

# Preparation of $ZrB_2$ -CrB composites by pressure-assisted electrothermal explosion

A. V. Shcherbakov<sup>†</sup>, V. A. Shcherbakov, V. Y. Barinov

<sup>†</sup>ismandrew@ism.ac.ru

Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science n. a. A. G. Merzhanov RAS, 8 Academican Osipyan St., Chernogolovka, 142432, Russia

The paper presents the results of studies on the preparation of composites  $ZrB_2$ -CrB by the method of electrothermal explosion (ETE) in the conditions of quasi-isostatic compression. The sample under study was pressed from a mixture of zirconium, chromium and boron powders and heated to the burning point by a direct transmission of electric current. In this case, the thermal equilibrium is broken due to a heat release from the exothermic reaction of the synthesis of refractory compounds  $ZrB_2$  and CrB. Duration of ETE of the heterogeneous mixture is a few seconds. Under the influence of an external load, the hot product of ETE is consolidated and a dense SHS composite is formed. Adiabatic combustion temperature and equilibrium final product compositions are calculated on the basis of thermodynamic data. The dependence of the adiabatic combustion temperature on the composition and initial temperature is shown. The experimental dependences of the temperature of the test sample and the rate of change of the electric current during the ETE on the composition of the reaction mixture are presented. With an increase in the content of zirconium in the mixture, the time of pre-explosive heating and the rate of temperature growth in a thermal explosion increase, and the burning temperature and the maximum temperature of the ETE do not change. The conditions of the thermal explosion regime of the studied compositions are determined. When the content (Zr + 2B) in the mixture is more than 30% wt., the Joule heating and thermal explosion of the sample does not occur due to the high dielectric permittivity of the oxide film on the surface of the zirconium particles. The phase composition and microstructure of SHS composites are studied. It is shown that in the course of exothermic synthesis an equilibrium product containing solid  $ZrB_2$  (dispersed phase) and molten CrB (ceramic bond) is formed. SHS-composites containing 70 – 90% wt. of monoboride chrome are obtained.

**Keywords:** electrothermal explosion (ETE), zirconium diboride, chromium monoboride, ceramic composite.

УДК: 546.05+537.361

# Синтез композитов $ZrB_2$ -CrB методом электротеплового взрыва под давлением

Щербаков А. В.<sup>†</sup>, Щербаков В. А., Баринов В. Ю.

<sup>†</sup>ismandrew@ism.ac.ru

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мерджанова РАН, ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, 142432, Россия

В работе представлены исследования по получению композитов  $ZrB_2$ -CrB методом электротеплового взрыва (ЭТВ) в условиях квазиизостатического сжатия. Исследуемый образец, спрессованный из смеси порошков циркония, хрома и бора, нагревали прямым пропусканием электрического тока до температуры воспламенения. При этом происходит срыв теплового равновесия за счет выделения тепла от экзотермической реакции синтеза тугоплавких соединений  $ZrB_2$  и CrB. Длительность ЭТВ гетерогенной смеси составляют секунды. Под действием внешней нагрузки происходит консолидация горячего продукта ЭТВ и образование плотного СВС-композита. На основе термодинамических данных рассчитаны адиабатическая температура горения и составы равновесного конечного продукта. Показана зависимость адиабатической температуры горения от состава и начальной температуры. Представлены экспериментальные зависимости температуры исследуемого образца и скорости изменения электрического тока в ходе ЭТВ от состава реакционной смеси. При увеличении содержания циркония в смеси увеличиваются время предвзрывного разогрева и скорость роста температуры при тепловом взрыве, а температура воспламенения и мак-

симальная температура ЭТВ не изменяются. Определены условия осуществления режима теплового взрыва исследуемых составов. При содержании (Zr+2B) в смеси более 30% мас. джоулевого нагрева и теплового взрыва образца не происходит, что связано с высокой диэлектрической проницаемостью оксидной пленки на поверхности частиц циркония. Изучен фазовый состав и микроструктура СВС-композитов. Показано, что в ходе экзотермического синтеза формируется равновесный продукт, содержащий твердый  $ZrB_2$  (дисперсная фаза) и расплавленный CrB (керамическая связка). Получены СВС-композиты, содержащие моноборида хрома 70–90% мас.

