

Г. Л. Жунківський, О. М. Григор'єв, Д. В. Ведель*

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича

НАН України, м. Київ, Україна

*vedeldv@gmail.com

Взаємодія дибориду цирконію з залізом та нержавіючою сталлю X18H10T

Досліджено взаємодію ZrB_2 з Fe і його сплавом X18H10T в інтервалі температур 1200–1700 °С. Встановлено, що до температури 1400 °С в системі ZrB_2 -Fe взаємодія з утворенням нових фаз відсутня. В системі ZrB_2 -X18H10T, починаючи з 1200 °С, активується процес дифузії хрому і заліза із нержавіючої сталі в ZrB_2 з формуванням на його контактній поверхні ущільненого шару композита ZrB_2 -(Fe,Cr)₂B. За контактного плавлення в системі ZrB_2 -Fe закристалізований сплав є композитом із легованого цирконієм і бором армованого залізом ZrB_2 . В системі ZrB_2 -X18H10T в структурі виявлено залізо леговане цирконієм, нікелем, хромом, титаном, бором та армоване ZrB_2 . Тому залізо і малолеговані сталі можуть працювати в контакті із ZrB_2 в нейтральному або відновлювальному середовищі до температур не вище 1200 °С, а його сплави класу жаростійких і нержавіючих сталей, незалежно від середовища, – до 1000 °С.

Ключові слова: диборид цирконію, залізо, взаємодія, евтектика, контактне плавлення.

ВСТУП

Фізико-хімічні, фізико-механічні властивості та деякі сфери застосування дибориду цирконію (ZrB_2) досліджували в [1–3]. Останнім часом найбільш ефективно ZrB_2 використовують як жаростійку [4–8] та жароміцну [9–11] кераміку, причому як самостійно [12–14], так і у вигляді основи жаростійких керамічних композитів [10, 15]. Також композити на основі ZrB_2 можуть використовуватись в якості різців [16, 17]. За даними [18] матеріали на основі ZrB_2 у разі використання їх як різців для обробки загартованих сталей (~ 65 HRC) показали кращі результати, ніж класичні тверді сплави. Не менш важливими є і такі властивості ZrB_2 , як корозійна [19, 20], хімічна [21, 22], радіаційна стійкість [23]. Це дозволяє суттєво розширити спектр його застосування, особливо якщо використовувати не тільки у вигляді керамічних виробів, але і як основу композиційних і металокерамічних матеріалів різного призначення. Однак, для розробки таких матеріалів насамперед потрібна інформація про характер взаємодії ZrB_2 з матеріалами, які, як правило, використовують в якості матриці. Це переважно залізо, кобальт, нікель та їхні сплави. Більше того, використання ZrB_2 як керамічного матеріалу і композиту теж потребує такої інформації, тому що жаростійкі керамічні елементи, якими футерують найбільш важливі місця жарових пристроїв зазвичай монтують в корпуси, виготовленні з металів та сплавів цієї ж групи, і важливо знати температурні границі роботи таких контактних пар.

В [24–26] приведено результати дослідження взаємодії ZrB_2 з хромом, нікелем і ніхромом – основою більшості жаростійких сплавів. Метою цієї роботи є аналогічне дослідження взаємодії ZrB_2 з залізом і сплавом на його основі X18H10T – представником подібних корозійно- і жаростійких сплавів на основі заліза.

МЕТОДИ І МАТЕРІАЛИ

Як вихідні матеріали використовували прокат сталі X18H10T та порошки, хімічний склад яких представлено в табл. 1.

Таблиця 1. Хімічний склад взаємодіючих матеріалів

Матеріал	Вміст елементу, % (за масою)									Довідка
	Zr	Cr	Ni	Fe	Mn	Ti	Si	C	B	
ZrB_2	основний	–	–	0,1	–	–	–	1,2	17–19	ТУ 88.УССР 147.0.06–77
Fe (ПЖ-1)	–	–	–	основний	0,3	–	0,25	0,12	–	ГОСТ 9849–86
X18H10T	–	17–19	9–11	основний	1–2	0,6	0,8	0,12	–	ГОСТ 25054–81

Під час дослідження твердофазної взаємодії спочатку методом гарячого пресування за температури 2300 °С, тиску 30 МПа і витримки 30 хв було отримано заготовки з ZrB_2 . Вирізані з них і прокату X18H10T зразки розміром 4×4×3 мм запресовували в порошкоподібне залізо. Їх відпал проводили в температурному інтервалі 1200–1450 °С з витримкою 1–5 год.

