

УДК 666.3.7:620.193

О.М. Григорьев<sup>1</sup>, І.П. Нешпор<sup>1</sup>, Т.В. Мосіна<sup>1</sup>, В.Б. Винокуров<sup>1</sup>, О.В. Коротеев<sup>1</sup>, Д.В. Ведель<sup>1</sup>,  
Л. Сильвестроні<sup>2</sup>

ІПМ, Інститут проблем матеріалознавства ім. Францевича, Київ, Україна<sup>1</sup>;  
ISTEC, Institute for Science and Technology for Ceramics, Faenza, Italy, Інститут кераміки, Фаенза,  
Італія<sup>2</sup>;

### ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ УЛЬТРА-ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОЇ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ $ZrB_2$ НА ЇЇ КОРОЗИЙНУ СТІЙКІСТЬ

В роботі вивчено корозійну поведінку кераміки системи  $ZrB_2$ -15% $MoSi_2$ , отриманої методом гарячого пресування в атмосфері  $CO-CO_2$  (ГП) та вакуумним гарячим пресуванням (ВГП). Було досліджено структуру та фазовий склад керамік. Окислення проводили на повітрі при температурі 1550 °С та циклічно при 1650 °С. Крім того, проводили циклічне окислення при термоциклованні в потоці продуктів згоряння авіаційного палива в діапазоні температур 1400 - 1500 °С. На поверхнях і перетинах цих зразків вивчали мікроструктурні зміни, викликані окисленням за допомогою РФА, РЕМ і МРСА. Метод отримання зразків впливає на поведінку матеріалів при окисленні. Матеріали, отримані методом вакуумного гарячого пресування, мають більш високий опір окисленню. Додавка  $MoSi_2$  підвищує стійкість матеріалу до впливу окислювального середовища за рахунок утворення щільної захисної плівки з оксиду кремнію. Висока стійкість при термоциклованні в потоці продуктів згоряння авіаційного палива із збереженням високого рівня міцнісних характеристик роблять матеріал перспективним для екстремальних умов використання.

**Ключові слова:** Борид цирконію ( $ZrB_2$ ), дисиліцид молибдену ( $MoSi_2$ ), гаряче пресування, вакуумне гаряче пресування, окислення, термоцикловання

О.Н. Григорьев<sup>1</sup>, И.П. Нешпор<sup>1</sup>, Т.В. Мосина<sup>1</sup>, В.Б. Винокуров<sup>1</sup>, А.В. Коротеев<sup>1</sup>, Д.В. Ведель<sup>1</sup>,  
Л. Сильвестроні<sup>2</sup>

ИПМ, Институт проблем материаловедения им. Францевича, Киев, Украина<sup>1</sup>;  
ISTEC, Institute for Science and Technology for Ceramics, Faenza, Italy, Институт керамики,  
Фаенза, Италия<sup>2</sup>

### ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРА-ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $ZrB_2$ НА ЕЕ КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ

В работе изучено коррозионное поведение керамики системы  $ZrB_2$ -15%  $MoSi_2$ , полученной методом горячего прессования в атмосфере  $CO-CO_2$  (ГП) и вакуумным горячим прессованием (ВГП). Была исследована структура и фазовый состав керамик. Окисление проводили на воздухе при температуре 1550 °С и циклически при 1650 °С. Кроме того, было проведено циклическое окисление при термоциклировании в потоке продуктов сгорания авиационного топлива в диапазоне температур 1400 - 1500 °С. На поверхностях и шлифах поперечных сечений этих образцов изучали микроструктурные изменения, вызванные окислением с помощью РФА, РЕМ и МРСА. Метод получения образцов влияет на поведение материалов при окислении. Материалы, полученные методом вакуумного горячего прессования, имеют более высокое сопротивление окислению. Додавка  $MoSi_2$  повышает устойчивость материала к воздействию окислительной среды за счет образования плотной защитной пленки из оксида кремния. Высокая устойчивость при термоциклировании в потоке продуктов сгорания авиационного топлива с сохранением высокого уровня прочностных характеристик делают материал перспективным для экстремальных условий применения.