**Ключевые слова:** электротепловой взрыв (ЭТВ), диборид циркония, моноборид хрома, керамический композит.

## 1. Введение

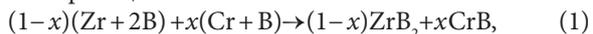
Композиты на основе боридов титана, циркония и гафния, входящие в группу ультравысокотемпературных (более 3000°C) керамических материалов, представляют большой научный и практический интерес [1–3]. Эти материалы обладают высокой тугоплавкостью, коррозионной и эрозионной стойкостью и являются перспективными для использования в авиационной, космической и ядерной технике. Актуальной задачей является получение высокопрочных керамических композитов, сохраняющих свою работоспособность при высоких температурах. Композиты на основе боридов титана, циркония и гафния получают методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [4–6], горячим прессованием [7,8] и электроискровым спеканием (ЭИС) [9].

Настоящая работа посвящена синтезу керамических композитов  $ZrB_2$ -CrB методом электротеплового взрыва (ЭТВ) в условиях квазиизостатического сжатия [10]. Особенностью метода является то, что исследуемый образец, спрессованный из смеси порошков циркония, хрома и бора, нагревают прямым пропусканием электрического тока до температуры воспламенения, при которой происходит срыв теплового равновесия за счет выделения тепла от экзотермической реакции синтеза тугоплавких соединений  $ZrB_2$  и CrB и прессование горячего продукта. Дополнительный джоулев нагрев обеспечивает расширение концентрационных пределов взаимодействия в режиме теплового взрыва и за счет этого увеличивает содержание керамической связки в СВС-композитах.

Целью работы является исследование влияния состава реакционной смеси на параметры ЭТВ, фазовый состав и микроструктуру композитов  $ZrB_2$ -CrB.

## 2. Методика эксперимента

Синтез керамических композитов осуществляли в соответствии с реакцией:



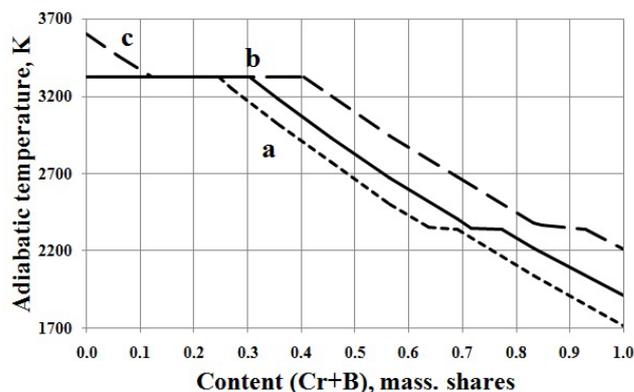
где  $x$  — массовая доля (Cr+B) в смеси. Схема реакции предусматривает образование двухфазного продукта в виде  $ZrB_2$  и CrB, имеющие гексагональную и орторомбическую типы кристаллической решетки соответственно. Формирование в конечном продукте жидкой фазы повышает пластичность горячего продукта синтеза и обеспечивает получение керамического композита с минимальной остаточной пористостью.

Фазовый состав СВС-композитов изучали с помощью дифрактометра «ДРОН-3» (монокроматическое излучение  $Cu-K_\alpha$ ), компьютерной программы

“Crystallographica Search Match” и базы дифракционных данных Power Diffraction File (PDF-2, ICDD, USA, Release 2011). Микроструктурные исследования СВС-композитов проводили методом растровой электронной микроскопии на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Carl Zeiss Ultra Plus. Для исследования микроструктуры и фазового состава готовили поверхности образцов в виде шлифа.

