

Научная статья

УДК 666.3.019

doi: 10.17223/24135542/37/4

Самозалечивание дефектов в керамических композитах ZrB₂–SiC–TaB₂ с двойной композитной структурой

**Василий Валерьевич Шмаков¹, Алесь Сергеевич Буяков²,
Марианна Петровна Лукьянец³, Светлана Петровна Буякова⁴**

*^{1, 2, 3, 4} Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения
Российской академии наук, Томск, Россия*

¹ vvshmakov@ispms.ru

² alesbuyakov@ispms.ru

³ mpv97@ispms.ru

⁴ sbuyakova@ispms.ru

Аннотация. Приведены результаты исследования самозалечивания керамических композиционных материалов системы ZrB₂–SiC–TaB₂ со структурной организацией «композит в композите», которая сформирована по принципу двухфазных композитных включений TaB₂–SiC в двухфазной композитной матрице ZrB₂–SiC, и керамического композиционного материала с гомогенным распределением компонентов. Показано, что залечивание поверхностных дефектов происходит в результате взаимодействия компонентов композита с кислородом воздуха, что обеспечивает заполнение сформированных дефектов продуктами реакции окисления. Выявлено, что структура «композит в композите» позволяет расширить температурный интервал самозалечивания дефектов и увеличить окислительную стойкость исследуемой керамики. Двойные композиты с содержанием композитных включений 10 и 20 об. % и композит с гомогенным распределением компонентов характеризуются самозалечиванием при температуре ниже, чем композиты с большим содержанием композиционных включений. На поверхности композита с 20 об. % включений дефект полностью залечен при температуре 1400°C, что является наименьшей температурой для всех исследуемых композитов. Двойные композиты с содержанием включений 30, 40 и 50 об. % обладают большей окислительной стойкостью по сравнению с композитами с меньшим объемным содержанием включений, что обусловлено локализацией TaB₂, обладающего большей энергией активации окисления. Прирост массы композитов с объемным содержанием включений более 20% значительно ниже, чем у композитов с меньшим содержанием включений, при всех исследуемых температурах отжига на воздухе.

Ключевые слова: борид циркония, карбид кремния, борид тантала, «композит в композите», самозалечивание

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0009.

Для цитирования: Шмаков В.В., Буяков А.С., Лукьянец М.П., Буякова С.П. Самозалечивание дефектов в керамических композитах ZrB₂–SiC–TaB₂ с двойной композитной структурой // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 37. С. 48–64. doi: 10.17223/24135542/37/4

Original article

doi: 10.17223/24135542/37/4

Self-healing of defects in ceramic composites $\text{ZrB}_2\text{--SiC--TaB}_2$ with dual composite structure

Vasiliy V. Shmakov¹, Ales S. Buyakov²,
Marianna P. Lukyanets³, Svetlana P. Buyakova⁴

^{1, 2, 3, 4} *Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia*

¹ *vvshmakov@ispms.ru*

² *alesbuyakov@ispms.ru*

³ *mpv97@ispms.ru*

⁴ *sbuyakova@ispms.ru*

Abstract. The paper presents the results of the study of self-healing of ceramic composite materials of $\text{ZrB}_2\text{--SiC--TaB}_2$ system with the structural architecture – «composite in composite», which is formed according to the principle of two-phase composite inclusions in two-phase composite matrix, and homogeneous distribution of components. It is shown that self-healing of surface defects occurs as a result of interaction of composite components with air oxygen, which provides filling of formed defects by products of oxidation reaction. It is revealed that the structure «composite in composite» allows to extend the temperature range of self-healing and increase the oxidation resistance of the studied ceramics. Dual composites with 10 and 20 vol% of composite inclusions and a composite with homogeneous distribution of components are characterized by self-healing at a lower temperature than composites with a higher content of composite inclusions, which is due to the lower oxidation resistance of the composite matrix based on ZrB_2 . On the surface of the composite with 20 vol% of inclusions, the defect is completely healed at 1400 °C, which is the lowest temperature for all the composites investigated. The dual composites with 30, 40 and 50 vol% inclusions have higher oxidation resistance compared to the composites with lower volume inclusion content, which is due to the localization of TaB_2 , which has a higher oxidation activation energy. The mass gain of composites with the volume content of inclusions more than 20 % is significantly lower than that of composites with lower inclusion content at all investigated annealing temperatures in air.

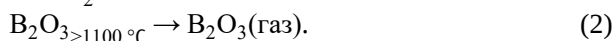
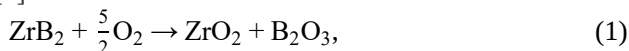
Keywords: zirconium diboride, silicon carbide, tantalum diboride, «composite in composite», self-healing

Acknowledgments: The work was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, topic number FWRW-2021-0009.

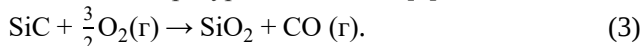
For citation: Shmakov, V.V., Buyakov, A.S., Lukyanets, M.P., Buyakova, S.P. Self-healing of defects in ceramic composites $\text{ZrB}_2\text{--SiC--TaB}_2$ with dual composite structure. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 37, 48–64. doi: 10.17223/24135542/37/4

Введение

Керамика и композиты на основе боридов переходных металлов характеризуются высокой температурой плавления, химической стойкостью и длительным сохранением механических свойств при высоких температурах, что позволяет рассматривать их в качестве материалов для высокотемпературных применений (тиглей для расплавленных металлов, защитных гильз для рафинирования стали и т.п.) [1]. Среди боридной керамики особый интерес представляет борид циркония (ZrB_2), который обладает высокими твердостью, прочностью и умеренной теплопроводностью [2]. Однако окислительная стойкость монофазного ZrB_2 ограничена устойчивостью оксида бора (B_2O_3), который переходит в жидкое состояние уже при температуре чуть выше $450^\circ C$ и смачивает пористый диоксид циркония (ZrO_2) до испарения при температуре выше $1\ 100^\circ C$, после чего окисление продолжается вглубь материала [3]:



В качестве добавки, увеличивающей окислительную стойкость ZrB_2 , довольно часто используют карбид кремния (SiC) [4]. При окислении композитов ZrB_2-SiC образуется сплошной слой диоксида кремния (SiO_2), обладающий большей вязкостью и температурой плавления [5]:



Авторы работы [6] изучили структуру поверхности керамики ZrB_2-SiC после окисления при температурах до $1\ 500^\circ C$. Показано, что типичная для этих материалов поверхность окисления состоит из трех слоев – богатого SiO_2 стеклообразного слоя, тонкого слоя ZrO_2-SiO_2 и слоя, обедненного по содержанию SiC , наиболее удаленного от поверхности [7]. Формирование поверхностных слоев при окислении керамических композитов ZrB_2-SiC показано и в работах [8, 9]. Поверхность керамики ZrB_2-SiC после окисления при температурах от $1\ 400$ до $1\ 600^\circ C$ на воздухе состояла из трех слоев, наиболее удаленный от поверхности слой состоял из ZrO_2 , ZrB_2 и боросиликатного стекла $Si-C-B-O$. При температуре выше $1\ 100^\circ C$ SiC обеспечивает более эффективную устойчивость к окислению керамики на основе ZrB_2 с образованием боросиликатного стекла, что создает большую защиту от транспорта кислорода в объем материала, чем в присутствии только B_2O_3 .