У разі отримання сплавів заданого хімічного складу порошки ZrB_2 змішували з порошками вихідних матеріалів, розмелювали в кульовому млині, футеровка та розмельні тіла якого виконані з WC–8Co¹ (BK8), в середовищі етилового спирту (0,5 л на 1 кг шихти). Під час розмелювання використовували двигун потужністю 250 Вт, що забезпечував барабану діаметром 150 мм швидкість обертання 60 об/хв, енергонасиченість процесу була 0,25 Вт/г. Зразки пресували за тиску 1 ГПа. Спикання і плавлення проводили в алундових тиглях у вакуумній печі СШВЛ-0,6.2/25 за температур 1550–1700 °С в залежності від співвідношення ZrB_2/Fe (X18H10T).

Структурні дослідження проводили на металографічному мікроскопі МІМ-10, фазовий рентгенівський аналіз – на установці ДРОН-3 з еталоном LaB₆, мікрорентгеноспектральний аналіз (МРСА) – на установці Tescan Mira 3 з датчиком Oxford X-Max. Мікротвердість вимірювали на приладі ПМТ-3 за навантаження 50 г з витримкою 10 с.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Твердофазна взаємодія матеріалів

Металографічний та мікрорентгеноспектральний аналізи структури контактних зон відпалених пресовок показали, що в системі Fe– ZrB_2 в досліджуваному часовому інтервалі до температури 1400 °С не відбувається хімічної взаємодії з утворенням нових фаз (рис. 1, а, б).

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

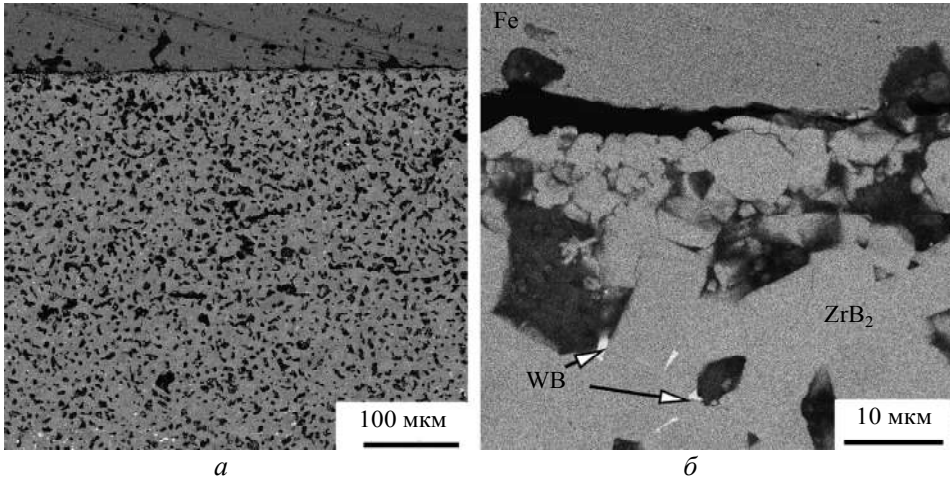


Рис. 1. Мікроструктура контактної зони системи Fe–ZrB₂ після відпалу за температури 1400 °С протягом 5 год за різного збільшення (так, правильно)

В системі X18H10T–ZrB₂, починаючи з температури 1200 °С, протікає інтенсивний процес дифузії хрому з нержавіючої сталі в ZrB₂, з формуванням на його стороні ущільненого шару з композита ZrB₂–(Fe,Cr)₂B. Проте, слід відмітити, що формування нової фази (Fe,Cr)₂B відбувається шляхом зарощування вихідної пористості в ZrB₂. Це пов'язано, найімовірніше, з прискореною дифузиею хрому і заліза по границям зерен ZrB₂. В результаті в зоні їхньої взаємодії на стороні нержавіючої сталі концентрація хрому зменшується від 19 до 14 % (рис. 2, а, б).

Під час охолодження взаємодіючих контактних пар у результаті великої розбіжності коефіцієнтів термічного розширення ZrB₂ та металічних складових в зоні контакту переважно відбувається зрив когерентності й відшарування взаємодіючих компонентів з утворенням на стороні ZrB₂ зони руйнування вихідної структури (див. рис. 1, б, 2, б).

За температури відпалу вище 1400 °С в контактних зонах обох систем з'являється рідка фаза – продукт контактного плавлення зі змінним хімічним складом і, відповідно, структурою по перерізу зони.