**Ключевые слова:** Борид циркония ( $ZrB_2$ ), дисиліцид молибдена ( $MoSi_2$ ), горячее прессование, вакуумное горячее прессование, окисление, термоциклирование

О. Grigoriev<sup>1</sup>, I. Neshpor<sup>1</sup>, T. Mosina<sup>1</sup>, V. Vinokurov<sup>1</sup>, O. Koroteev<sup>1</sup>, D. Vedel<sup>1</sup>, L. Silvestroni<sup>2</sup>  
THE INFLUENCE OF  $ZrB_2$  ULTRA-HIGH TEMPERATURE CERAMICS MANUFACTURING  
TECHNOLOGY ON CORROSION RESISTANCE

The  $ZrB_2$ -15%  $MoSi_2$  ceramics obtained by hot pressing in an atmosphere of  $CO-CO_2$  (HP) and vacuum hot pressing (VHP) corrosion behavior have been studied. The ceramics structure and phase composition have been investigated. Oxidation was carried out in air at a temperature of 1550 °C and at 1650 °C cyclically. Moreover, cyclic oxidation at thermal cycling in the flow of aviation fuel combustion products at a thermal gradient of 1400 - 1500 °C has been carried out. Microstructural changes caused by oxidation have been studied on surfaces and specimens cross sections by XRD, REM and SEM methods. The materials obtained by vacuum hot pressing have higher resistance to oxidation. The  $MoSi_2$  additive increases the material resistance to the impact of oxidation environment due to the formation of a dense silicon oxide protective film. Material high stability at thermal cycling in a stream of aviation fuel combustion products at a high level of mechanical characteristics retaining make the material promising for extreme application conditions.

**Key words:** Zirconium boride ( $ZrB_2$ ), molybdenum silicide ( $MoSi_2$ ), hot pressing, vacuum hot pressing, oxidation, thermal cycling.

### 1. Вступ.

Ультрависокотемпературна кераміка є перспективним матеріалом для теплового захисту гіперзвукових аерокосмічних або багаторазових апаратів, що спускаються, спеціальних компонентів для двигунів, елементів печей, вогнетривких тиглів та ін. Гострі направляючі кромки і носові обтікачі мають стояти при високих температурах і термоциклованні в окислювальному середовищі. Матеріали повинні мати високу стійкість до окислення, необхідні термоударні властивості і низьку повзучість. Наявні в даний час теплозахисні матеріали, які обмежуються кераміками на основі SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, оксидною керамікою і теплозахисними композитами C / C, мають високу стійкість до окислення тільки до 1600 ° C з не дуже високою стійкістю при термоциклованні. УВТК на основі ZrB<sub>2</sub> є найбільш перспективними матеріалами для застосування в екстремальних умовах через поєднання високої температури плавлення, високої теплопровідності, а також стійкості до ерозії і корозії [1-9]. Для того, щоб дослідити корозійну поведінку УВТК на основі ZrB<sub>2</sub>, отриманих методами гарячого пресування і вакуумного гарячого пресування матеріали були піддані окисленню при 1550 ° C на повітрі.

### 2. Експериментальні дані

Композити на основі ZrB<sub>2</sub> було отримано методом гарячого пресування без захисної атмосфери і вакуумним гарячим пресуванням. Характеристики вихідних матеріалів: ZrB<sub>2</sub> виробництва ПІАМ, Китай, має розмір фракції 1,0 мкм, з чистотою 98,7% з основною домішкою O: 0,8% та C: 0,3%. Дисиліцид молібдену (MoSi<sub>2</sub>) виробництва ПІАМ, Китай, має розмір фракції 1,0-3,0 мкм, чистотою 98,5% з основною домішкою O: 1,2% та Fe: 0,3%.