Большинство исследований по повышению стойкости к окислению керамических композитов на основе ZrB_2 сводится к введению 20–30 об. % SiC в матрицу ZrB_2 . Авторы работы [10] исследовали процесс окисления композитов ZrB_2-SiC , которые получали методом спекания под давлением. Показано, что при нагреве керамического композита на воздухе без изотермической выдержки прирост массы начинался при температуре $740^\circ C$ и продолжался с постоянной скоростью до температуры $1\ 200^\circ C$, выше которой наблюдалось резкое увеличение прироста массы.

В ряде исследований для повышения стойкости к окислению в композиты $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$ вводили бориды переходных металлов. Авторами работ [11, 12] исследовано влияние TaB_2 в матрице $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$; улучшение устойчивости к окислению происходило в результате постепенного растворения оксидов тантала в SiO_2 с образованием стеклокерамики Ta--Si--O . Результаты исследований показали, что TaB_2 может быть использован в качестве компонента для повышения стойкости к окислению композитов системы $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$.

Процесс окисления влияет на прочность керамических композитов $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$. Так, в работе [13] авторы сравнили прочность при изгибе композитов $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$ до и после окисления на воздухе при температуре 1400°C с изотермической выдержкой в течение 10 ч. Прочность монолитной керамики ZrB_2 в результате окисления катастрофически уменьшилась с (457 ± 58) МПа до окисления до (141 ± 21) МПа после окисления. Напротив, прочность композитов $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$ после окисления возросла с (608 ± 93) до (700 ± 41) МПа. Увеличение прочности связано с образованием на всех композитах тонкого плотного стеклообразного слоя, который при этом имел хорошую адгезию и не отслаивался от композитов. В работе [5] также наблюдалось увеличение прочности композитов ZrB_2 (20 об. %)– SiC после отжига на воздухе при температуре 800°C в течение 180 мин. Анализ микроструктуры показал, что поверхностные оксидные стекла, такие как B_2O_3 , а также соединения с высоким содержанием SiO_2 и боросиликатное стекло могут залечивать поверхностные дефекты и трещины, что, в свою очередь, приводит к увеличению прочности.

Введение в боридную матрицу SiC может не только препятствовать окислению и способствовать увеличению прочности композитов, но и залечивать поверхностные дефекты при воздействии повышенных температур в кислородсодержащей среде [14]. Такая особенность композитов $\text{MeB}_2\text{--SiC}$ способствует залечиванию дефектов, полученных в процессе эксплуатации, без внешнего вмешательства, что повышает надежность керамических изделий [15]. В работе [16] при исследовании композита ZrB_2 (20 об. %)– SiC обнаружено, что при высокоскоростном воздействии в условиях трибосопряжения на поверхности материала образуется оксидный слой, который способствует уменьшению износа образца, а также залечивает поверхностные трещины. Таким образом, окисление композитов системы $\text{MeB}_2\text{--SiC}$ рассматривается как механизм залечивания поверхностных дефектов и увеличения прочности при изгибе, а введение TaB_2 позволяет повысить окислительную стойкость.

Исследуемые керамические композиционные материалы представляли собой гомогенное распределение включений в керамической матрице ZrB_2 . В ранее опубликованных работах [17, 18] показано, что керамические композиты со структурой «композит в композите» в сравнении с композитами аналогичного состава, но с гомогенным распределением включений в керамической матрице, характеризуются более высокой трещиностойкостью. Следует ожидать, что структура «композит в композите» окажет влияние и на самозалечивание дефектов в этих керамических композитах.

Цель данной работы – установление влияния структурной организации композитов системы $\text{ZrB}_2\text{--SiC--TaB}_2$ на окислительную стойкость и самозалечивание поверхностных дефектов.

Методы

В работе исследованы керамические композиты системы $\text{ZrB}_2\text{--SiC--TaB}_2$ с разным типом структурной организации: с гомогенным распределением компонентов, полученной методом смешивания компонентов, и со структурой «композит в композите», которая характеризуется распределением двухфазных включений $\text{TaB}_2\text{--SiC}$ в двухфазной матрице $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$. В качестве композиционных включений использовали керамические гранулы, которые получали методом распылительной сушки, описанным в [19]. Порошковую смесь $\text{TaB}_2\text{--SiC}$ готовили в шаровой мельнице при добавлении олеиновой кислоты, которая выступала поверхностно активным веществом, после чего порошок пересыпали во вращающуюся емкость. При непрерывном вращении внутрь емкости распыляли раствор поливинилового спирта. При попадании на поверхность порошка капли раствора образовывали сферическую гранулу, размер которой регулировался временем вращения емкости после распыления.

Для удаления органического связующего из полученных гранул, а также для придания им достаточной прочности керамические гранулы подвергались отжигу в порошковой засыпке ZrB_2 в вакууме. После остывания с печью засыпку просеивали для отделения порошка ZrB_2 от гранул $\text{TaB}_2\text{--SiC}$.

Для равномерного распределения гранул и матрицы смешивание компонентов производили в магнитной мешалке. Полученную смесь помещали в сушильный шкаф и выдерживали до полного высыхания. Консолидацию керамических композитов проводили в графитовой пресс-форме методом спекания под давлением. Для предотвращения окисления композитов спекание производили в защитной среде аргона. На рис. 1 представлена схема структуры двойных композитов $\text{ZrB}_2\text{--SiC--TaB}_2$.