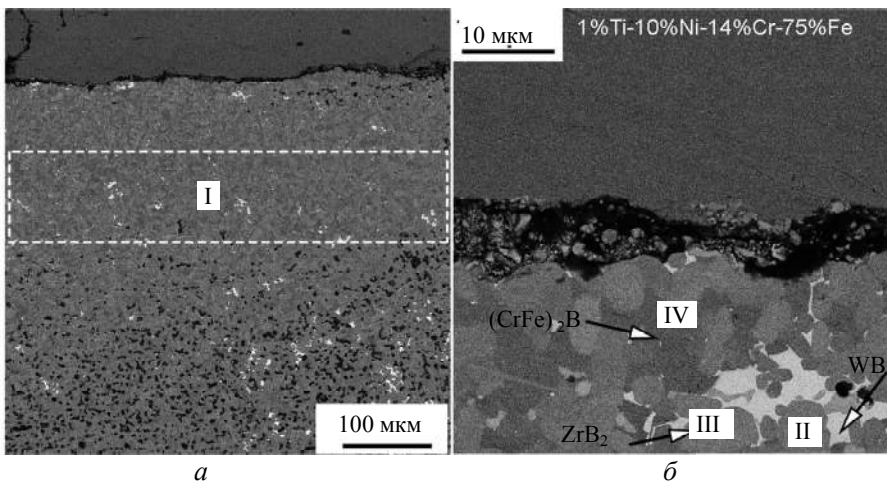


Рис. 2. Мікроструктура контактної зони системи X18H10T–ZrB₂ після відпалу за температури 1300 °С протягом 5 год (а, б); спектри фаз в області I (в), II (г), III (д), IV (е).

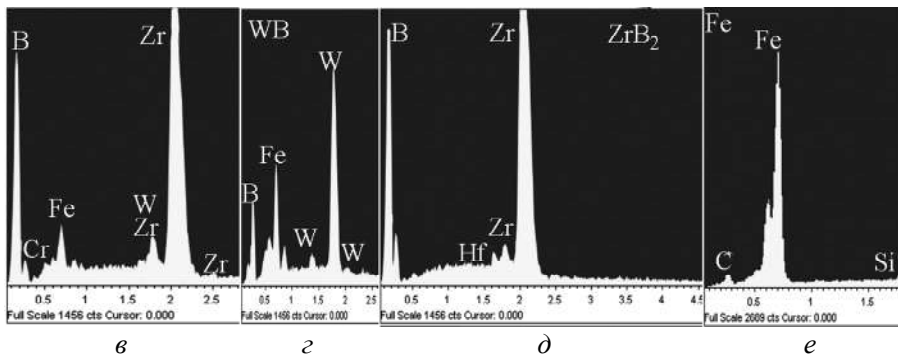


Рис. 2. (Продовження).

Дослідження сплавів

Для більш ретельного аналізу цих змін було спеціально виготовлено і досліджено сплави з різним співвідношенням вихідних компонентів в них (табл. 2). Типову структуру сплавів наведено на рис. 3.

Таблиця 2. Склад сплавів ZrB_2 -Fe/X18H10T

Матеріал	Склад сплаву, % (за масою)								
ZrB ₂	3,5	7,2	11,1	15,2	24,1	34,3	59,2	74,8	93,1
Fe/X18H10T	96,5	92,8	88,9	84,8	75,9	65,7	40,8	25,2	6,9

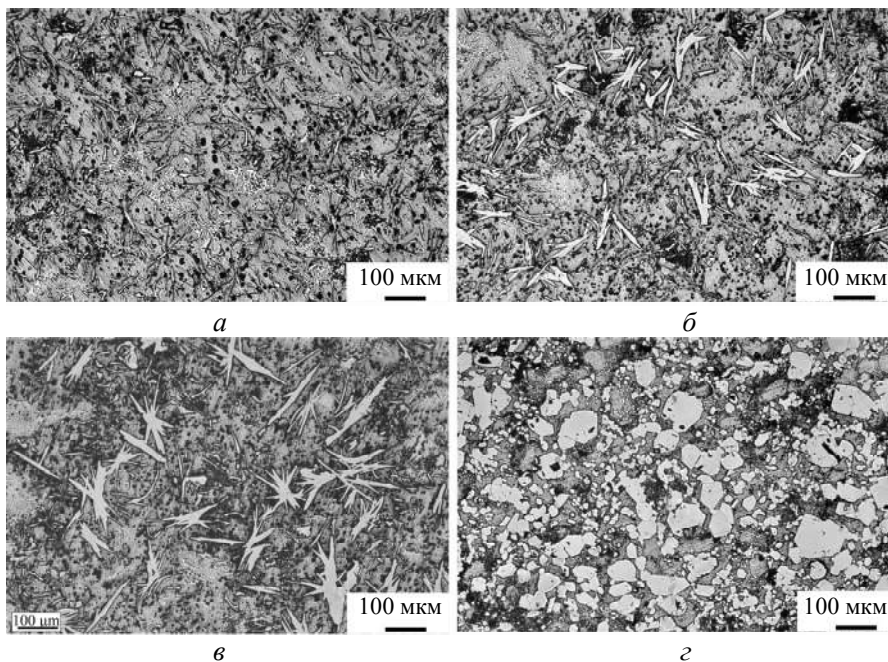


Рис. 3. Оптична мікроскопія сплавів системи Fe-ZrB₂ в залежності від співвідношення компонентів в вихідній шихті: Fe-7,2ZrB₂ (а), Fe-11,1ZrB₂ (б), Fe-15,2ZrB₂ (в), Fe-34,3ZrB₂ (г).