## 3. Термодинамический анализ системы Zr-Cr-B

Возможность получения СВС-композитов оценивали на основе результатов, полученных с помощью программы «THERMO» [11]. На Рис. 1 представлены зависимости адиабатической температуры горения от состава реакционной смеси и начальной температуры ( $T_0$ ). Видно, что увеличение содержания в конечном продукте CrB приводит к уменьшению адиабатической температуры горения от 3300 К до 1700 К. Температура плавления CrB (2400 К) разделяет расчетную зависимость на две области, в которых конечный продукт отличается агрегатным состоянием. В первой области при  $T > 2400$  К конечный продукт содержит твердый  $ZrB_2$  и расплавленный CrB, а во второй — при  $T < 2400$  К твердые  $ZrB_2$  и CrB. Образование жидкой фазы является важным условием получения СВС-композитов с минимальной остаточной пористостью. Она значительно увеличивает пластичность горячего продукта СВС и обеспечивает его интенсивную пластическую деформацию [12–16].



**Рис. 1.** Зависимости адиабатической температуры горения от содержания (Cr+B) в реакционной смеси и начальной температуры: а — 300; б — 600; с — 1000 К.

**Fig. 1.** Dependencies of the adiabatic temperature of combustion on the content (Cr+B) in the reaction mixture and initial temperature: a — 300; b — 600; c — 1000 K.

На Рис. 2а,б представлены зависимости фазового состава конечного продукта от содержания CrB и начальной температуры. Видно, что при содержании CrB менее 70% мас. и начальной температуре 300 К конечный продукт состоит из твердого  $ZrB_2$  и жидкого CrB, а при содержании CrB от 70 до 100% мас. продукты реакции находятся в твердофазном состоянии. При  $T_0=300$  К максимальное содержание расплавленной связки (CrB) составляет 64% мас. Повышение начальной температуры до 600 и 1000 К увеличивает максимальную долю расплавленной связки до 72 и 85% мас.

Расчеты показали, что при выбранных начальных условиях равновесный конечный продукт содержит только фазы  $ZrB_2$  и CrB. Это подтверждает высокую стабильность фазового состава СВС-композиов в широком температурном и интервале. На основании выполненных расчетов для синтеза СВС-композиов выбраны составы реакционных смесей, представленные в Табл. 1.

#### 4. Экспериментальные результаты

На Рис. 3 представлены временные зависимости температуры (а) и скорости изменения электрического тока (б) ЭТВ исследуемых составов, полученные при давлении 96 МПа и электрическом напряжении 11 В. ЭТВ включает стадии предвзрывного нагрева и теплового взрыва, разделенные температурой воспламенения. Видно, что момент воспламенения соответствует моменту максималь-

ного роста электрического тока в образце, что указывает на осуществление режима теплового взрыва.

Тепловой взрыв происходит при температуре воспламенения, когда скорость тепловыделения превышает скорость теплоотвода, что приводит к срыву теплового равновесия. При увеличении содержания в смеси мас. доли (Cr+B) от 0.7 до 0.9 время воспламенения уменьшается от 26.9 до 3.1 секунд, а температура воспламенения и максимальная температура ЭТВ не изменяются и равны 700 и 2500 К, соответственно. Максимальная температура ЭТВ практически совпадает с адиабатической температурой горения, рассчитанной по программе "THERMO". Это связано с тем, что мощность химического источника тепловыделения значительно превышает мощность электрического источника. Поэтому электрический источник нагрева не оказывает существенного влияния на максимальную температуру ЭТВ.

На стадии теплового взрыва происходит резкое увеличение электрического тока. Это связано с тем, что при быстропротекающем экзотермическом взаимодействии резко увеличивается площадь контактной поверхности реагентов. Электрические параметры после окончания экзотермического превращения практически не изменяются.