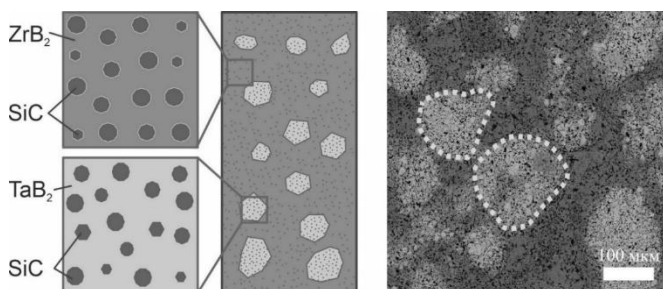


Рис. 1. Схема структуры двойных композитов системы $\text{ZrB}_2\text{--SiC--TaB}_2$

Состав исследуемых композитов представлен в табл. 1. Двойные композиты обозначены «ДК» с численным указанием объемного содержания включений, гомогенный композит обозначен «ГК».

Таблица 1

Состав исследуемых композитов

Композит	Фаза	Об. %	ZrB ₂	SiC	TaB ₂
ДК10	Матрица	90	80	20	–
	Включения	10	–	20	80
ДК20	Матрица	80	80	20	–
	Включения	20	–	20	80
ДК30	Матрица	70	80	20	–
	Включения	30	–	20	80
ДК40	Матрица	60	80	20	–
	Включения	40	–	20	80
ДК50	Матрица	50	80	20	–
	Включения	50	–	20	80
ГК	Матрица	100	72	20	8

Самозалечивание композитов исследовано на балках с пропилами глубиной 150–200 мкм. Перед началом испытания образцы взвешивали и измеряли по снимкам РЭМ точную глубину пропила. Отжиг образцов проводили в высокотемпературной печи на воздухе при температурах 1 000, 1 200, 1 400 и 1 500°C. После отжига при каждой температуре образцы повторно взвешивали и определяли остаточную глубину пропилов.

Результаты

На рис. 2 показана эволюция дефекта в керамическом композите ДК10 при отжиге на воздухе при температурах от 1 000 до 1 500°C. Как видно на снимках, заполнение дефекта началось уже при температуре 1 000°C. При этом залечивание дефектов при 1 000°C наблюдалось для всех полученных в данной работе керамических композитов. В процессе отжига при температуре 1 500°C дефекты на поверхности всех керамических композитах были полностью залечены.

Согласно результатам элементного анализа, на поверхности керамических композитов как с гомогенным распределением включений, так и с «двойной композитной структурой» в процессе отжига при температуре 1 000°C в результате окисления ZrB₂ до B₂O₃ и ZrO₂ образовалась слоистая структура из внешнего слоя, состоящего из B₂O₃–SiO₂, и находящегося под ним слоя из ZrO₂ и SiC (рис 3). Наличие неокисленного SiC связано с большей температурой окисления по сравнению с окислением ZrB₂. Данные о составе слоев согласуются с работами [7, 20, 21], в которых авторы исследовали окисление композита ZrB₂–SiC.

В результате отжига на воздухе при температуре 1 200°C на поверхности композитов образовался плотный слой боросиликатного стекла B₂O₃–SiO₂, под которым находился слой, состоящий из ZrO₂ с некоторым содержанием SiO₂ (рис. 4). При этом содержание оксида бора на поверхности композитов после отжига температуре 1 200°C существенно меньше, чем после отжига при 1 000°C, что связано с его частичным испарением.

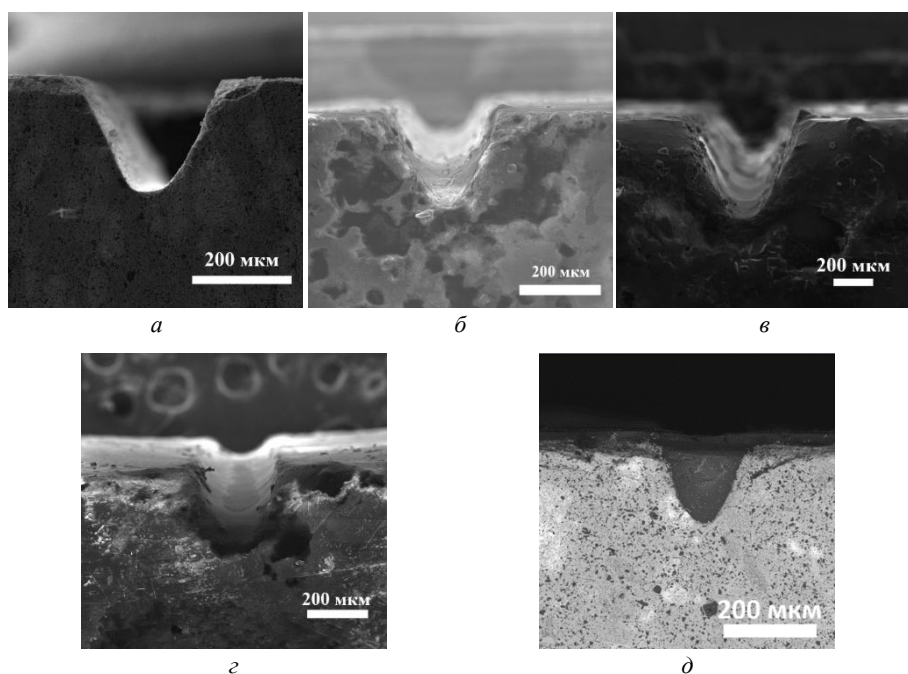


Рис. 2. Эволюция структуры дефекта в керамическом композите ДК10 при отжиге на воздухе: а – сформированный дефект; б – дефект после отжига при 1 000°C; в – дефект после отжига при 1 200°C; г – дефект после отжига при 1 400°C; д – дефект после отжига при 1 500°C

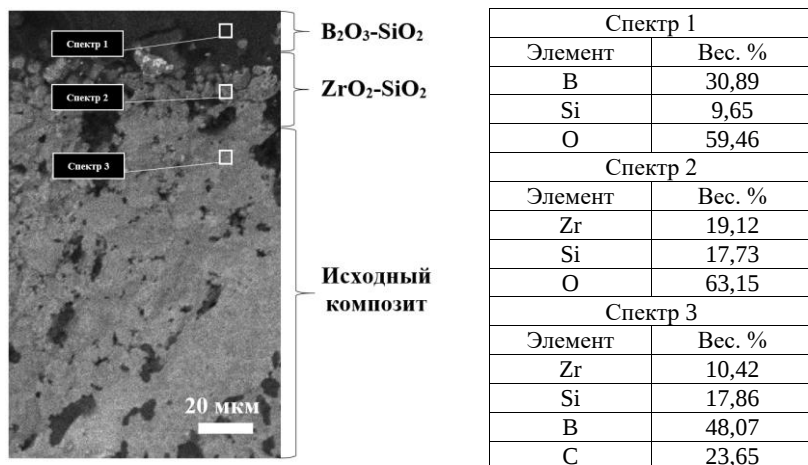


Рис. 3. Результаты энергодисперсионного анализа поверхности композита ДК10 после окисления на воздухе при температуре 1 000°C

Отжиг исследуемых в данной работе керамических композитов при температуре 1 400°C обеспечил полное заполнение дефекта на поверхности

композита ДК20, в то время как остаточная глубина дефектов на поверхности других композитов составила от 20 до 50 %.

