

Т. О. Прихна^{1,*}, Х. Унсал^{2,**}, П. П. Барвіцький¹,
В. Є. Моціль¹

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

НАН України, м. Київ, Україна

²Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences,

Bratislava, Slovak Republic

*prikhna@ukr.net

**hakan.unsal@savba.sk

Випробування на абляцію гарячопресованої ультрависокотемпературної HfB_2 та $\text{HfB}_2\text{--SiC}$ кераміки

Тести на абляцію на повітрі зразків ультрависокотемпературної гарячепресованої кераміки на основі HfB_2 та $\text{HfB}_2\text{--SiC}$ під час нагріву полум'ям пальника, у яку подавали суміш $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2$, а відстань до поверхні зразка становила 13 мм, показали, що кераміка HfB_2 з добавкою 30 % (за масою) SiC зернистістю 30–50 та 5–10 мкм із втратою маси 0,25 мг/с виявилась істотно стійкішою (до 2066–2080 °C), ніж кераміка з HfB_2 без добавок, що тріснула за температури 1870 °C. Значення тріщиностійкості у всіх досліджених матеріалів були сумірними, а значення твердості дещо вищими у композитів $\text{HfB}_2\text{--SiC}$.

Ключові слова: ультрависокотемпературна кераміка, HfB_2 , $\text{HfB}_2\text{--SiC}$, абляція, композити, гаряче пресування, мікротвердість, тріщиностійкість.

ВСТУП

Ультрависокотемпературні, корозійностійкі матеріали на основі HfB_2 (температура плавлення HfB_2 – 3380 °C [1]) мають високу теплопровідність, високий рівень механічних характеристик, високу корозійну стійкість в окислювальній атмосфері через здатність утворювати захисні, стійкі до окислення окалини за підвищених температур [2]. Вони є перспективними для багатьох ультрависокотемпературних застосувань [3, 4], наприклад, для виготовлення сопел двигунів літаків і ракет, що знаходяться в контакті з агресивними газами за високих температур, а також кромки крил та обтічників надзвукових літальних апаратів та ін.

Відомо, що додавання SiC до HfB_2 підвищує механічні властивості матеріалів [1–4]. Попередні наші дослідження показали, що застосування високих тисків та температур, гарячого пресування, а також додавання SiC до HfB_2 і до W_4C дозволило досягти такого рівня механічних властивостей отриманих керамічних матеріалів, що за значеннями твердості та тріщиностійкості переважають кращі світові аналоги [5, 6]. Також було показано, що додавання SiC істотно зменшує температуру початку плавлення та пришвидшує кінетику окиснення під час нагріву. У даній статті наведено результати дослідження кращих з розроблених матеріалів на стійкість до дії абляції.

ТЕХНІКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Зразки спікали з порошків HfB_2 без добавок та із сумішей $\text{HfB}_2\text{--}30\text{SiC}$ ¹ в умовах гарячого пресування (HotP) під тиском 30 МПа за температур 1850–2000 °С, що детально описано в [6]. Характеристики зразків, що використовували у даному дослідженні, наведено в таблиці. Для проведення тестів на абляцію зі спечених блоків вирізали зразки діаметром 20 мм і товщиною 2,2 мм. Дослідження процесу абляції проводили на спеціальному стенді. Відстань від оксиацетиленового пальника до поверхні зразків становила 13 мм, у пальник подавали суміш газів O_2 і C_2H_2 зі швидкістю 12 і 8 л/хв відповідно. Температуру на поверхні зразка вимірювали пірометром.