Окислювальні випробування проводилися на повітрі в неізотермічних умовах з швидкістю нагріву 3-4 град / хв. при температурі 1550 ° C протягом 30 хв. з повільним охолодженням печі. Окислення проводили в печі VMK 1600 (виробництва Linn High Term). Крім того зразки піддавали термоциклованню при температурі 1650° C з охолодженням на повітрі до 500° C, нагрівом до 1650° C і витримкою 15 хв, тричі, на обладнанні CNR (Nannetti FC18, Faenza, Italy). Крім того, було досліджено поведінку кераміки при термоциклованні у середовищі продуктів згоряння палива при температурах 1400 - 1500 ° C, на тестовому стенді КБ "Прогрес". Об'ємні щільності були виміряні за допомогою методу Архімеда і підтверджені методом СЕМ. Перед експериментом зразки очищували розчинником, зважували і вимірювали їх розміри (довжину, товщину і ширину). Зміни після окислення оцінювали шляхом розрахунку відношення приросту ваги, в зв'язку з утворенням оксиду, і питомої площі поверхні перед експериментом.

Мікроструктурні зміни, викликані окисленням вивчали на поверхнях і перетинах цих зразків за допомогою рентгенівської дифракції, оптичної мікроскопії, просвічуючої електронної мікроскопії, РСМ і МРСА.

Зразки отримували методом ГП в графітових пресформах при температурі 2010° C з відносною щільністю 86.8% та методом ВГП при температурі 2150° C, навантаженні 48 МПа протягом 10хв.

### 3. Поведінка при окисленні

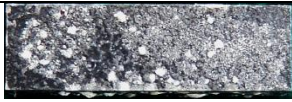
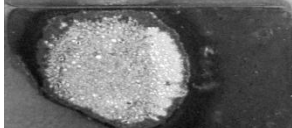
Гарячепресовані зразки кераміки ZrB<sub>2</sub>-15%MoSi<sub>2</sub> були окислені при температурі 1550°С протягом 30 хв. з повільним охолодженням разом з піччю. Окислення керамік проводили в печі VMK 1600 виробництва Linn High Term.

Візуальний огляд поверхні окислених зразків дає можливість отримання інформації про поведінку кераміки при окисленні. Зовнішній вигляд керамік, Окислення при 1550°С призводить до появи плівки біло-жовтуватого кольору на поверхні зразків.

В таблиці 1 наведено зовнішній вигляд зразків після окислення, питомий приріст ваги та фазовий склад продуктів окислення керамік, отриманих ГП та ВГП при температурах 1550°С протягом 15 хв.

Таблиця 1.

**Окислення керамік та фазовий склад продуктів окислення керамік, отриманих ГП та ВГП при температурі 1550°C протягом 15 хв.**



Склад, метод	Вигляд	Приріст маси, г/см <sup>2</sup>	XRD
ZrB <sub>2</sub> -15%MoSi <sub>2</sub> (Z-MS) (HP),		0,0016	Si O <sub>2</sub> Zr Si O <sub>4</sub> Zr O <sub>2</sub>
ZrB <sub>2</sub> -15%MoSi <sub>2</sub> (Z-MS) (VHP),		-0,0018	Zr B <sub>2</sub> , Zr O <sub>2</sub> , Si O <sub>2</sub> , Zr Si O <sub>4</sub> ,

В цілому, аналізуючи питомий приріст ваги слід зазначити, що кераміки мають досить велику корозійну стійкість. При окисленні кераміки складу Z-MS утворюються оксиди цирконію, кремнію та циркон при температурі окислення 1550°C (30 хв.) При окисленні кераміки, отриманої вакуумним гарячим пресуванням при 1550 °C (30 хв.) у поверхневих шарах формуються оксиди цирконію, кремнію, циркон і зберігається ZrB<sub>2</sub>.