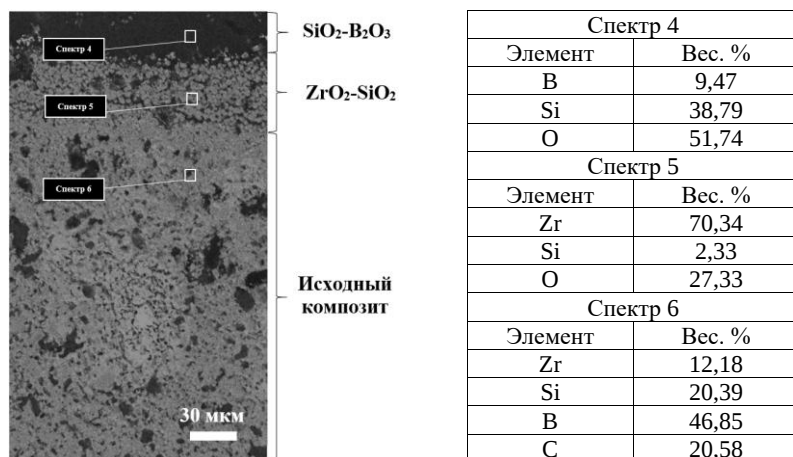


Рис. 4. Результаты энергодисперсионного анализа поверхности композита ДК10 после окисления на воздухе при 1 200°C

На поверхности исследуемых керамических композитов в результате окисления при температурах 1 400 и 1 500°C образовалась структура, состоящая из трех слоев, отличающихся фазовым составом от состава керамических композитов. На поверхности находился довольно тонкий слой из SiO₂, под ним слой, состоящий из SiO₂ с включениями ZrO₂ и Ta₂O₅, более глубоко расположенный слой из ZrO₂ и ZrB₂ с полным отсутствием SiC (рис. 5).

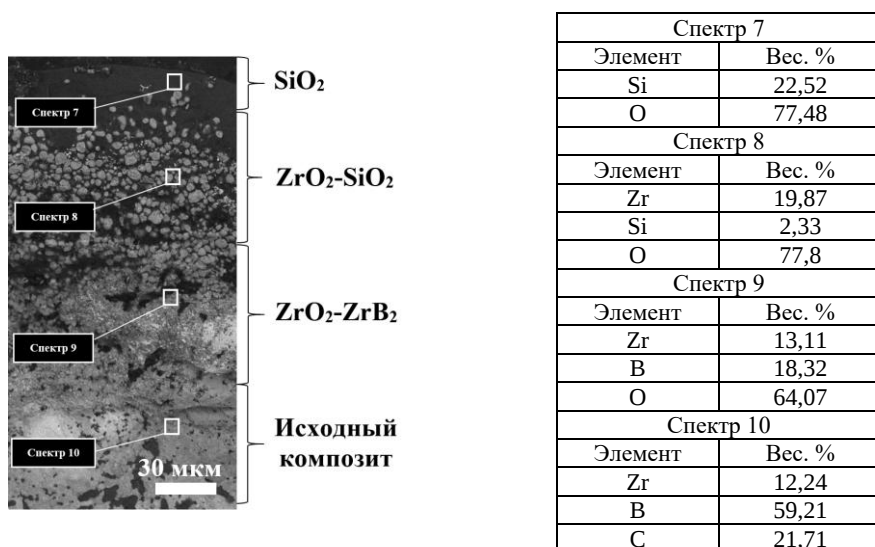


Рис. 5. Результаты энергодисперсионного анализа поверхности композита ДК10 после окисления на воздухе при 1 500°C

Окисленная при температуре 1 500°C поверхность композитов мало отличалась от поверхности композитов после отжига при 1 400°C, за исключением несколько большей толщины окисленного слоя, а также полного отсутствия B_2O_3 . Поскольку SiO_2 значительно менее летуч, чем B_2O_3 , образование SiO_2 препятствовало проникновению кислорода вглубь материала, что предотвратило дальнейшее окисление композитов. Кроме того, благодаря высокой текучести SiO_2 полностью заполнил поверхностные дефекты.

Энергодисперсионный анализ поверхности композитов ГК, ДК10 и ДК20 после отжига при температуре 1 500°C не выявил присутствие Ta, что обусловлено малым содержанием TaB₂ в данных композитах, а также с его локализацией во включениях. Однако для композитов с большим содержанием TaB₂ энергодисперсионный анализ указывает на наличие Ta₂O₅: 1,22, 4,13 и 7,67% для ДК30, ДК40 и ДК50 соответственно, – который устойчив до температуры 1 600°C [22].

Оксидный слой, представленный ZrO₂–SiO₂, образовался в результате окисления ZrB₂ и формирования пористой структуры ZrO₂ при температуре 1 200°C, который впоследствии, при повышении температуры до 1 400°C, покрылся и заполнился SiO₂. Подобный эффект наблюдался при окислении композита ZrB₂–HfB₂–SiC [23]. Под слоем ZrO₂–SiO₂ находилась пористая структура с частично или полностью удаленным SiC, который окислился до SiO₂ при температуре выше 1 200°C.

При температуре 1 500°C дефекты залечены на поверхности всех исследуемых композитов, кроме ДК50 (рис. 6). Наибольшая скорость самозалечивания соответствует композиту ДК20, который полностью восстановился при температуре отжига 1 400°C, которая является наименьшей для исследуемых композитов, а композит ДК50 залечен менее чем на 80% при температуре 1 500°C.