Параметри отримання та властивості матеріалів на основі HfB_2 , спечених методом гарячого пресування

Склад вихідної шихти	HfB_2	$\text{HfB}_2\text{--}30\text{SiC}$ (I)	$\text{HfB}_2\text{--}30\text{SiC}$ (II)
Зернистість SiC, мкм		5–10	30–50
Режим гарячого пресування:			
тиск, МПа	30	25	30
температура, °С	2000	1930	1950
час, год	0,5	1,0	0,5
Твердість за Віккерсом, ГПа (за навантаження 9,8 Н)	18,9±0,1	38,6±2,5	28,1±11,3
Тріщиностійкість K_{IC} , МПа·м ^{0,5} (за навантаження 9,8 Н)	7,65 ±0,6	7,7±0,9	6,1±2,2
Фазовий склад зразків*, % (за масою)	100 % HfB_2	70 HfB_2 , 30 $\beta\text{-SiC}$	86 HfB_2 , 14 (SiC–6H)
Питома густина ρ , г/см ³	10,79	6,54	6,28
Пористість П, %	2,4	~ 0	20

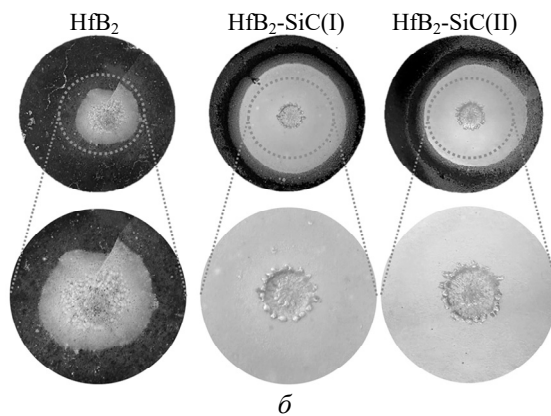
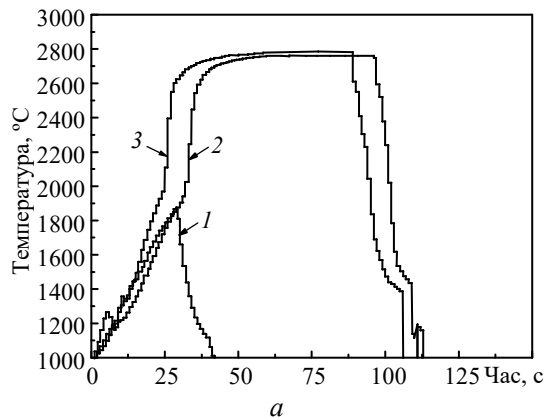
* Згідно рентгенівського дослідження.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На рисунку, *a* наведено результати дослідження стійкості до абляції зразків HfB_2 без добавок і з добавкою 30 % SiC зернистості 5–10 мкм ($\text{HfB}_2\text{--SiC(I)}$) та 30–50 мкм ($\text{HfB}_2\text{--SiC(II)}$) з використанням оксиацетиленового пальника.

Найкращу стійкість до окиснення демонстрували зразки з добавкою SiC, навіть ті, які мали досить високу пористість (див. таблицю). Слід зауважити, що попередні наші дослідження, опубліковані в [6], показали, що додавання SiC знижує температуру початку плавлення композитів на 700–1000 °С і прискорює їхнє окиснення у порівнянні з матеріалом, виготовленим з HfB_2 без добавок, а з іншого боку, істотно покращує механічні властивості і зменшує питому вагу матеріалу (див. таблицю). У даному дослідженні показано, що додавання SiC покращує стійкість до абляції – для обох композиційних матеріалів втрата маси була однаковою і становила 0,25 мг/с під час нагріву до 2066–2080 °С. HfB_2 без добавок тріснув вже за температури 1870 °С і його нагрів було припинено.

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



Результати дослідження стійкості зразків HfB_2 (1), $\text{HfB}_2\text{-SiC(I)}$ (2), $\text{HfB}_2\text{-SiC(II)}$ (3) до абляції (а); загальний вигляд поверхні зразків після нагріву (б); $T_{\text{max}} = 1870$ (HfB_2), 2766 ($\text{HfB}_2\text{-SiC(I)}$), 2780 ($\text{HfB}_2\text{-SiC(II)}$) °C.