Після термоциклювання кераміки, що вивчається при температурі 1650°C протягом 45 хв. кращі результати мала кераміка, отримана вакуумним гарячим пресуванням (табл.2). Зразок, отриманий ГП вкрився пухірями, тоді, як зразок, отриманий ВГП практично не змінив колір і стан поверхні, і його питомий приріст ваги був незначним і становив 0,2-0,3%/cm<sup>2</sup> після першого термоциклу і додав 0.1% після третього.

Таблиця 1.

**Окислена кераміка, отримана ГП та ВГП при температурі 1650°C протягом 15 хв.**

Склад, метод	Вигляд	Приріст маси, %/cm <sup>2</sup>	XRD
ZrB <sub>2</sub> -15%MoSi <sub>2</sub> (Z-MS) (HP))		0,3	Si O <sub>2</sub> Zr Si O <sub>4</sub> Zr O <sub>2</sub>
ZrB <sub>2</sub> -15%MoSi <sub>2</sub> (Z-MS) (VHP))		0,2	ZrB <sub>2</sub> Zr O <sub>2</sub> MoB <sub>s</sub>

Дифрактограму, зняту з поверхні окисленого зразка отриманого вакуумним гарячим пресуванням після його термоциклювання, наведено на Рис.1 Основними кристалічними фазами є залишки ZrB<sub>2</sub>, як головної кристалічної фази, сліди моноклінного ZrO<sub>2</sub> та MoB.

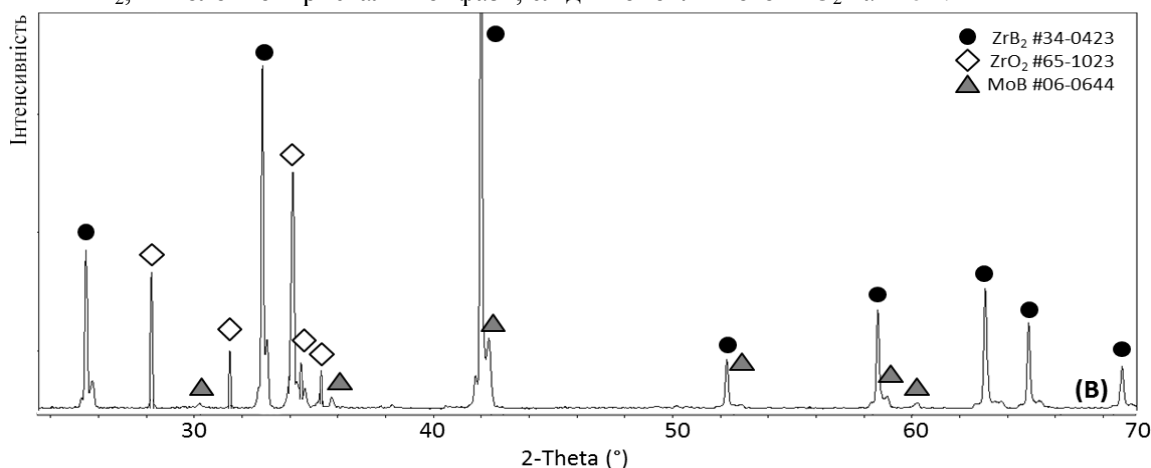
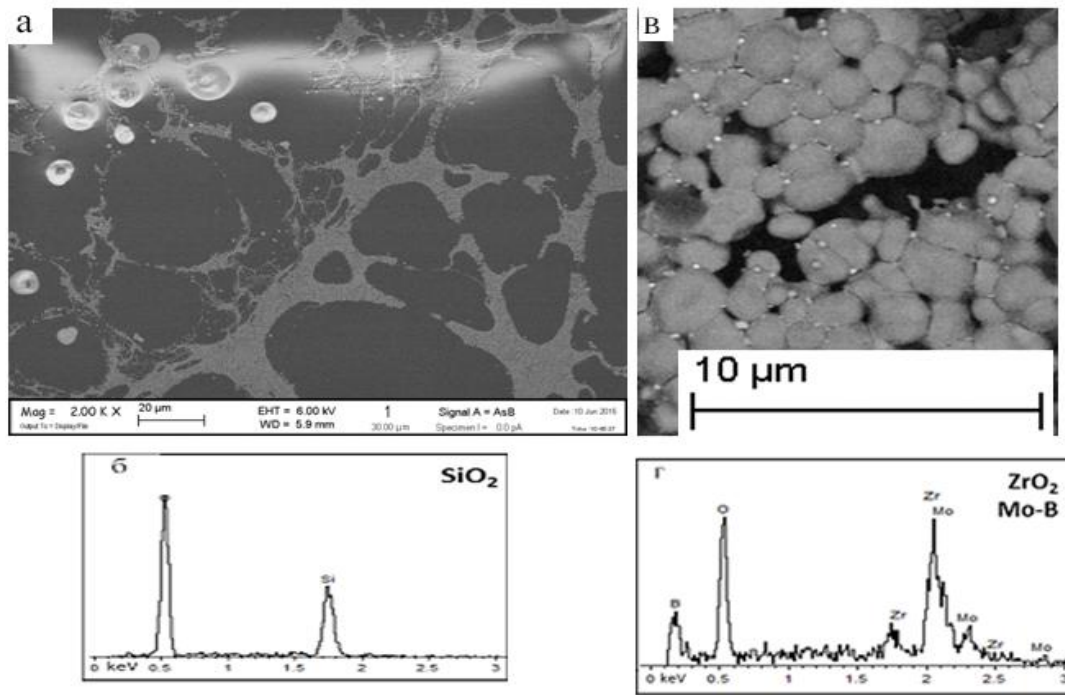