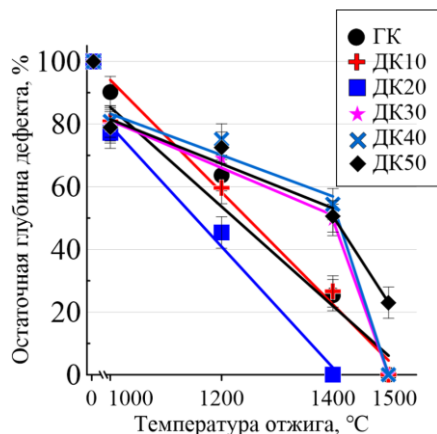


Рис. 6. Изменение остаточной глубины дефекта при отжиге на воздухе

Замечено, что с ростом объемного содержания включений в композитах замедляется скорость залечивания дефектов. Так, дефект на поверхности

композитов ГК и ДК10 после отжига при 1 400°C залечен уже более чем на 65%, в то время как дефекты композитов ДК30, ДК40 и ДК50 залечены менее чем на 50% при той же температуре. Это связано с тем, что окисление TaB₂ происходит более интенсивно при температуре выше 1 400°C [24], в то время как ZrB₂ характерен значительный прирост массы уже при 900°C [20].

В работах [25, 26] приведены данные об энергии активации окисления наночастиц ZrB₂ и TaB₂, которые составляют (62 ± 3) и (115 ± 6) кДж/моль соответственно, что также свидетельствует о большей скорости окисления ZrB₂. Таким образом, окисление композита ГК и матрицы двойных композитов на основе ZrB₂ происходит более интенсивно по сравнению с композиционными включениями на основе TaB₂. При гомогенном распределении компонентов в объеме композита, а также при содержании композиционных включений до 20 об. % окисление композитов протекает более интенсивно ввиду наличия менее стойкого ZrB₂. При содержании композиционных включений выше 20 об. % происходит снижение скорости окисления и залечивания дефектов за счет локализации в композиционных включениях TaB₂, обладающего большей энергией активации окисления, а стойкость к окислению композитов ДК30, ДК40 и ДК50 увеличивается.

Другой особенностью процесса самозалечивания является прирост массы при окислении на воздухе. На рис. 7 представлены результаты расчета прироста массы исследуемых керамических композитов.

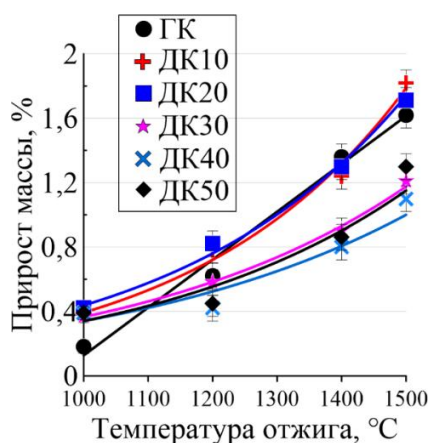


Рис. 7. Зависимость прироста массы композитов от температуры отжига на воздухе

Видно, что наибольшим приростом массы обладали композиты ДК10, ДК20 и ГК — 1,88, 1,8 и 1,7% соответственно. Наименьший прирост массы демонстрировал композит ДК40 — 0,95%. Полученные данные коррелируют с измерением толщины оксидного слоя после отжига при температуре 1 500°C (табл. 2).

Толщина оксидного слоя композитов определена в зоне без сформированного дефекта. Видно, что толщина оксидного слоя композитов ГК, ДК10 и ДК20 в среднем вдвое больше, чем у композитов ДК30, ДК40 и ДК50.

Таблица 2

Толщина оксидного слоя исследуемых композитов

Композит	Толщина, мкм
ГК	$86 \pm 5,6$
ДК10	$89 \pm 5,2$
ДК20	$97 \pm 6,8$
ДК30	$37 \pm 3,3$
ДК40	$35 \pm 3,1$
ДК50	$44 \pm 3,8$

Значительная разница в природе массы и толщине оксидного слоя обусловлена увеличением содержания TaB_2 , введение которого увеличивает окислительную стойкость композитов и более эффективно препятствует проникновению кислорода вглубь материала. Подобный эффект наблюдался в работе [12], в которой авторами обнаружено, что введение TaB_2 в композит ZrB_2-SiC позволяет уменьшить толщину оксидных подслоев без оказания влияния на поверхностный слой, богатый SiO_2 . Улучшение стойкости к окислению при введении TaB_2 связано с образованием боросиликатной жидкой фазы, которая будет иметь большую склонность к попаданию в пористые оксидные подслои, что делает их менее проницаемыми для кислорода, тем самым повышая общую стойкость композита к окислению. Той же группой авторов также указывается, что увеличение содержания TaB_2 выше некоторого критического значения приводит к общему снижению стойкости к окислению [27]. Авторами работ, упомянутых выше, описывалось образование дендритов на основе ZrO_2 , которые также наблюдались в настоящей работе, причем их образование наиболее характерно для композита ДК50 (рис. 8).

По мере увеличения содержания TaB_2 толщина слоя, богатого SiO_2 , и пористого оксидного подслоя на основе ZrO_2 увеличивается, что свидетельствует об ухудшении стойкости к окислению. Авторы предполагают, что присутствие Ta_2O_5 способствовало усиленному растворению ZrO_2 в соединении на основе SiO_2 и образованию дендритов, которые выступали в качестве каналов для проникновения кислорода вглубь композита.

Важной характеристикой исследуемых керамических композитов является остаточная прочность после самозалечивания. Формирование новых фаз в процессе самозалечивания и заполнение продуктами реакции окисления поверхностных дефектов могут привести к значительному увеличению прочностных характеристик. Результаты исследования прочности при изгибе после самозалечивания приведены в табл. 3.

Видно, что прочность при трехточечном изгибе исходного композита растет при увеличении содержания композиционных включений. Наибольшая прочность при трехточечном изгибе достигается при содержании включений 40 об. % и составляет $(736,33 \pm 41,24)$ МПа. Увеличение прочности при изгибе связано с ростом межфазовых границ в композитах, а также с наличием остаточных напряжений на границе матрицы и включений.