ВИСНОВКИ

Гарячепресовані матеріали, виготовлені з HfB_2 з додаванням 30 % (за масою) SiC, демонструють високу стабільність до абляції (високу стійкість за температури до 2066–2080 °C і втрати маси 0,25 мг/с), хоча температура початку їхнього плавлення була істотно нижча за температури плавлення матеріалу, спеченого з HfB_2 без добавок.

Мікротвердість H_V і тріщиностійкість K_{Ic} (навантаження на індентор – 9,8 Н) композиційних матеріалів $\text{HfB}_2\text{-30SiC}$ у разі додавання SiC розміром 5–10 мкм становили: $H_V = 38,6 \pm 2,5$ ГПа, $K_{Ic} = 7,7 \pm 0,9$ МПа·м^{0,5}, а після додавання SiC розміром 30–50 мкм: $H_V = 28,1 \pm 11,3$ ГПа, $K_{Ic} = 6,1 \pm 2,2$ МПа·м^{0,5} (пористість матеріалу була близькою до теоретичної, питома густина становила 6,54 г/см³). Пористість матеріалу з додаванням крупніших зерен SiC була істотно (на 15–20 %) вищою після гарячого пресування, HfB_2 без добавок мав наступні властивості: $H_V = 18,9 \pm 0,1$ ГПа, $K_{Ic} = 7,65 \pm 0,6$ МПа·м^{0,5}, пористість – 2,4 %, питома густина – 10,79 г/см³.

ФІНАНСУВАННЯ

Дану роботу виконано в рамках теми III-5-23 (0786) “Дослідження закономірностей та оптимізація параметрів спікання композиційних матеріалів на основі тугоплавких боридів і карбідів, їхніх фізико-механічних властивостей з метою отримання виробів складної форми для високотемпературної техніки

з робочою температурою до 2000 °C” за Постановою Бюро ВФТПМ НАН України від 20.09.2022 рр., протокол № 12 (2023–2025 рр.).

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють, що вони не мають конфлікту інтересів.

T. O. Prikhna¹, H. Ünsal², P. P. Barvitskyi¹, V. E. Moshchil¹

¹Bakul Institute for Superhard Materials,

National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

²Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences,

Bratislava, Slovak Republic

Mechanical properties study and ablation tests of hot pressed ultrahightemperature HfB₂ and HfB₂–SiC ceramics

Ablation tests in air of samples of ultrahigh-temperature hot-pressed ceramics based on HfB₂ and HfB₂–SiC when heated with a gas burner (into which an O₂/C₂H₂ mixture was fed, and the distance to the sample surface was 13 mm) showed that HfB₂ ceramics with an additive of 30% by weight of SiC with a grain size of 30–50 µm and 5–10 µm turned out to be significantly more stable (up to 2066–2080 °C, respectively, at an internal mass of 0.25 mg/s) than ceramics with HfB₂ without the additive (cracked at 1870 °C). The values of fracture toughness in all studied materials were comparable, and the hardness values were somewhat higher in HfB₂–SiC composites.

Keywords: Ultrahigh-temperature ceramics based on HfB₂ and HfB₂–SiC; ablation, composites; hot pressing, microhardness, fracture toughness.

1. 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.
2. 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.
3. Upadhy K., Yang J.M., Hoffmann W.P. Materials for ultrahigh temperature structural applications. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1997. Vol. 76. P. 51–56.
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. Prikhna T.A., Barvitskyi 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.
6. Prikhna T.O., Lokatkina A.S., Barvitskyi P.P., Karpets M.V., Ponomaryov S.S., Bondar A.A., Büchner B., Werner J., Kluge R., Moshchil V.E., Borymskyi O.I., Devin L.M., Rychev S.V., Haber R., Yasar Z.A., Matovic B., Rucki M., Prisyazhna O.V. Structure, mechanical properties, and high-temperature stability of ZrB₂- and HfB₂-based materials. *J. Superhard Mater.* 2023. Vol. 33, no. 7. P. 321–335.

Надійшла до редакції 18.03.25

Після доопрацювання 18.03.25

Прийнята до опублікування 25.03.25