При содержании в реакционной смеси (Cr+B) менее 0.7 мас. долей заметного джоулевого нагрева и, соответственно, теплового взрыва образца не происходит. Это говорит о его большом электрическом сопротивлении и связано с отсутствием сплошной цепи металлических

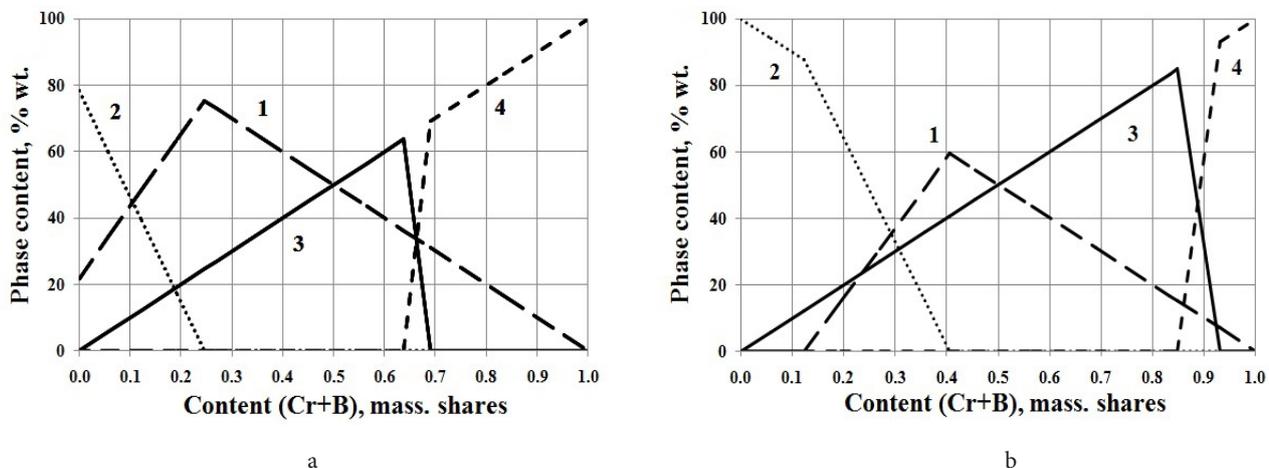


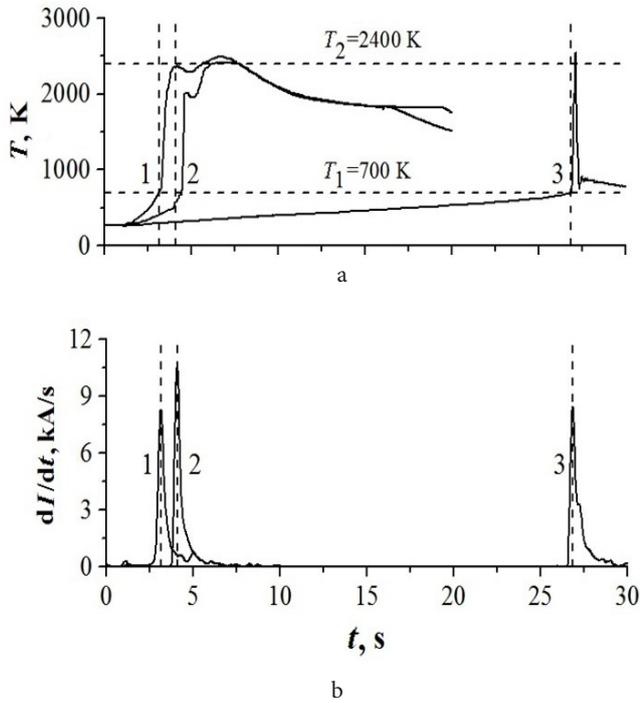
Рис. 2. Зависимости фазового состава конечного продукта от массовой доли CrB: 1 —  $ZrB_2$  (тв); 2 —  $ZrB_2$  (ж); 3 — CrB (ж); 4 — CrB (тв) и начальной температуры: 300 К (а); 1000 К (б).

Fig. 2. Dependencies of the phase composition of the final product on the CrB mass fraction: 1 —  $ZrB_2$  (s); 2 —  $ZrB_2$  (l); 3 — CrB (l); 4 — CrB (s) and initial temperature: 300 K (a); 1000 K (b).

Табл. 1. Составы реакционных смесей и СВС-композиов.

Table 1. The compositions of the reaction mixtures and SHS-composites.