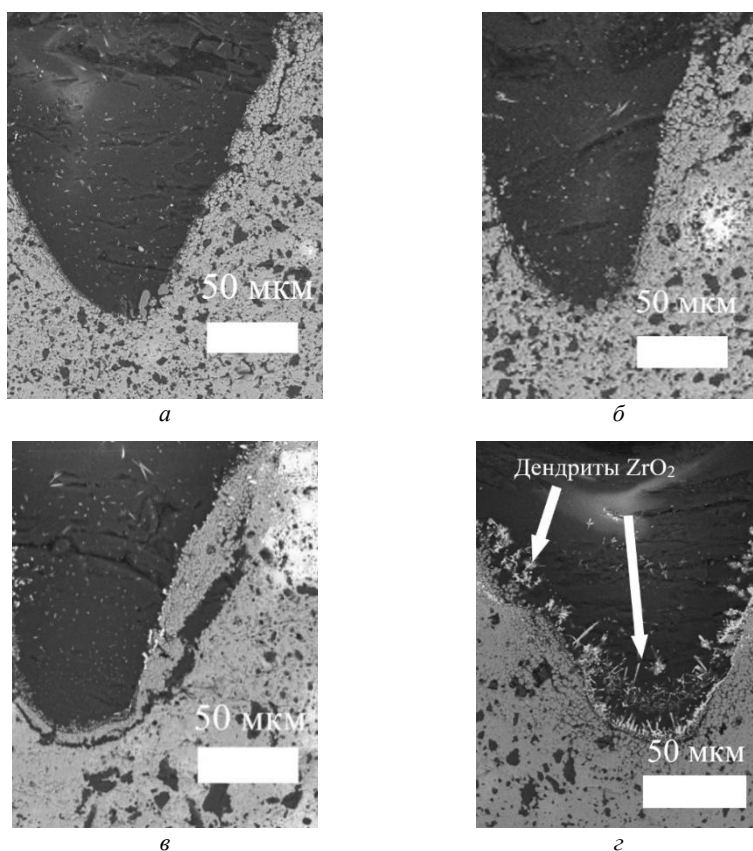


Рис. 8. Залеченные дефекты на поверхности композитов:
а – ДК10; б – ДК20; в – ДК40; г – ДК50

Таблица 3

Относительная прочность композитов после самозалечивания дефекта

Композит	Прочность с дефектом, МПа	Прочность после залечивания, МПа
ГК	$200,1 \pm 10,3$	$230 \pm 12,5$
ДК10	$200,1 \pm 10,3$	$250,72 \pm 12,6$
ДК20	$125,36 \pm 6,2$	$302,8 \pm 14,1$
ДК30	$167,06 \pm 8,3$	$338,13 \pm 16,9$
ДК40	$109,86 \pm 5,5$	$224,72 \pm 11,2$
ДК50	$114,6 \pm 5,7$	$206,2 \pm 10,3$

Дальнейшее увеличение до 50 об. % композиционных включений приводит к значительному падению прочности при изгибе. Это может быть связано с пористостью, которая для композита ДК50 составляет 4%. Авторы [28] заявляют о падении прочности композита $\text{ZrB}_2\text{--SiC--WC}$ с относительной плотностью 94% более чем на 15% по сравнению с композитом с близкой к теоретической плотности.

Прочность при трехточечном изгибе после самозалечивания существенно выше, чем прочность композита с дефектом. Увеличение прочности связано с образованием плотного поверхностного слоя в результате окисления, а также с заполнением дефектов. Данные, полученные в результате исследования, согласуются с работой [29], в которой авторы изучали композиты системы ZrB_2-SiC . Показано, что прочность при изгибе композитов ZrB_2-SiC увеличилась после отжига на воздухе при температуре $1500^\circ C$ в течение 30 мин на 110 и 130% для составов с 10 и 30 об. % SiC соответственно.

Следует также отметить, что минимальная разница между исходной прочностью при изгибе и прочностью после самозалечивания соответствует композиту ДК20, который демонстрирует наименьшую температуру для полного залечивания дефекта. Наименьшей прочностью при изгибе после залечивания обладает композит ДК50, что обусловлено неполным заполнением дефекта продуктами окислительных реакций.

Выводы

Исследование самозалечивания композитов показало, что заполнение поверхностных дефектов происходит под воздействием высоких температур и заключается в окислении компонентов композита с образованием новых оксидных соединений с высокой текучестью. Окисление композитов при температуре $1000^\circ C$ привело к образованию поверхностного оксидного слоя на основе B_2O_3 . При увеличении температуры отжига до $1200^\circ C$ происходит частичное испарение фазы B_2O_3 , поэтому поверхностный оксидный слой состоит преимущественно из SiO_2 , а после отжига при температурах 1400 и $1500^\circ C$ поверхностный слой полностью состоит из SiO_2 .

Композит с гомогенным распределением компонентов и двойные композиты с 10 и 20 об. % включений демонстрируют наибольший прирост массы, а композит с 20 об. % включений залечен уже при температуре $1400^\circ C$, что является наименьшей температурой среди исследуемых композитов. На поверхности двойных композитов с 30, 40 и 50 об. % включений обнаружены оксидные слои меньшей толщины по сравнению с композитами с меньшим содержанием включений, что обусловлено большей стойкостью к окислению данных композитов. Увеличение объемного содержания композиционных включений до 50% привело к образованию дендритов на основе ZrO_2 , что обусловлено большим содержанием TaB_2 , который при взаимодействии с кислородом окислялся до Ta_2O_5 и способствовал усиленному растворению ZrO_2 в соединении на основе SiO_2 .

Прочность композитов после самозалечивания значительно превышает прочность композитов с дефектом, что обусловлено формированием плотного оксидного слоя на поверхности. Минимальной разницей прочности при изгибе композита без дефекта и после самозалечивания обладает композит ДК20, который был полностью залечен при температуре $1400^\circ C$, которая является минимальной среди всех исследуемых керамик.