Аналіз наведених структур показує, що в процесі охолодження після контактного плавлення формування структури протікає за перетектичним варіантом.

Водночас в зоні пересиченого розчину ZrB_2 в залізі першими зароджуються і ростуть кристаліти ZrB_2 . Під час формування в рідкому розчині вони мають можливість забудувати свої кристалічні площини зі швидкостями, пропорційними їх енергетичним властивостям, що і обумовлює відповідну кластерну структуру (див. рис. 3, в). Решта розплаву в процесі охолодження кристалізується у вигляді нової фази Fe_2B і насиченого цирконієм і бором твердого розчину на основі заліза (рис. 4, 5). Отримані дані узгоджуються з даними роботи по вивченню потрійної діаграми стану $Fe-ZrB_2$ [27], де в досліджуваному концентраційному полі було отримано аналогічний фазовий склад.

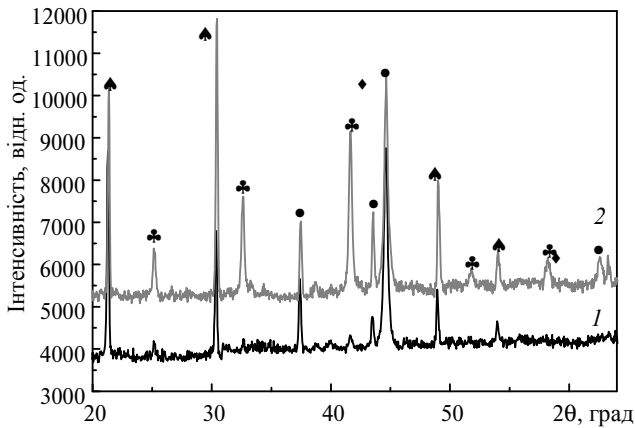


Рис. 4. Дифрактограми сплавів в системі $Fe-ZrB_2$ з еталоном LaB_6 : $Fe-1,1ZrB_2$ (1), $Fe-34,3ZrB_2$ (2); ZrB_2 (♣), Fe (♦), Fe_2B (●), LaB_6 (♠).

Зі збільшенням ZrB_2 в сплаві кількість Fe_2B зростає. У разі концентрації ZrB_2 в сплаві $\sim 11\%$ ця фаза починає кристалізуватися як первинні заперетектичні кристали (див. рис. 3, в). Тому концентраційною точкою перетектики, наймовірніше, є концентрація ZrB_2 в сплаві, що дорівнює $\sim 11\%$. З подальшим збільшенням ZrB_2 в сплаві фазовий склад продуктів взаємодії не змінюється, змінюється тільки структура і співвідношення між фазовими складовими компонентами. Проте зменшується (до зникнення) твердий розчин на основі заліза, збільшується кількість Fe_2B і з наближенням до боридо-цирконієвого кута квазібінарної діаграми стану ZrB_2-Fe з'являється надлишковий ZrB_2 , який не був залучений у взаємодії матеріалів (так) (див. рис. 3, з, 4).

Децю за іншою схемою формується структура продуктів взаємодії в зоні контактного плавлення в системі $X18N10T-ZrB_2$. Навіть за незначної кількості ZrB_2 в сплаві під час кристалізації на фоні класичної доєвтектичної структури формуються первинні голкоподібні кристаліти нової фази (рис. 6, а), які зі збільшенням ZrB_2 в сплаві стають центрами росту цілих кластерів, аналогічних утворюваним під час взаємодії ZrB_2 з чистим залізом (рис. 6, в). Водночас простір між кластерами займають фази на основі $(Fe,Cr)_2B$ та Fe .

Зі збільшенням співвідношення $ZrB_2/X18N10T$ в сплаві кількість таких продуктів взаємодії зростає, а кількість евтектики зменшується до зникнення. З наближенням до боридоцирконієвого кута квазібінарної діаграми стану в структурі з'являється надлишковий ZrB_2 , який не бере участі в реакції. Характерну структуру з таким надлишковим ZrB_2 представлено на рис. 6, з.

Мікрорентгеноспектральний аналіз показав, що основою фазового складу сплавів в цій області є ZrB_2 , FeB , $(Fe,Cr)_2B$ з матрицею з $Fe-Ni-Cr-Ti-C$ (рис. 7).

