

УДК 544.313.2+544.3.01

Ю.Б. Лямин, Е.Н. ПрямиловаОАО «Уральский научно-исследовательский институт
композиционных материалов», Пермь, Россия**В.З. Пойлов, О.В. Жакова**Пермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ
ПРИ ИСКРОВОМ ПЛАЗМЕННОМ СПЕКАНИИ
КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ БОРИДОВ
ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ**

Керамические материалы на основе боридов циркония и гафния зарекомендовали себя в качестве перспективных материалов для создания теплонагруженных элементов конструкций в различных областях промышленности. Керамику на основе боридов циркония и гафния получают спеканием порошковых композиций различными методами. Инновационным методом спекания керамики является искровое спекание (Spark Plasma Sintering – SPS). В процессе SPS при высоких локальных температурах до нескольких тысяч градусов между частицами порошка возникает искровая плазма. В результате при спекании могут протекать химические реакции между компонентами порошковой композиции с образованием новых фаз, влияющих на свойства керамики: трещиностойкость, прочность и высокотемпературную окислительную стойкость.

Проведено исследование фаз, образующихся при искровом плазменном спекании высокотемпературных керамических материалов на основе боридов циркония и гафния. Выполнены термодинамические расчеты, с помощью которых спрогнозировано образование тех или иных фаз при спекании керамики, и проведен рентгенофазовый анализ спеченных образцов заданных составов.

Рентгенофазовый анализ и термодинамические расчеты (в диапазоне температур 0–5000 °С) показали, что при искровом плазменном спекании композиций на основе диборидов циркония

и гафния могут протекать реакции между компонентами шихты с образованием побочных фаз. Спеченная керамика представлена в основном фазами, которые присутствовали в исходных порошках до спекания: ZrB_2 , HfB_2 , ZrO_2 , α - и β -SiC, La_2O_3 . В некоторых образцах имеются дополнительные пики, указывающие на возможное присутствие фаз сложных оксидов $LaBO_3$ и $LaYO_3$.

Ключевые слова: ультравысокотемпературная керамика, диборид циркония, диборид гафния, искровое плазменное спекание, изобарно-изотермический потенциал, термодинамика.

Yu.B. Lyamin, E.N. Pryamilova

OJSC "Ural Research Institute of Composite Materials",
Perm, Russian Federation

V.Z. Pojlov, O.V. Zhakova

Perm National Research Polytechnic University,
Perm, Russian Federation

THE INVESTIGATION OF PHASES FORMED AT SPARK PLASMA SINTERING OF THE COMPOSITIONS BASED ON ZIRCONIUM AND HAFNIUM BORIDES

Ceramic materials based on zirconium and hafnium borides proved themselves to be a promising materials for the production of construction elements for high temperature use in different industries. Ceramics based on zirconium and hafnium diborides is produced with the use of different sintering processes. An innovative method for the sintering of the ceramics is Spark Plasma Sintering. While sintering the spark plasma occurs between powder particles at high local temperatures to some thousand degrees. At spark plasma sintering chemical reactions can take place between components of powder composition with the formation of secondary phases (by-phases), which influence on the properties of the ceramics such as fracture toughness, mechanical strength and high temperature oxidation resistance.

In present work the investigation of phases formed at spark plasma sintering of high temperature ceramic materials based on zirconium and hafnium borides has been carried out. For this purpose thermodynamic calculations have been taken which allowed to predict the formation of by-phases during sintering. X-ray analysis of sintered ceramic samples with required composition has been carried out.

X-ray analysis and thermodynamic calculations (within 0–5000°C) have shown that during spark plasma sintering of powder compositions based on zirconium and hafnium borides chemical reactions flow between powder components with the formation of secondary phases. The sintered ceramic materials include initial phases: ZrB_2 , HfB_2 , ZrO_2 , α - and β - SiC , La_2O_3 . In some samples there are additional peaks indicating on the possible presence of complex oxides $LaBO_3$ и $LaYO_3$.