Содержание реагентов, % мас. The content of the reagents, % wt.			Состав композиита, % мас. The composition of SHS-composites, % wt.	
Zr (ПЦрК-1) Zr (PCrK-1)	Cr (ПХ-1С) Cr (PH-1S)	В (аморфный) B (amorphous)	$ZrB_2$	CrB
56.59	24.84	18.58	70	30
40.42	41.39	18.19	50	50
24.25	57.95	17.80	30	70
16.17	66.23	17.60	20	80
8.08	74.51	17.41	10	90



**Рис. 3.** Зависимости температуры (а) и скорости изменения электрического тока (б) в ходе ЭТВ смесей с содержанием (Cr+B): 1–90; 2–80; 3–70% мас., полученных при  $P=96$  МПа и  $U=11$  В.

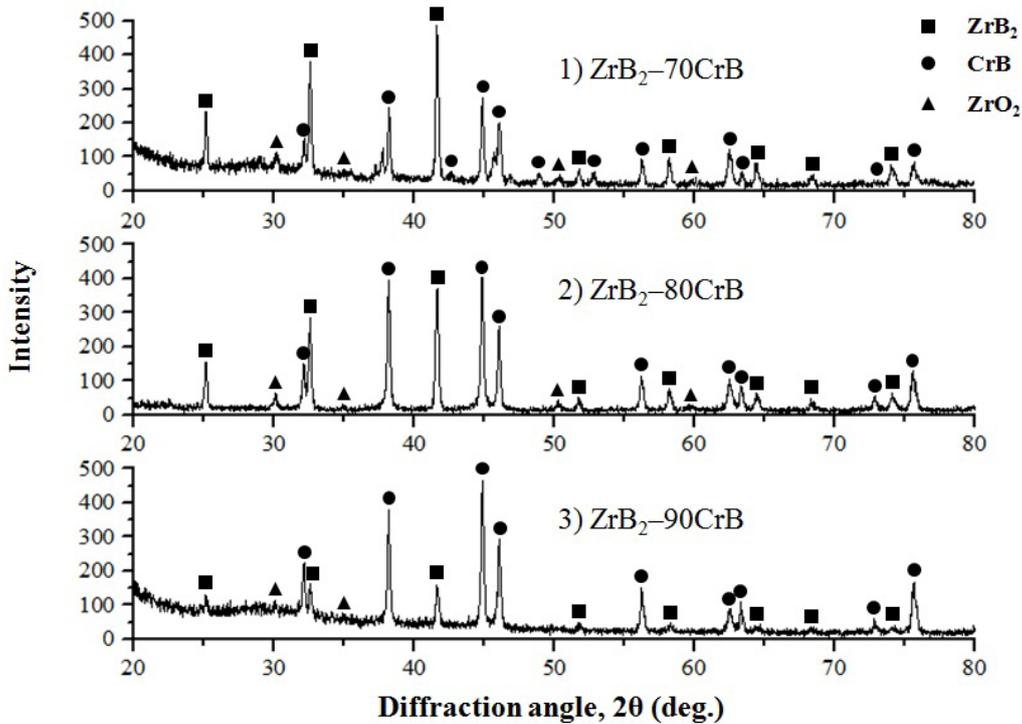
**Fig. 3.** Dependencies of temperature (a) and rate of change of electric current (b) during ETE at (Cr+B) content: 1–90; 2–80; 3–70% wt., obtained at  $P=96$  MPa and  $U=11$  V.

частиц между электродами [17–24]. Например, для смеси (Ti+Cr+B), рассчитанной на получение композитов  $TiB_2$ -CrB, воспламенение наблюдается при любом содержании (Cr+B) % мас. [25]. Это связано с тем, что оксидная пленка на поверхности частиц циркония имеет более высокую температуру плавления и прочность, чем оксидная пленка на частицах титана.

На Рис. 4 представлены дифрактограммы СВС-композитов. Видно, что они содержат гексагональную фазу  $ZrB_2$ , орторомбическую фазу CrB и небольшое количество  $ZrO_2$ , которое присутствовало в исходном порошке циркония. С увеличением содержания CrB интенсивности дифракционных пиков  $ZrB_2$  и  $ZrO_2$  уменьшаются, а CrB — увеличиваются. Важно отметить, что данные рентгенофазового анализа находятся в удовлетворительном соответствии с результатами термодинамического анализа. Полученное соответствие экспериментальных и расчетных результатов указывает на формирование равновесного целевого продукта.