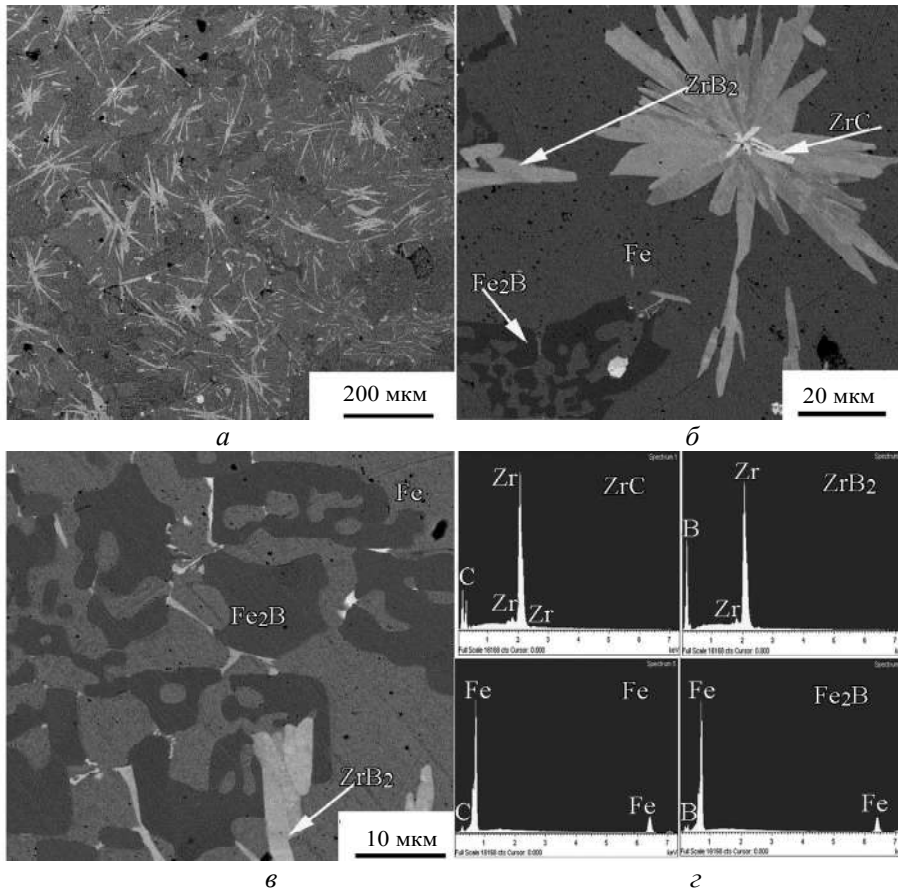


Рис. 5. Електронна мікроскопія сплаву Fe-15,2ZrB₂ за різного збільшення (а-в) з відповідними спектрами (з).

Присутність невеликої кількості вольфраму в сплаві обумовлено технологією отримання сплавів. Перед отриманням сплавів порошкову суміш змішували і розмелювали в кульових млинах із твёрдосплавною футеровкою і твёрдосплавними мелючими тілами, що не виключає певної кількості намолу.

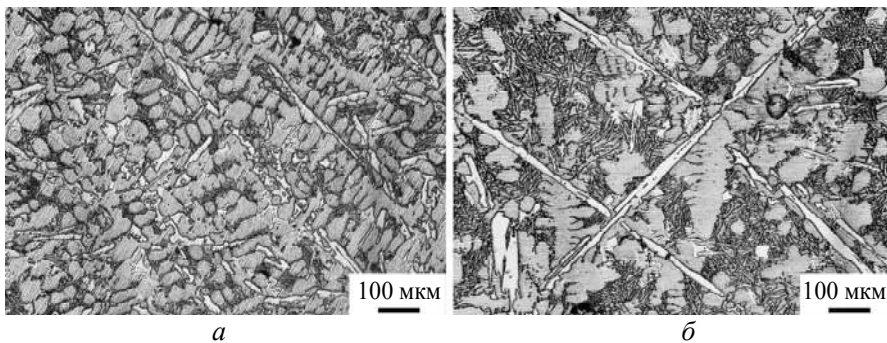


Рис. 6. Залежність структури сплавів системи X18H10T-ZrB₂ від співвідношення компонентів в вихідній шихті: X18H10T-7,2ZrB₂ (а), X18H10T-11,1ZrB₂ (б), X18H10T-15,2ZrB₂ (в), X18H10T-34,3ZrB₂ (з).