Keywords: *ultra high temperature ceramics, zirconium diboride, hafnium diboride, spark plasma sintering, Gibbs thermodynamic potential, thermodynamics.*

Керамические композиционные материалы на основе диборидов циркония и гафния за счет сочетания в себе уникального комплекса свойств, таких как высокая температура плавления, высокая окислительная стойкость, устойчивость к термоудару, являются перспективными в качестве материалов теплонагруженных деталей в различных областях промышленности [1–4]. Данный вид керамики относится к группе ультравысокотемпературных керамических материалов (УВТК).

Для получения УВТК на основе боридов циркония и гафния высокой плотности в порошки циркония и гафния вводят спекающие добавки (карбид и нитрид кремния [3, 5], дисилицид молибдена [6] и др.) и проводят спекание различными методами: обычное спекание без приложения давления, горячее прессование, горячее изостатическое прессование [5]. В последнее время для спекания керамики применяется инновационный метод искрового плазменного спекания (Spark Plasma Sintering), позволяющий спекать тугоплавкие материалы, в том числе бориды циркония и гафния, в течение нескольких минут [7–9]. При искровом плазменном спекании под воздействием импульса электрического тока низкого напряжения и высокой энергии между частицами спекаемого порошка при высоких локальных температурах от нескольких до десяти тысяч градусов происходит возникновение искровой плазмы [10]. В данных условиях спекания между частицами компонентов порошковой композиции могут протекать реакции с образованием новых фаз, присутствие которых в спеченном материале может повлиять на свойства керамики: трещиностойкость, прочность и высокотемпературную окислительную стойкость. В связи с этим представляет интерес прогнозирование с использованием термодинамических расчетов образования новых фаз, формируемых при спекании композиций на основе диборидов циркония и гафния, что являлось целью данной работы.

Экспериментальная часть

В работе использовали порошки бориды циркония (чистота 99,8 %, $d_{cp} \approx 12,66$ мкм), бориды гафния (чистота 99,7 %, $d_{cp} \approx 16,01$ мкм), оксида лантаноида ($d_{cp} \approx 2,24$ мкм), карбида кремния ($d_{cp} \approx 4$ мкм), оксида иттрия ($d_{cp} \approx 984$ нм), оксида алюминия ($d_{cp} \approx 322$ нм) и оксида кобальта ($d_{cp} \approx 29$ мкм).

Спекание порошковых композиций проводили на установке искрового плазменного спекания LaBox-1575 (Sinter Land Inc., Япония). Фазовый состав образцов после спекания определяли на дифрактометре «ДРОН-3» (CuK α -излучение).

Термодинамические расчеты

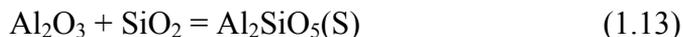
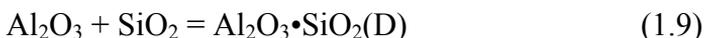
Термодинамические расчеты изменения энергии Гиббса возможных химических реакций образования новых фаз проводили в диапазоне температур 0–5000 °С с помощью программы HSC Chemistry 5.11. Для расчетов использовали составы, приведенные в табл. 1.

Таблица 1

Составы композиций на основе боридов циркония и гафния (до спекания) и побочные фазы, вероятность образования которых оценивали при расчетах