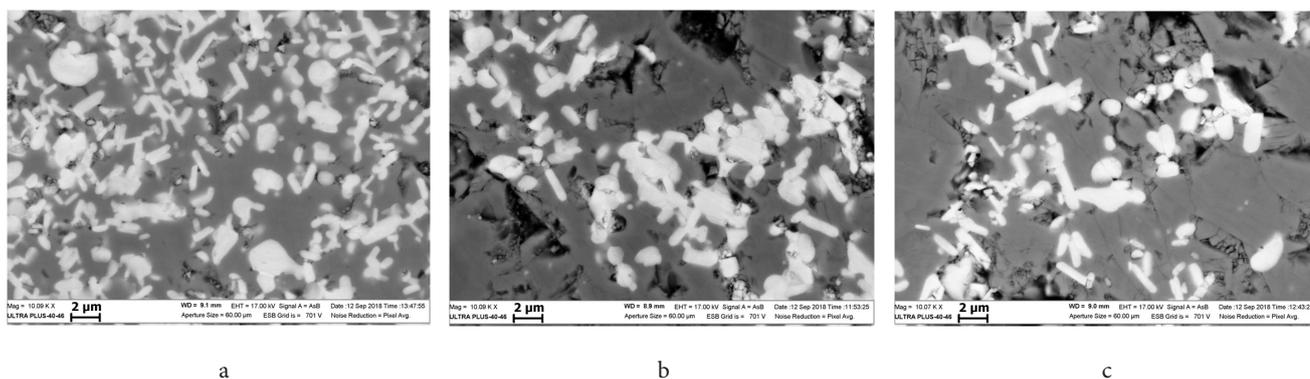
На Рис. 5 представлены микроструктуры СВС-композитов. Видно, что во всех случаях зерна  $ZrB_2$  (светлая фаза) имеют «иглообразную» форму длиной 2 мкм. При 70% мас. содержании CrB (темная фаза) зерна равномерно распределены в объеме композита. Отметим, что CrB хорошо смачивает  $ZrB_2$ , поэтому связка полностью заполнила пространство между зернами. Увеличение содержания связки приводит к неравномерному распределению зерен  $ZrB_2$ . Одинаковые размеры зерен объясняются одинаковыми температурами синтеза композитов.

В Табл. 2 представлены параметры ЭТВ и характеристики, полученных керамических композитов.



**Рис. 4.** Дифрактограммы композитов  $ZrB_2$ -CrB с содержанием CrB: 1–70; 2–80; 3–90% мас., полученных при  $P=96$  МПа и  $U=11$  В.

**Fig. 4.** XRD of the  $ZrB_2$ -CrB composites at CrB content: 1–70; 2–80; 3–90% wt., obtained at  $P=96$  MPa and  $U=11$  V.



**Рис. 5.** Микроструктуры композитов  $ZrB_2$ -CrB с содержанием CrB: 70 (а); 80 (б); 90% мас. (с), полученных при  $P=96$  МПа и  $U=11$  В ( $ZrB_2$  — светлая фаза, CrB — темная фаза).

**Fig. 5.** SEM of the  $ZrB_2$ -CrB composites at CrB content: 70 (a); 80 (b); 90% wt. (c), obtained at  $P=96$  MPa and  $U=11$  V ( $ZrB_2$  — light phase, CrB — dark phase).