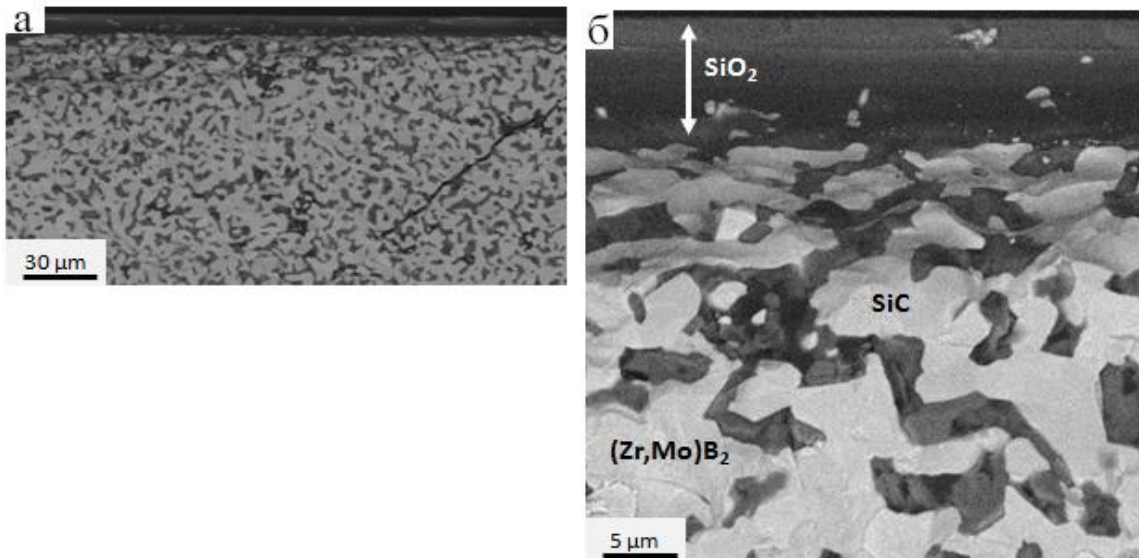
Рис 1. Дифрактограма з поверхні окисленого зразка ZrB<sub>2</sub>-15%MoSi<sub>2</sub>



а-г) SEM зображення окисленої поверхні а) з'являється склофаза  $\text{SiO}_2$  з кристалічними агломератами та в) збільшене зображення виділень  $\text{ZrO}_2$  з включеннями Мо-В та б), г) відповідний спектр EDS .