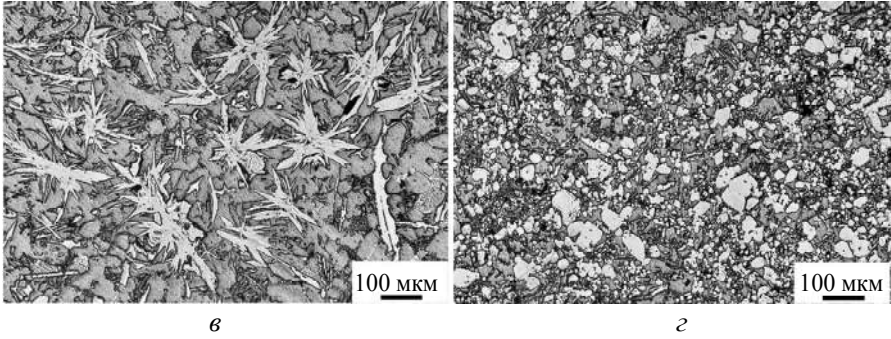


Рис. 6. (Продовження).

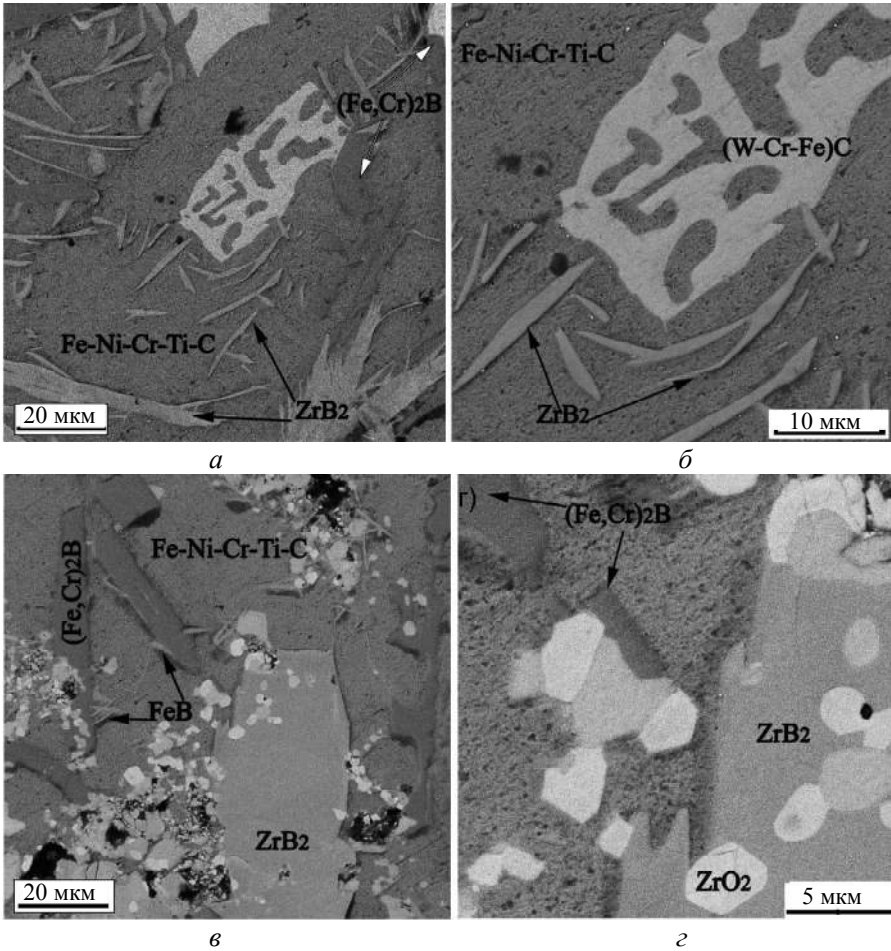


Рис. 7. Мікроструктура сплаву X18H10T-11,1ZrB₂ (а, б) і X18H10T-34,3ZrB₂ (в, з), отримана з допомогою електронної мікроскопії.

Отже, в результаті дослідження встановлено, що до температури контактного плавлення 1400 °С в системі Fe-ZrB₂ хімічна взаємодія з утворенням нових фаз відсутня. В системі X18H10T-ZrB₂, починаючи з температури 1200 °С, протікає інтенсивний процес дифузії хрому з нержавіючої сталі в ZrB₂ з формуванням на його стороні ущільненого шару композита ZrB₂-

(Fe,Cr)₂B з відповідним зниженням концентрації хрому в приконтатній зоні нержавіючої сталі.

Отримані дані свідчать про те, що чисте залізо або малолеговані сталі можуть працювати в контактi з ZrB₂ в нейтральному або відновлювальному середовищі до температури 1200 °С, а його сплави класу нержавіючих сталей – до температури 1000 °С, незалежно від середовища.