**Табл. 2.** Параметры ЭТВ и характеристики керамических композитов  $ZrB_2$ -CrB.

**Table 2.** ETE parameters and characteristics of the  $ZrB_2$ -CrB composites.

Композит Composite	Электрические параметры ЭТВ ETE parameters		Температура, К Temperature, K		Скорость роста температуры, К/с Temperature growth rate, K/s	Размер зерна, мкм Grain size, $\mu$ m	Отн.плотность Relative density
	$U$ , В $U$ , V	$I$ , кА $I$ , kA	$T_{восп}$ $T_{ig}$	$T_{ЭТВ}$ $T_{ETE}$			
$ZrB_2$ -70CrB	11	1.6	700	2500	10000	2	0.78
$ZrB_2$ -80CrB	11	1.6	700	2500	9000	2	0.90
$ZrB_2$ -90CrB	11	1.6	700	2500	4500	2	0.82

## 5. Выводы

1. Методом ЭТВ под давлением получены СВС-композиты  $ZrB_2$ -CrB.

2. Изучено влияние состава реакционной смеси на параметры ЭТВ. При увеличении содержания циркония в смеси увеличиваются время предвзрывного разогрева и скорость роста температуры при тепловом взрыве, а температура воспламенения и максимальная температура ЭТВ не изменяются.

3. При содержании (Zr+2B) в исходной смеси более 30% мас. теплового взрыва не происходит из-за большого электрического сопротивления образца и отсутствия джоулевого нагрева.

4. Изучен фазовый состав продуктов ЭТВ. Показано, что в ходе экзотермической реакции происходит полное превращение исходных реагентов в тугоплавкие соединения  $ZrB_2$  и CrB.

5. Изучено влияние состава реакционной смеси на микроструктуру синтезируемых керамических композитов. Показано, что при 70% мас. содержании (Cr+B) в смеси, микроструктура композита однородная. Увеличение содержания (Cr+B) не влияет на размер зерен дисперсной фазы, а микроструктура композита становится неоднородной.

*Благодарности/Acknowledgements.* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 17-58-04081 Бел\_мол\_а) и использовании оборудования распреде-

ленного центра коллективного пользования (РЦКП) ИСМАН/Work is executed at financial support RFBR (grant 17-58-04081 Bel\_mol\_a) and equipment of the distributed center for collective use (DCCU) ISMAN.

## Литература/References

- G.V. Samsonov, T.I. Serebryakova, V.A. Neronov. Borides. Moscow, Atomizdat (1975) 376 p. (in Russian) [Г.В. Самсонов, Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов. Бориды. Москва, Атомиздат (1975) 376 с.]
- A.G. Merzhanov. Combustion processes and synthesis of materials. Chernogolovka, ISMAN (1998) 512 p. (in Russian) [А.Г. Мержанов. Процессы горения и синтез материалов. Черногловка, ИСМАН (1998) 512 с.]
- W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, I.G. Talmy, J.A. Zaykoski. J. Am. Ceram. Soc. 95 (5), 1347 (2007). DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.01583.x
- E.A. Levashov, A.S. Rogachev, V.I. Yukhvid, I.P. Borovinskaya. Physico-chemical and technological bases of self-propagating high-temperature synthesis. Moscow, BINOM (1999) 175p. (in Russian) [Е. А. Левашов, А.С. Рогачев, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Москва, БИНОМ (1999) 175 с.]
- V.A. Shcherbakov, A.N. Gryadunov, Yu.N. Barinov, O.I. Botvina. Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya

- i funktsional'nye pokrytiya. 1, 18 (2018). (in Russian) [Щербаков В. А, Грядунув А.Н., Баринув Ю.Н., Ботвина О.И. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 1, 18 (2018).] DOI: 10.17073/1997-308X-2018-1-18-25
6. V.A. Shcherbakov, A.N. Gryadunov, N.V. Sachkova, A.V. Samokhin. Letters on Materials. 5 (1), 20 (2015). (in Russian) [В. А. Щербаков, А. Н. Грядунув, Н. В. Сачкова, А. В. Самохин. Письма о материалах. 5 (1), 20 (2015).] DOI: 10.22226/2410-3535-2015-1-20-23
  7. A.L. Chamberlain, W.G. Fahrenheitz, G.E. Hilmas. J.Am. Ceram. Soc. 89 (2), 450 (2006). DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00739.x
  8. A.L. Chamberlain, W.G. Fahrenheitz, G.E. Hilmas. J.Eur. Ceram. Soc. 29 (16), 3401 (2009). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.07.006
  9. S.Q. Guo et al. J.Am. Ceram. Soc. 91 (9), 2848 (2008). DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02587.x
  10. A.V. Shcherbakov, V.Yu. Barinov, A.S. Shchukin, I.D. Kovalev, V.A. Shcherbakov, T.D. Malikina, A.I. Alhimenok. Fundamental research. 11 (2), 344 (2017). (in Russian) [А.В. Щербаков, В.Ю. Баринув, А.С. Шукин, И.Д. Ковалев, В.А. Щербаков, Т.Д. Маликина, А.И. Альхименок. Фундаментальные исследования. 11 (2), 344 (2017).]
  11. A. A. Shiryaev. Int. J. of SHS. 4 (4), 351 (1995).
  12. P.K. Liao, K. E. Spear. Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 7 (3), 232 (1986). DOI: 10.1007/BF02868996
  13. J.M. Lonergan, W.G. Fahrenheitz, G.E. Hilmas. J.Am. Ceram. Soc. 97 (6), 1689 (2014). DOI: 10.1111/jace.12950
  14. L. Han et al. Appl. Phys. Lett. 106 (22), 221902 (2015). DOI: 10.1063/1.4922147
  15. H.L. Deng et al. Key Eng. Mat. 373–374, 35 (2008). DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.373-374.35
  16. V.A. Shcherbakov, A.N. Gryadunov, A.S. Shteinberg. J. of Engineering Physics and Thermophysics. 63 (5), 1111 (1992). DOI: 10.1007/BF00853507
  17. K. I. Portnoi, V.M. Romashov, I.V. Romanovich. Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 8 (4), 298 (1969). DOI: 10.1007/BF00776077
  18. V.A. Valtsifer, A.E. Stepanov. Combustion, Explosion, and Shock Waves. 25 (4), 65 (1989). (in Russian) [В. А. Вальцифер, А. Е. Степанов. ФГВ. 25 (4), 65 (1989).]
  19. Yu. V. Frolov, A. N. Pivkina. Combustion, Explosion, and Shock Waves. 33 (5), 3 (1997). (in Russian) [Ю. В. Фролов, А. Н. Пивкина. ФГВ. 33 (5), 3 (1997).]
  20. S.A. Rashkovskiy. Combustion, Explosion, and Shock Waves. 35 (5), 65 (1999). (in Russian) [С. А. Рашковский. ФГВ. 35 (5), 65 (1999).]
  21. N.A. Kochetov, A.S. Rogachev, A.N. Emelyanov, E.V. Illarionova, V.M. Shkiro. Combustion, Explosion, and Shock Waves. 40 (5), 74 (2004). (in Russian) [Н. А. Кочетов, А. С. Рогачев, А. Н. Емельянов, Е. В. Илларионова, В. М. Шкиро. ФГВ. 40 (5), 74 (2004).]
  22. R. Holm. Electric contacts. Moscow, Publishing house of foreign literature (1961) 464 p. (in Russian) [Р. Хольм. Электрические контакты. Москва, Изд. иностр. лит. (1961) 464 с.]
  23. X. Liu et. al. Int. J. of Computer Aided Engineering and Technology. 1 (1), 94 (2008). DOI: 10.1504/IJCAET.2008.021258
  24. A. S. Klimov. Contact welding. Management issues and improve the stability of quality. Moscow, FIZMATLIT (2011) 216 p. (in Russian) [А. С. Климов. Контактная сварка. Вопросы управления и повышения стабильности качества. Москва, ФИЗМАТЛИТ (2011) 216 с.]
  25. V.A. Shcherbakov, A.V. Shcherbakov, M.I. Alymov, V.Yu. Barinov, I.D. Kovalev, T.D. Malikina, A.I. Alhimenok. Fundamental research. 2, 39 (2017). (in Russian) [В. А. Щербаков, А. В. Щербаков, М. И. Алымов, В. Ю. Баринув, И. Д. Ковалев, Т. Д. Маликина, А. И. Альхименок. Фундаментальные исследования. 2, 39 (2018).]