**Рис.2. SEM зображення окисленої поверхні матеріалу та EDS спектри**

МРСА зображення демонструють, що матеріал, отриманий ВГП вкрито щільною плівкою із скла на основі оксиду кремнію з яскравими кристалічними виділеннями. Фазовий склад представлено невеликою кількістю включень Мо-В. Крім того спостерігається утворення агрегатів  $\text{ZrO}_2$ , розташованих в області, збагаченій  $\text{SiO}_2$ . Збільшене зображення яскравих виділень демонструє утворення крихітних яскравих округлих частинок, що рівномірно розподілені на поверхні зерен  $\text{ZrO}_2$ , та містять Мо-В і мають діаметр 50 -180 нм.



**Рис. 3. REM зображення поперечного шліфа окисленого матеріалу при різних збільшеннях**

РЕМ зображення поперечного шліфа окисленого матеріалу наведено на рис.3. Можна спостерігати високу корозійну стійкість матеріалу, на поверхні якого утворюється щільний шар у 20 мкм з склофази  $\text{SiO}_2$ , що ефективно захищає матеріал, неперивний твердий розчин з великим вмістом Мо  $(\text{Zr}_{0.88}\text{Mo}_{0.12})\text{B}_2$ , та близько 15 об%  $\text{SiC}$  пластинчастої форми.

Крім того, було вивчено поведінку кераміки  $ZrB_2$ - $MoSi_2$  при термоциклюванні в потоці продуктів згоряння авіаційного палива при перепаді температур 1400 – 1500 °С (Рис.4).



Рис.4. Зовнішній вигляд випробувань на термоциклювання в полум'ї вогнемету.

Виявлено, що при окисленні кераміки під час випробувань в інтервалі 1000-3000 циклів, має місце заліковування поверхневих дефектів кераміки, що утворюються під час її абразивної обробки, зі збільшенням її міцності від рівня 350 МПа до 450-500 МПа. Ці високі значення міцності зберігаються при подальших випробуваннях при кількості циклів при термоциклированні до 6000.

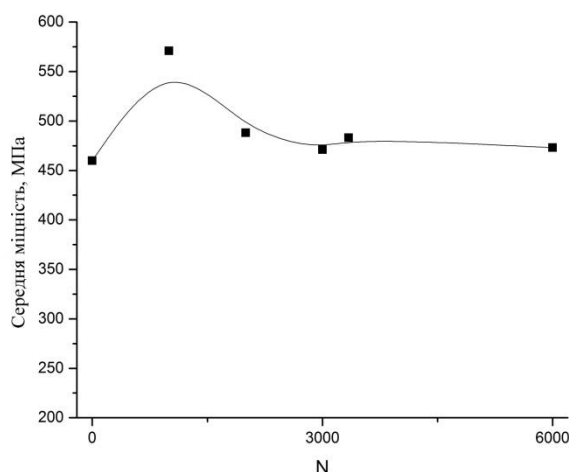


Рис.5. Залишкова міцність кераміки після термоциклювання ( $\Delta T=1400$  С, N – кількість циклів)

Це означає, що на виконаній базі випробувань у 6000 циклів не розвиваються процеси деградації міцності і це відкриває перспективи використання кераміки для високотемпературних умов експлуатації.

Було проведено випробування зразків відібраних складів на міцність на вигин при кімнатній температурі та температурі 1400 °С. Зразки було виготовлено з порошків китайського виробництва. Отримані зразки мають підвищені значення міцності на вигин і становлять 500-600 МПа, що вище ніж попередні значення. Це досягається завдяки дефектності порошків та їх здатності утворювати блочну структуру, що сприяє кращому ущільненню матеріалу при спіканні.