Список источников

1. Meléndez-Martínez J.J., Domínguez-Rodríguez A., Monteverde F. et al. Characterisation and high temperature mechanical properties of zirconium boride-based materials // *Journal of the European Ceramic Society*. 2002. Vol. 22. P. 2543–2549.
2. Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Talmy I., Zaykoski J.A. Refractory diborides of zirconium and hafnium // *Journal of the American Ceramic Society*. 2007. Vol. 90. P. 1347–1364.
3. Li J., Lenosky T.J., Först C.J., Yip S. Thermochemical and mechanical stabilities of the oxide scale of ZrB_2 -SiC and oxygen transport mechanisms // *Journal of the American Ceramic Society*. 2008. Vol. 91. P. 1475–1480.
4. Лямина Г.В., Зыкова Ю.А., Князева Е.П. Применение полимерного геля как модельной среды для оценки коррозионной устойчивости металлов // *Вестник Томского государственного университета. Химия*. 2016. № 4. С. 22–30.
5. Zhang X., Xu L., Du S. et al. Preoxidation and Crack-Healing Behavior of ZrB_2 -SiC Ceramic Composite // *Journal of the American Ceramic Society*. 2008. Vol. 91. P. 4068–4073.
6. Rezaie A., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Oxidation of zirconium diboride–silicon carbide at 1500° C at a low partial pressure of oxygen // *Journal of the American Ceramic Society*. 2006. Vol. 89. P. 3240–3245.
7. Rezaie A., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Evolution of structure during the oxidation of zirconium diboride–silicon carbide in air up to 1500°C // *Journal of the European Ceramic Society*. 2007. Vol. 27. P. 2495–2501.
8. Carney C.M., Mogilvesky P., Parthasarathy T.A. Oxidation behavior of zirconium diboride silicon carbide produced by the spark plasma sintering method // *Journal of the American Ceramic Society*. 2009. Vol. 92. P. 2046–2052.
9. Zhang H., Jayaseelan D.D., Bogomol I. et al. A novel microstructural design to improve the oxidation resistance of ZrB_2 -SiC ultra-high temperature ceramics (UHTCs) // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 785. P. 958–964.
10. Mallik M., Ray K.K., Mitra R. Oxidation behavior of hot pressed ZrB_2 -SiC and HfB_2 -SiC composites // *Journal of the European Ceramic Society*. 2011. Vol. 31. P. 199–215.
11. Eakins E., Jayaseelan D.D., Lee W.E. Toward oxidation-resistant ZrB_2 -SiC ultra high temperature ceramics // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2011. Vol. 42. P. 878–887.
12. Peng F., Van Lanningham G., Speyer R.F. Thermogravimetric analysis of the oxidation resistance of ZrB_2 -SiC and ZrB_2 -SiC-TaB₂-based compositions in the 1500–1900°C range // *Journal of Materials Research*. 2011. Vol. 26. P. 96–107.
13. Guo S.Q., Yang J.M., Tanaka H., Kagawa Y. Effect of thermal exposure on strength of ZrB_2 -based composites with nano-sized SiC particles // *Composites Science and Technology*. 2008. Vol. 68. P. 3033–3040.
14. Burlachenko A.G., Mirovoy Yu.A., Dedova E.S., Buyakova S.P. Self-healing in high temperature ZrB_2 -SiC ceramics // *AIP Conference Proceedings*. 2019. Vol. 2167. Art. 020042.
15. Monteverde F., Saraga F., Reimer T., Sciti D. Thermally stimulated self-healing capabilities of ZrB_2 -SiC ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. 2021. Vol. 41. P. 7423–7433.
16. Savchenko N.L., Mirovoy Y.A., Buyakov A.S. et al. Adaptation and self-healing effect of tribo-oxidizing in high-speed sliding friction on ZrB_2 -SiC ceramic composite // *Wear*. 2020. Vol. 446. Art. 203204.
17. Buyakov A., Shmakov V., Buyakova S. Dual composite architectonics: Fracture toughness and self-healing of ZrB_2 -SiC-TaB₂ based UHTC // *Ceramics International*. 2023. Vol. 49. P. 13648–13656.
18. Buyakov A., Shmakov V., Buyakova S. Dual composite architectonics: Behavior of ZrB_2 -SiC-TaB₂ composites under abrasive conditions // *Ceramics International*. 2024. Vol. 50. P. 1849–1856.

19. Cheng Y., Lyu Y., Han W. et al. Multiscale toughening of ZrB₂-SiC-Graphene@ ZrB₂-SiC dual composite ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. 2019. Vol. 102. P. 2041–2052.
20. Inoue R., Arai Y., Kubota Y. et al. Oxidation of ZrB₂ and its composites: a review // *Journal of Materials Science*. 2018. Vol. 53. P. 14885–14906.
21. Ren X., Wang W., Shang T. et al. Dynamic oxidation protective ultrahigh temperature ceramic TaB₂-20% wtSiC composite coating for carbon material // *Composites Part B: Engineering*. 2019. Vol. 161. P. 220–227.
22. Silvestroni L., Guicciardi S., Melandri C., Sciti D. TaB₂-based ceramics: microstructure, mechanical properties and oxidation resistance // *Journal of the European Ceramic Society*. 2012. Vol. 32. P. 97–105.
23. Dodi E., Balak Z., Kafashan H. Oxidation-affected zone in the sintered ZrB₂-SiC-HfB₂ composites // *Synthesis and Sintering*. 2022. Vol. 2. P. 31–36.
24. Zhang X., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G. Densification, mechanical properties, and oxidation resistance of TaC-TaB₂ ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. 2008. Vol. 91. P. 4129–4132.
25. Kalinnikov G.V., Vinokurov A.A., Kravchenko S.E. et al. Oxidation Behavior of Zirconium Diboride Nanoparticles // *Inorganic Materials*. 2018. Vol. 54. P. 550–557.
26. Vinokurov A.A., Dremova N.N., Kalinnikov G.V. et al. Thermal Oxidation of Nanosized Tantalum Diboride // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2024. Vol. 60. P. 86–92.
27. Peng F., Berta Y., Speyer R.F. Effect of SiC, TaB₂ and TaSi₂ additives on the isothermal oxidation resistance of fully dense zirconium diboride // *Journal of Materials Research*. 2009. Vol. 24. P. 1855–1867.
28. Monteverde F., Silvestroni L. Combined effects of WC and SiC on densification and thermo-mechanical stability of ZrB₂ ceramics // *Materials & Design*. 2016. Vol. 109. P. 396–407.
29. Guo W.M., Zhang G.J. Oxidation resistance and strength retention of ZrB₂-SiC ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. 2010. Vol. 30. P. 2387–2395.

References

1. Meléndez-Martínez J. J., Domínguez-Rodríguez A., Monteverde F. et al. Characterisation and high temperature mechanical properties of zirconium boride-based materials. *Journal of the European Ceramic Society*. 2002, 22, 2543–2549.
2. Fahrenholtz W. G., Hilmas G. E., Talmy I., Zaykoski J. A. Refractory diborides of zirconium and hafnium. *Journal of the American Ceramic Society*. 2007, 90, 1347–1364.
3. Li J., Lenosky T. J., Först C. J., Yip S. Thermochemical and mechanical stabilities of the oxide scale of ZrB₂+ SiC and oxygen transport mechanisms. *Journal of the American Ceramic Society*. 2008, 91, 1475–1480.
4. Lyamina G. V., Zykova Y. A., Knyazeva E. P. Application of polymer gel as a model medium for assessment of corrosion resistance of metals. *P. Tomsk State University Journal of Chemistry*. 2016, 4, 22–30.
5. Zhang X., Xu L., Du S. et al. Preoxidation and Crack-Healing Behavior of ZrB₂-SiC Ceramic Composite. *Journal of the American Ceramic Society*. 2008, 91, 4068–4073.
6. Rezaie A., Fahrenholtz W. G., Hilmas G. E. Oxidation of zirconium diboride-silicon carbide at 1500° C at a low partial pressure of oxygen. *Journal of the American Ceramic Society*. 2006, 89, 3240–3245.
7. Rezaie A., Fahrenholtz W. G., Hilmas G. E. Evolution of structure during the oxidation of zirconium diboride-silicon carbide in air up to 1500° C. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007, 27, 2495–2501.