№ п/п	Состав композиции	Побочные фазы (из базы данных программы)
1	ZrB ₂ – α -SiC – Y ₂ O ₃ – La ₂ O ₃ (β -SiC, ZrO ₂ , SiO ₂ – примесные фазы)	ZrSiO ₄ , La ₂ O ₃ ·2ZrO ₂ , La ₂ Si ₂ O ₇ , ZrC, Y ₂ O ₃ ·2ZrO ₂ , Y ₂ Si ₂ O ₇ , LaC ₂ , LaB ₆ , B ₄ C, B ₄ Si, B ₆ Si, YC ₂ , ZrSi, ZrSi ₂ , Zr ₂ Si, Zr ₅ Si ₃
2	ZrB ₂ – α -SiC – Y ₂ O ₃ – Al ₂ O ₃ (β -SiC, ZrO ₂ , SiO ₂ – примесные фазы)	ZrSiO ₄ , ZrC, Y ₂ O ₃ ·2ZrO ₂ , Y ₂ Si ₂ O ₇ , AlBO ₂ , Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ (D), Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ , Al ₂ SiO ₅ (A), (K), (S), Al ₄ CO ₄ , Al ₄ C ₃ , Al ₂ CO, Y ₃ Al ₅ O ₁₂ , B ₄ C, B ₄ Si, B ₆ Si, YC ₂ , ZrSi, ZrSi ₂ , Zr ₂ Si, Zr ₅ Si ₃
3	ZrB ₂ – La ₂ O ₃ (ZrO ₂ – примесная фаза)	La ₂ O ₃ ·2ZrO ₂
4	HfB ₂ – α -SiC – Y ₂ O ₃ – La ₂ O ₃ (β -SiC, HfO ₂ , SiO ₂ – примесные фазы)	HfC, LaC ₂ , YC ₂ , La ₂ Si ₂ O ₇ , Y ₂ Si ₂ O ₇ , B ₄ Si, B ₆ Si
5	HfB ₂ – α -SiC – Y ₂ O ₃ – La ₂ O ₃ – Co ₃ O ₄ (β -SiC, HfO ₂ , SiO ₂ – примесные фазы)	HfC, LaC ₂ , YC ₂ , La ₂ Si ₂ O ₇ , Y ₂ Si ₂ O ₇ , B ₄ Si, B ₆ Si, CoO, CoSi, CoSi ₂ , Co ₂ Si, Co ₃ La ₄ O ₁₀ , 2CoO·SiO ₂ , CoLa ₂ O ₄ , Co ₂ C, CoB, Co ₂ B

Реакции образования побочных фаз при спекании составов 1–3 на основе борида циркония приведены ниже:



Построены зависимости изменения энергии Гиббса реакций от температуры (рис. 1, *a*), где цифрами обозначены номера реакций (1.1)–(1.17). Зависимости ΔG реакций (1.5) и (1.14) представлены на рис. 1, *б*.

Протекание реакций (1.1), (1.8), (1.11), (1.12) и (1.13) вероятно при температурах до 1100, 2300, 2100, 600, 2100 °С, соответственно, при более высоких температурах ΔG увеличивается и становится больше нуля. Реакции (1.2)–(1.5), (1.10), (1.14)–(1.17) в данном интервале температур не протекают, поскольку значения ΔG реакций больше нуля. Реакция (1.7) вероятна во всем диапазоне температур, поскольку значение ΔG реакции имеет отрицательное значение. Реакция (1.6) может протекать до 3500 °С, поскольку до этой температуры зна-

чения ΔG реакции меньше нуля. Протекание реакции (1.9) возможно до 2500 °С, поскольку до этой температуры значения ΔG реакций меньше нуля.

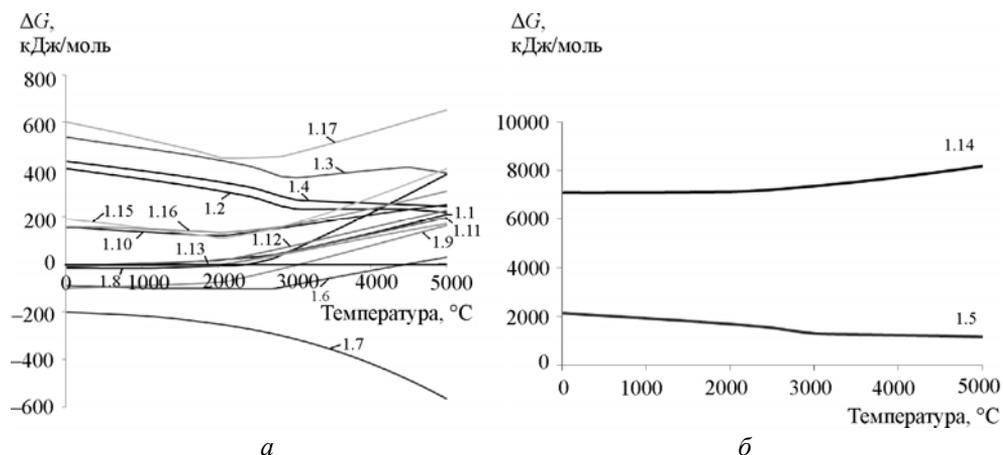
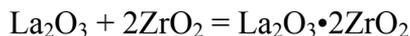