#### Висновки.

Аналізуючи питомий приріст ваги та фазовий склад продуктів окислення слід зазначити, що матеріал має досить велику корозійну стійкість, добавка  $MoSi_2$  підвищує стійкість матеріалу до впливу окислювального середовища за рахунок утворення щільної захисної плівки з оксиду кремнію, дифундуючий Мо з твердого розчину, який входить в область оксидного шару на базі  $ZrO_2$  зв'язується з утворенням включень бориду молібдену, що різко знижує спучування

приповерхневих шарів за рахунок запобігання утворенню відповідального за ці процеси  $\text{MoO}_3$ , більший розмір зерен перешкоджає проникненню кисню через боросилікатну склофазу.

Кераміки, отримані методом вакуумного гарячого пресування мають більшу стійкість до окислення (можливо за рахунок більшої щільності матеріалу), порівняно з кераміками, отриманими методом гарячого пресування.

Висока стійкість матеріалу при термоциклюванні робить матеріал перспективним для використання в екстремальних умовах експлуатації.

### Література

1. Shu-Qi Guo, Densification of  $\text{ZrB}_2$  – based composites and their mechanical and physical properties: A review. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29, 995-1011
2. Monteverde F., Bellosi A., Oxidation of  $\text{ZrB}_2$  based ceramics in dry air. J. Electrochem Soc., 2003; 150: B552-9
3. Ping Hu, Xing-Hong Zhang, Jie-Cai Han, effect of Various Additives on the Oxidation Behavior of  $\text{ZrB}_2$  Based Ultra-High-Temperature Ceramics at 1800°C, J. Am. Ceram. Soc., 2010, 93(2), 345-349
4. Grigoriev O.N., Galanov B.A., Lavrenko V.A., Panasyuk A.D., Ivanov S.M., Koroteev A.V. and Nickel K.G. Oxidation of  $\text{ZnB}_2 - \text{SiC} - \text{ZrSi}_2$  ceramics in oxygen // J. Eur. Ceram. Soc., 2010; 30: 2397-2405.
5. Justin J.F., Jankowiak A., Ultra-High temperature Ceramics: Densification, Properties and Thermal Stability, J. AerispaceLab, 2011, 3, 1-10
6. Diletta Sciti, Raffaele Savino, Laura Silvestroni, Areothermal Behaviour of a SiC fibre-reinforced  $\text{ZrB}_2$  sharp component in supersonic regime, J. Europ. Ceram. Soc., 2012, 32, 1837-1845
7. Lavrenko V.A., Panasyuk A.D., Grigoriev O.N., Koroteev A.V., The peculiarities of  $\text{ZrB}_2$ - $\text{MoSi}_2$  system high-temperature (up to 1600°C) oxidation in air., Powder metallurgy, 2012, №1/2, p.131-137 (Russian)
8. Grigoriev O.N., Frolov G.A., Evdokimenko U. I., Kisel V.M., Panasyuk A.D., Melakh L.M., Kotenko V.A., Neshpor I.P., Koroteev A.V. Ultra-high Temperature Ceramics Behavior under the Impact of Concentrated Solar Radiation, Oxidation and Erosion in Gas Flows, Space investigations in Ukraine 2012-2014, report to COSPAR, Kyiv: Academperiodika, 2014, p.126-132
9. Neshpor I.P., Mosina T.V., Grigoriev O.N., Panasyuk A.D., Pasichnyi V.V., Frolov G.A., Koroteev A.V. Corrosion Resistance of  $\text{ZrB}_2$ -based Ultra-High Temperature Ceramics under the Impact of Concentrated Solar Radiation, Powder metallurgy, 2015, №3/4, p.77-83 (Ukrainian)

### Рецензенти:

**Панасюк Ала Денисівна** - пров. наук. співр., д.т.н., професор, ПІМ НАНУ

**Степанчук Анатолій Миколайович** – к.т.н., професор НТУУ «КПІ ім. СІКОРСЬКОГО»

Стаття надійшла до редакції 10.05.2017