ВИСНОВКИ

Дослідженнями твердофазної взаємодії і контактного плавлення дибориду цирконію з залізом і нержавіючою сталлю X18H10T встановлено, що до температури контактного плавлення 1400 °С в системі Fe–ZrB₂ хімічна взаємодія з утворенням нових фаз відсутня. Під час твердофазної взаємодії в системі X18H10T–ZrB₂ протікає інтенсивний процес дифузії хрому і заліза з нержавіючої сталі в ZrB₂ з формуванням на його контактній поверхні ущільненого шару композита ZrB₂–(Fe,Cr)₂B.

Вивчення процесу формування структури і фазового складу продуктів взаємодії, які утворюються за контактного плавлення сплавів зі зміною концентрації ZrB₂ від 2 до 98 %, показало, що в системі ZrB₂–Fe закристалізований сплав є композитом із Fe₂B і твердого розчину цирконію і бору в залізі. Співвідношення між ними визначається концентрацією ZrB₂ в вихідній шихті. В системі X18H10T–ZrB₂ до фазового складу продуктів рідкофазної взаємодії входять FeB, (Fe,Cr)₂B, а також твердий розчин на основі заліза легованого хромом, нікелем, цирконієм і титаном. З наближенням до боридоцирконієвого кута квазібінарної діаграми стану в обох системах в структурі зникає твердий розчин і з'являється надлишковий ZrB₂.

Отже, залізо або малолеговані сталі можуть працювати в контактi з ZrB₂ в нейтральному або відновлювальному середовищі до температури 1200 °С, а його сплави класу нержавіючих сталей, незалежно від середовища, – не вище 1000 °С.

G. L. Zhunkovskii, O. M. Grigoriev, D. V. Vedel
Frantsevich Institute for Problems of Materials Sciences,
National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
Interaction of zirconium diboride with iron and stainless steel

The interaction of ZrB₂ with Fe and alloy AISI 321 in the temperature range 1200–1700 °C was investigated. It was found that up to 1400 °C in the ZrB₂–Fe system there is no interaction with the formation of new phases. In the ZrB₂– AISI 321 system, starting from 1200 °C, the process of diffusion of chromium and iron from stainless steel into borides is activated, with the formation of a compacted layer of the ZrB₂– (Fe, Cr)₂B composite on its contact surface. During contact melting in the ZrB₂–Fe system, the crystallized alloy is a composite of ZrB₂–reinforced iron doped with zirconium and boron. In the ZrB₂– AISI 321 system, such a composite based on iron alloyed with zirconium, nickel, chromium, titanium, boron reinforced with ZrB₂, the ratio between them is determined by the concentration of zirconium diboride in the alloy. Therefore, iron and low-alloy steels can work in contact with ZrB₂ in a neutral or reducing environment up to temperatures not exceeding 1200 °C, and its alloys are of the class of heat-resistant and stainless steels, regardless of the environment up to 1000 °C.

Keywords: zirconium diboride, iron, interaction, eutectic, contact melting.

1. Fahrenheit W.G., Hilmas G.E., Talmy I.G., Zaykoski J.A. Refractory diborides of zirconium and hafnium. *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. Vol. 90. P. 1347–1364.