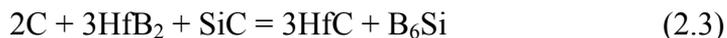
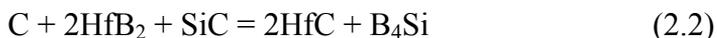
Рис. 1. Зависимости изменения энергии Гиббса реакций (1.1)–(1.17) от температуры

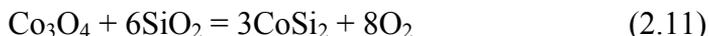
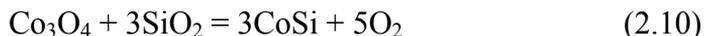
На основании расчетов изменения энергии Гиббса реакций образования побочных фаз при искровом плазменном спекании составов 1–3 можно заключить, что наиболее возможными являются реакции с образованием сложного оксида $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ и силиката лантана $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$:



Кроме того, возможно образование силикатов алюминия и циркония и сложного оксида $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$.

Проведены также термодинамические расчеты для реакций образования новых фаз, возможных при спекании составов 4, 5 на основе борида гафния:





Построены зависимости изменения энергии Гиббса реакций от температуры (рис. 2, а), где цифрами обозначены номера реакций (2.1)–(2.12). Зависимости ΔG реакций (2.1)–(2.3), (2.8) и (2.9) дополнительно представлены на рис. 2, б.

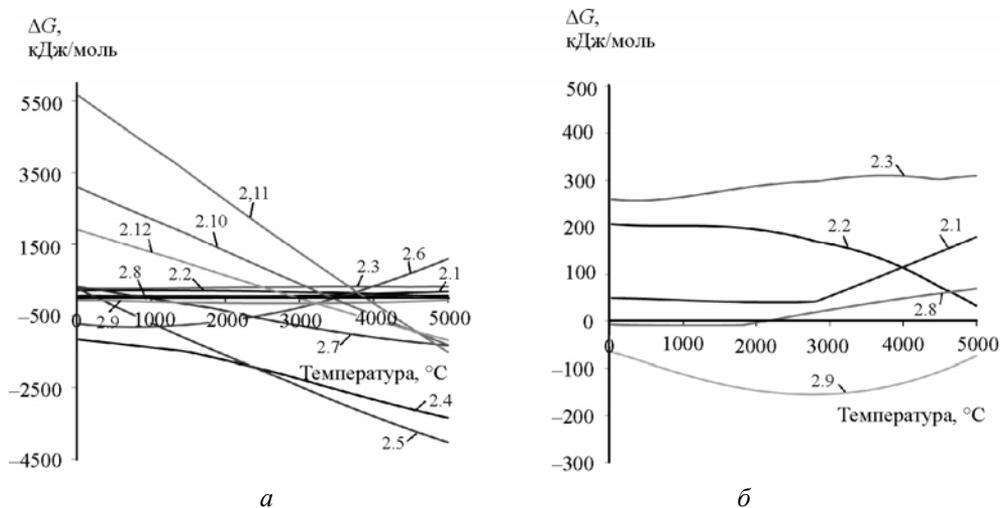


Рис. 2. Зависимости изменения энергии Гиббса реакций (2.1)–(2.12) от температуры

Реакции (2.1)–(2.3) в данном интервале температур не протекают, поскольку значения ΔG реакций больше нуля. Реакции (2.4) и (2.9) возможны, поскольку значения ΔG меньше нуля. ΔG реакции (2.5) становится меньше нуля при температуре более 300 °C. Реакции (2.6) и (2.8) могут протекать до 3500 и 2100 °C, соответственно. Реакция (2.7) возможна при температуре более 1000 °C. Реакции (2.10), (2.11), (2.12) могут протекать при температурах от 3500, 3900, 3000 °C, соответственно.