8. Carney C. M., Mogilvesky P., Parthasarathy T. A. Oxidation behavior of zirconium diboride silicon carbide produced by the spark plasma sintering method. *Journal of the American Ceramic Society*. 2009, 92, 2046-2052.
9. Zhang H., Jayaseelan D. D., Bogomol I. et al. A novel microstructural design to improve the oxidation resistance of ZrB₂-SiC ultra-high temperature ce-ramics (UHTCs). *Journal of Alloys and Compounds*. 2019, 785, 958-964.
10. Mallik M., Ray K. K., Mitra R. Oxidation behavior of hot pressed ZrB₂-SiC and HfB₂-SiC composites. *Journal of the European Ceramic Society*. 2011, 31, 199-215.
11. Eakins E., Jayaseelan D. D., Lee W. E. Toward oxidation-resistant ZrB₂-SiC ultra high temperature ceramics. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2011, 42, 878-887.
12. Peng F., Van Laningham G., Speyer R. F. Thermogravimetric analysis of the oxidation resistance of ZrB₂-SiC and ZrB₂-SiC-TaB₂-based compositions in the 1500–1900 C range. *Journal of Materials Research*. 2011, 26, 96-107.
13. Guo S. Q., Yang J. M., Tanaka H., Kagawa Y. Effect of thermal exposure on strength of ZrB₂-based composites with nano-sized SiC particles. *Composites Science and Technology*. 2008, 68, 3033-3040.
14. Burlachenko A. G., Mirovoy Yu. A., Dedova E. S., Buyakova S. P. Self-healing in high temperature ZrB₂-SiC ceramics. *AIP Conference Proceedings*. 2019, 2167, 020042.
15. Monteverde F., Saraga F., Reimer T., Sciti D. Thermally stimulated self-healing capabilities of ZrB₂-SiC ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2021, 41, 7423-7433.
16. Savchenko N. L., Mirovoy Y. A., Buyakov A. S. et al. Adaptation and self-healing effect of tribo-oxidizing in high-speed sliding friction on ZrB₂-SiC ceramic composite. *Wear*. 2020, 446, 203204.
17. Buyakov A., Shmakov V., Buyakova S. Dual composite architectonics: Fracture toughness and self-healing of ZrB₂-SiC-TaB₂ based UHTC. *Ceramics International*. 2023, 49, 13648-13656.
18. Buyakov A., Shmakov V., Buyakova S. Dual composite architectonics: Behavior of ZrB₂-SiC-TaB₂ composites under abrasive conditions. *Ceramics International*. 2024, 50, 1849-1856.
19. Cheng Y., Lyu Y., Han W. et al. Multiscale toughening of ZrB₂-SiC-Graphene@ ZrB₂-SiC dual composite ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2019, 102, 2041-2052.
20. Inoue R., Arai Y., Kubota Y. et al. Oxidation of ZrB₂ and its composites: a re-view. *Journal of Materials Science*. 2018, 53, 14885-14906.
21. Ren X., Wang W., Shang T. et al. Dynamic oxidation protective ultrahigh temperature ceramic TaB₂-20% wtSiC composite coating for carbon material. *Composites Part B: Engineering*. 2019, 161, 220-227.
22. Silvestroni L., Guicciardi S., Melandri C., Sciti D. TaB₂-based ceramics: microstructure, mechanical properties and oxidation resistance. *Journal of the European Ceramic Society*. 2012, 32, 97-105.
23. Dodi E., Balak Z., Kafashan H. Oxidation-affected zone in the sintered ZrB₂-SiC-HfB₂ composites. *Synthesis and Sintering*. 2022, 2, 31-36.
24. Zhang X., Hilmas G. E., Fahrenholtz W. G. Densification, mechanical properties, and oxidation resistance of TaC-TaB₂ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2008, 91, 4129-4132.
25. Kalinnikov G. V., Vinokurov A. A., Kravchenko S. E. et al. Oxidation Behavior of Zirconium Diboride Nanoparticles. *Inorganic Materials*. 2018, 54, 550-557.
26. Vinokurov A. A., Dremova N. N., Kalinnikov G. V. et al. Thermal Oxidation of Nanosized Tantalum Diboride. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2024, 60, 86-92.
27. Peng F., Berta Y., Speyer R. F. Effect of SiC, TaB₂ and TaSi₂ additives on the isothermal oxidation resistance of fully dense zirconium diboride. *Journal of Materials Research*. 2009, 24, 1855-1867.

28. Monteverde F., Silvestroni L. Combined effects of WC and SiC on densification and thermo-mechanical stability of ZrB₂ ceramics. *Materials & Design*. 2016, 109, 396-407.
29. Guo W. M., Zhang G. J. Oxidation resistance and strength retention of ZrB₂-SiC ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2010, 30, 2387-2395.

Сведения об авторах:

Шмаков Василий Валерьевич – младший научный сотрудник Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: vvshmakov@ispms.ru

Буяков Алесь Сергеевич – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: alesbuyakov@ispms.ru

Лукьянец Марианна Петровна – младший научный сотрудник Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: mpv97@ispms.ru

Буякова Светлана Петровна – профессор, доктор технических наук, главный научный сотрудник, заместитель директора по научной работе Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: sbuyakova@ispms.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Shmakov Vasily V. – Junior Research Fellow, Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russia). E-mail: vvshmakov@ispms.ru

Buyakov Ales S. – PhD, Research Staff Member, Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russia). E-mail: alesbuyakov@ispms.ru

Lukyanets Marianna P. – Junior Research Fellow, Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russia). E-mail: mpv97@ispms.ru

Buyakova Svetlana P. – Professor, Doctor of Science, Principal Researcher, Principal Director of Scientific Research, Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russia). E-mail: sbuyakova@ispms.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 18.12.2024; accepted for publication 04.04.2025
Статья поступила в редакцию 18.12.2024; принята к публикации 04.04.2025