23