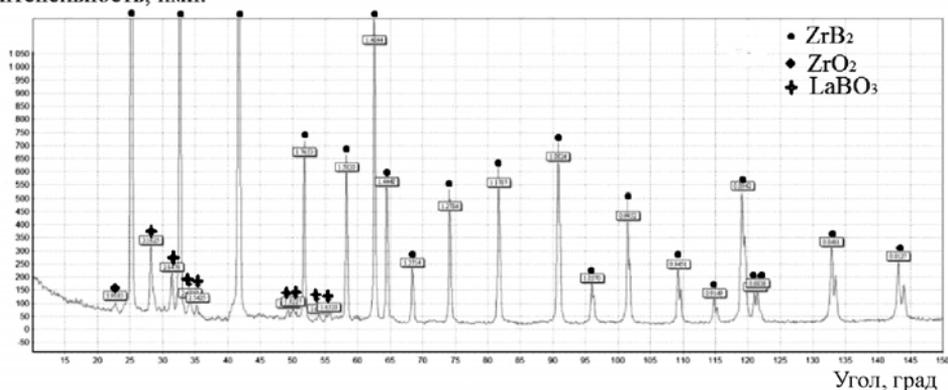
Из термодинамических расчетов следует, что наиболее возможными реакциями при искровом плазменном спекании составов 4, 5 на основе борида гафния являются реакции, протекающие с образованием

боридов кобальта (2.4), (2.5), карбида кобальта Co_2C (2.6), оксида кобальта CoO (2.7), сложных оксидов кобальта и лантана (2.8), (2.9).

Рентгенофазовый анализ

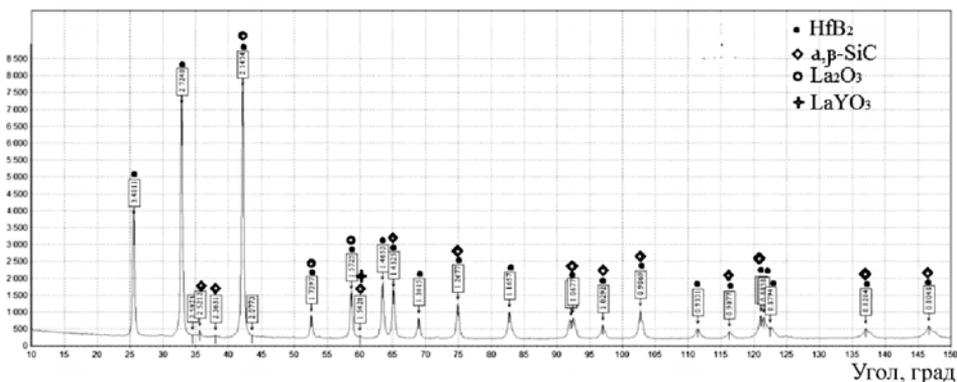
Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов после спекания показал, что спеченная керамика представлена в основном фазами, которые присутствовали в исходных порошках до спекания: ZrB_2 , HfB_2 , ZrO_2 , α - и β - SiC , La_2O_3 . В образцах 3 и 4 регистрируются побочные фазы сложных оксидов LaVO_3 и LaYO_3 (рис. 3). Но из-за недостаточной чувствительности метода РФА этот метод не может обнаружить малые концентрации спекающих добавок и побочных фаз в спеченном керамическом материале.

Интенсивность, имп.



а

Интенсивность, имп.



б

Рис. 3. Дифрактограммы образцов 3 (а) и 4 (б)

В табл. 2 представлены сводные результаты термодинамических расчетов и РФА основных и побочных фаз, образующихся при искровом плазменном спекании исследованных составов 1–5.

Таблица 2

Основные и побочные фазы спеченной керамики, выявленные по результатам термодинамических расчетов и РФА

Номер композиции	Фазы, выявленные по результатам расчетов	Фазы, выявленные РФА
1	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$, $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Возможно, $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	ZrB_2 $\alpha\text{-SiC}$. Возможно, ZrO_2
2	Возможно, ZrSiO_4 , силикаты алюминия и $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	ZrB_2 $\alpha\text{-SiC}$. Возможно, $\beta\text{-SiC}$ и ZrO_2
3	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	ZrB_2 ZrO_2 . Возможно, La_2O_3 и LaBO_3
4	Фазы не образуются	HfB_2 $\alpha\text{-SiC}$ La_2O_3 . Возможно, $\beta\text{-SiC}$ и LaYO_3
5	CoB , Co_2B , Co_2C , CoO , CoLa_2O_4 , $\text{Co}_3\text{La}_4\text{O}_{10}$	HfB_2 $\alpha\text{-SiC}$ La_2O_3 . Возможно, $\beta\text{-SiC}$

Рентгенофазовый анализ и термодинамические расчеты показали, что при искровом плазменном спекании композиций на основе диборидов циркония и гафния могут протекать реакции между компонентами шихты с образованием побочных фаз.