2. Zimmermann J.W., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G., Dinwiddie R.B., Porter W.D., Wang H. Thermophysical properties of ZrB₂ and ZrB₂-SiC ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 91. P. 1405–1411.
3. Justin J.F., Jankowiak A. Ultra high temperature ceramics: Densification, properties and thermal stability. *French Aerosp. Lab. J.* 2011. Vol. 8. P. 1–11.
4. Grigoriev O.N., Neshpor I.P., Mosina T.V., Vinokurov V.B., Koroteev A.V., Buriachek O.V., Vedel D.V., Stepanchuk A.N., Silvestroni L. Behavior of ultrahigh-temperature ZrB₂-based ceramics in oxidation. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2018. Vol. 56. P. 573–580.
5. Grigoriev O., Neshpor I., Vedel D., Mosina T., Silvestroni L. Influence of chromium diboride on the oxidation resistance of ZrB₂-MoSi₂ and ZrB₂-SiC ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 41. P. 2207–2214.
6. Silvestroni L., Stricker K., Sciti D., Kleebe H.J., Understanding the oxidation behavior of a ZrB₂-MoSi₂ composite at ultra-high temperatures. *Acta Mater.* 2018. Vol. 151. P. 216–228.
7. Vasin A.V., Neshpor I.P., Mosina T.V., Vedel D.V., Rusavsky A.V., Kopeček J., Nazarov A.N., Grigoriev O.N. Amorphous SiOC(Er) films deposited by RF-magnetron sputtering on ZrB₂-SiC ceramics: Antioxidation and strengthening effects. *Surf. Coat. Technol.* 2018. Vol. 343. P. 11–16.
8. Silvestroni L., Meriggi G., Sciti D. Oxidation behavior of ZrB₂ composites doped with various transition metal silicides. *Corros. Sci.* 2014. 83. P. 281–291.
9. Silvestroni L., Kleebe H.J., Fahrenholtz W.G., Watts J. Super-strong materials for temperatures exceeding 2000 °C. *Sci. Rep.* 2017. Vol. 7. P. 1–8.
10. Grigoriev O.N., Stepanenko A.V., Vinokurov V.B., Neshpor I.P., Mosina T.V., Silvestroni L. ZrB₂-SiC ceramics: Residual stresses and mechanical properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 41. P. 4720–4727.
11. E Neuman W., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G. Strength of zirconium diboride to 2300 °C. *J. Am. Ceram. Soc.* 2013. Vol. 96. 47–50.
12. W Fahrenholtz.G. The ZrB₂ volatility diagram. *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. Vol. 88. P. 3509–3512.
13. Lavrenko V.A. Panasyuk A.D., Protsenko T.G., Dyatel V.P., Lugovskaya E.S., Egorova E. I. High-temperature reactions of materials of the ZrB₂-ZrSi₂ system with oxygen. *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 1982. Vol. 6. P. 56–58.
14. Parthasarathy T.A., Rapp R.A., Opeka M., Kerans R.J. A model for the oxidation of ZrB₂, HfB₂ and TiB₂. *Acta Mater.* 2007. Vol. 55. P. 5999–6010.
15. Vedel D., Grigoriev O., Mazur P., Osipov A., Brodnikovskiy M., Silvestroni L. Effect of Mo₂C addition on the mechanical properties and oxidation resistance of ZrB₂-SiC ceramics. *J. Alloys Compd.* 2021. Vol. 879, art. 160398.
16. Moghanlou F.S., Vajdi M., Sha J., Motallebzadeh A., Shokouhimehr M., Asl M.S. A numerical approach to the heat transfer in monolithic and SiC reinforced HfB₂, ZrB₂ and TiB₂ ceramic cutting tools. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. P. 15892–15897.
17. Xu L., Huang C., Liu H., Zou B., Zhu H., Zhao G., Wang J. Study on in-situ synthesis of ZrB₂ whiskers in ZrB₂-ZrC matrix powder for ceramic cutting tools. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 37. P. 98–105.
18. Щербаков В.А., Грядунов А.Н., Баринов Ю.Н., Ботвина О.И. Синтез и свойства композитов на основе боридов циркония и хрома. *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2018. № 1. С. 18–25.
19. Zou J., Rubio V., Binner J., Thermoablative resistance of ZrB₂-SiC-WC ceramics at 2400 °C. *Acta Mater.* 2017. Vol. 133. P. 293–302.
20. Akbarpour Shalmani S.A., Sobhani M., Mirzaee O., Zakeri M. Effect of HfB₂ and WC additives on the ablation resistance of ZrB₂-SiC composite coating manufactured by SPS. *Ceram. Int.* 2020. Vol. 46. P. 25106–25112.
21. Yang H.-T., J Li.-G., Wang B., Chen L., Shen Q., Zhang L.-M. Corrosion behavior of ZrB₂ ceramics in H₂SO₄ and NaOH solutions. *Corrosion Ceram. Mater.* 2015. Vol. 44. P. 30–34.
22. Sarkar A., Wang Q., Schiele A., Chellali M.R., Bhattacharya S.S., Wang D., Brezesinski T., Hahn H., Velasco L., Breitung B. High-entropy oxides: fundamental aspects and electrochemical properties. *Adv. Mater.* 2019. Vol. 31.
23. Nasserri M.M. Comparison of HfB₂ and ZrB₂ behaviors for using in nuclear industry. *Ann. Nucl. Energy.* 2018. Vol. 114. P. 603–606.
24. Zhunkovskii G.L., Mosina T.V., Neshpor I.P., Grigoriev O.N., Kotenko V.A. Contact interaction of zirconium diboride with nickel and nickel alloys. II. Contact interaction in

- the zirconium boride–nichrome system. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2019. Vol. 57. P. 647–652.
25. Zhunkovskii G.L., Mosina T.V., Neshpor I.P., Grigoriev O.N., Kotenko V.A., Contact interaction of zirconium diboride with nickel and its alloys. I. The features of contact interaction in the ZrB_2 –Ni system. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2019. Vol. 57. P. 551–556.
26. Grigoriev O.N., Zhunkovski H.L., Vedel D.V., Kotenko V.A. Features of zirconium boride–chromium interaction. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2019.
27. Tokunaga T., Terashima K., Ohtani H., Hasebe M. Thermodynamic analysis of the phase equilibria in the Fe–Zr–B system. *Materials Transactions.* 2008. Vol. 49. P. 2534–2540.

Надійшла до редакції 10.09.21

Після доопрацювання 25.10.21

Прийнята до опублікування 27.10.21