Выводы

В работе исследованы фазы, образующиеся при искровом плазменном спекании высокотемпературных керамических материалов на основе боридов циркония и гафния, при этом проведен рентгенофазовый анализ спеченных образцов заданных составов. Проведены термодинамические расчеты, с помощью которых сделана оценка вероятности образования новых фаз.

Выявлено, что при искровом плазменном спекании составов 1–3 на основе диборида циркония возможно образование побочных фаз $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$, $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$, ZrSiO_4 и силикатов алюминия.

При искровом плазменном спекании состава 4 на основе диборида гафния возможно образование фазы LaYO_3 , а при спекании состава 5 возможно образование таких побочных фаз, как CoB , Co_2B , Co_2C , CoO , с выделением кислорода, что может негативно повлиять на окислительную стойкость керамики данного состава, а также фаз CoLa_2O_4 , $\text{Co}_3\text{La}_4\text{O}_{10}$.

Авторы выражают благодарность отделению испытаний и исследований ОАО «Уральский научно-исследовательский институт композиционных материалов» за организацию и проведение рентгенофазового анализа образцов керамики.

Список литературы

1. Балкевич В.Л. Техническая керамика. – М.: Стройиздат, 1984. – 256 с.
2. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.И. Бориды. – М.: Атомиздат, 1975. – 376 с.
3. Effect of SiC Content on the Ablation and Oxidation Behavior of ZrB_2 -Based Ultra High Temperature Ceramic Composites / Ping Hu, Kaixuan Gui, Yang Yang, Shun Dong and Xinghong Zhang // *Materials*. – 2013. – № 6. – P. 1730–1744.
4. UHTCs: Ultra-High Temperature Ceramic Materials for Extreme Environment Applications / E. Wuchina, E. Opila, M. Opeka, W. Fahrenholtz, I. Talmy // *The Electrochemical Society Interface*. – 2007. – P. 30–36.
5. Pienti L., Sciti D., Silvestroni L., Guicciardi S. Effect of Milling on the Mechanical Properties of Chopped SiC Fiber-Reinforced ZrB_2 // *Materials*. – 2013. – № 6. – P. 1980–1993.
6. Bellosi A., Monteverde F. Ultra High Temperature Ceramics: Microstructure Control and Properties Improvement Related to Materials Design and Processing Procedures // *Thermal Protection Systems and Hot Structures, Proceedings of the 5th European Workshop* / ed. by K. Fletcher. ESA SP-631. European Space Agency. – 2006. – P. 46.1–8.
7. Roberto Orrù, Giacomo Cao. Comparison of Reactive and Non-Reactive Spark Plasma Sintering Routes for the Fabrication of Monolithic and Composite Ultra High Temperature Ceramics (UHTC) Materials // *Materials*. – 2013. – № 6. – P. 1566–1583.

8. Synthesis and characterization on dense ultra-high temperature thermal protection materials produced by field activation through spark plasma sintering (SPS): I. Hafnium Diboride / U. Anselmi-Tamburini, Y. Kodera, C. Unuvar, Z.A. Munir, M. Ohynagi, S.M. Johnson // *J. Mater. Sci.* – 2006. – Vol. 41. – № 10. – P. 3097–3104.

9. Tokita M. Trend in advanced SPS spark plasma sintering systems and technology // *J. Soc. Powder Tech. Japan.* – 1993. – 30 (11). – P. 790–804.

10. In Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials, Sintering Applications / M. Suárez, A. Fernández, J.L. Menéndez [et al.]; ed. by D.B. Ertug. – InTech. – 2013. – P. 319–342.

References

1. Balkevich V.L. *Tekhnicheskaya keramika* [Engineering ceramics]. Moscow: Stroyizdat, 1984. 256 p.

2. Samsonov G.V., Serebryakova T.I., Neronov V.I. *Boridy* [Borides]. Moscow: Atomizdat, 1975. 376 p.

3. Ping Hu, Kaixuan Gui, Yang Yang, Shun Dong and Xinghong Zhang. Effect of SiC Content on the Ablation and Oxidation Behavior of ZrB₂-Based Ultra High Temperature Ceramic Composites. *Materials*, 2013, no. 6, pp. 1730–1744.

4. Wuchina E., Opila E., Opeka M., Fahrenholtz W., Talmy I. UHTCs: Ultra-High Temperature Ceramic Materials for Extreme Environment Applications. *The Electrochemical Society Interface*, 2007, pp. 30–36.

5. Pienti L., Sciti D., Silvestroni L., Guicciardi S. Effect of Milling on the Mechanical Properties of Chopped SiC Fiber-Reinforced ZrB₂. *Materials*, 2013, no. 6, pp. 1980–1993.

6. Bellosi A., Monteverde F. Ultra High Temperature Ceramics: Microstructure Control and Properties Improvement Related to Materials Design and Processing Procedures. *Thermal Protection Systems and Hot Structures, Proceedings of the 5th European Workshop*. ESA SP-631. European Space Agency, 2006, pp. 46.1–8.

7. Roberto Orrù, Giacomo Cao. Comparison of Reactive and Non-Reactive Spark Plasma Sintering Routes for the Fabrication of Monolithic and Composite Ultra High Temperature Ceramics (UHTC) Materials. *Materials*, 2013, no. 6, pp. 1566–1583.

8. Anselmi-Tamburini U., Kodera Y., Unuvar C., Munir Z.A., Ohynagi M., Johnson S.M. Synthesis and characterization on dense ultra-high temperature thermal protection materials produced by field activation through spark plasma sintering (SPS): I. Hafnium Diboride. *J. Mater. Sci.*, 2006, vol. 41, no. 10, pp. 3097–3104.

9. Tokita M. Trend in advanced SPS spark plasma sintering systems and technology. *J. Soc. Powder Tech. Japan.*, 1993, vol. 30 (11), pp. 790–804.

10. Suárez M., Fernández A., Menéndez J.L. [et al.]. In Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials, Sintering Applications. *InTech.*, 2013, pp. 319–342.

Получено 13.08.2015

Об авторах

Лямин Юрий Борисович (Пермь, Россия) – начальник отдела материаловедения ОАО «Уральский научно-исследовательский институт композиционных материалов» (614014, г. Пермь, ул. Новозвягинская, 57; e-mail: uniikm@yandex.ru).

Прямилова Екатерина Николаевна (Пермь, Россия) – инженер-химик отдела материаловедения ОАО «Уральский научно-исследовательский институт композиционных материалов» (614014, г. Пермь, ул. Новозвягинская, 57; e-mail: uniikm@yandex.ru), аспирант Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: rgyamilova.en@gmail.com).

Пойлов Владимир Зотович (Пермь, Россия) – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: poilov@pstu.ru).

Жакова Ольга Валерьевна (Пермь, Россия) – студентка Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, ул. Профессора Поздеева, 9; e-mail: mario012@mail.ru).

About the authors

Yuriy B. Lyamin (Perm, Russian Federation) – Head of the material science department, OJSC “Ural Research Institute of Composite Materials” (57, Novozvyaginskaya str., 614014, Perm, Russian Federation; e-mail: uniikm@yandex.ru).

Ekaterina N. Pryamilova (Perm, Russian Federation) – Chemical engineer of the material science department, OJSC “Ural Research Institute of Composite Materials” (57, Novozvyaginskaya str., 614014, Perm, Russian Federation; e-mail: uniikm@yandex.ru).

Vladimir Z. Pojlov (Perm, Russian Federation) – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Department of Chemical Technology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., 614990, Perm, Russian Federation; email: Vladimirpoilov@mail.ru).

Olga V. Zhakova (Perm, Russian Federation) – Student, Perm National Research Polytechnic University (9, Pr. Pozdeev str., 614990, Perm, Russian Federation; e-mail: mario012@mail.ru).