

*Вера ШВЕЦ, Владимир ЛАВРЕНКО, Олег ГРИГОРЬЕВ, Виктор ТАЛАШ,
Юлия РУДЕНКО, Дмитрий ВЕДЕЛЬ*

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ В РАСТВОРЕ 3% NaCl ТУГОПЛАВКИХ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ZrB₂

*Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03680. E-mail: shtal@ipms.kiev.ua*

*Vera SHWETS, Vladimir LAVRENKO, Oleg GRIGORIEV, Victor TALASH,
Julia RUDENKO, Dmitri VEDEL*

PECULIARITIES OF ELECTROCHEMICAL OXIDATION REFRACTORY COMPOSITE CERAMIC MATERIAL ON BASED ZrB₂ IN 3% NaCl SOLUTION

*Frantsevichs Institute for Problems of Materials Science, NASU
3, Krzhyzhanovsky Str., Kyiv, 03680, Ukraine. E-mail: shtal@ipms.kiev.ua*

ABSTRACT

The kinetic and mechanism of electrochemical oxidation of composite materials of ZrB₂-SiC and ZrB₂-MoSi₂ with 5% CrB₂ additive have been studied using the potential-dynamic polarization curves method. The samples for the investigation had been obtained using the hot presson method from the powders; there attestation has been obtained using XRD-method with CuK α -rays.

It has been established that ZrB₂-15% MoSi₂ and ZrB₂-15% SiC samples have been the same structure with ZrB₂ with had been similar us matric ZrB₂ phase with the distributed as MoSi₂ and SiC particles.

The analyses of anodic polarization curves showed that the sintering of ZrB₂ with 15% MoSi₂ led to the material established to the process of electrochemical oxidation due to formation of passive filed of 150 mV. It has been established that the 15% SiC to the ZrB₂ led to the formation of special filed. It has been show that 5% CrB₂ as the activator of sintering has not lowed the stability of electrochemical oxidation process.

It has been established that the formation of passivating filed of electrochemical processes. In this fields the velocity of anodic process practically is equal to zero, and it confirmed the high corrosion stability of materials studied in the 3% NaCl solution imiting the nature aggressive environment.

KEY WORDS: *composites of ZrB₂-MoSi₂ system, ZrB₂-SiC system, addition of CrB₂, structure, anodic polarization, corrosion process, corrosion properties.*

ВВЕДЕНИЕ

Керамика на основе диборидов и силицидов переходных металлов IV – VI групп относится к конструкционным материалам, широко используемым в различных отраслях промышленности, в частности в электронной технике, а также в отраслях, где применимы высокие температуры и в агрессивных жидких средах в качестве электродных материалов [1–5]. Композиты на основе боридов и силицидов переходных металлов также являются весьма перспективными материалами для создания защитных тонкопленочных покрытий [5–7].

Для электрохимических исследований данных композитов используется 3%-й раствор NaCl, имитирующий агрессивные природные и медико-биологические среды. Ранее подобные исследования были проведены для композитов на основе ZrB₂ с добавками SiC, MoSi₂, ZrSi₂ [8, 9].

В данной работе исследовали процесс электрохимического окисления в 3%-ном растворе NaCl композитов следующих составов: 85ZrB₂-15MoSi₂, 85ZrB₂-15SiC, 80ZrB₂-15MoSi₂-5CrB₂ и 80ZrB₂-15SiC-5CrB₂. Следует отметить, что введение CrB₂ было сделано с целью повышения жаростойкости композитов и улучшения процесса спекания при их изготовлении.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для изготовления образцов использовали порошки производства фирм ПИАМ (Китай), H.C. Starck (Германия) и Донецкого завода химреактивов (ДЗХР). Гранулометрический состав исходных порошков представлен в таблице 1.

Таблица 1. Гранулометрический и химический составы исходных порошков
Table 1. Granulometric and chemical structure of initial powders

Производитель	Материал	Размер, μm	Химические элементы, %		
			C	Fe	O
H.C.Starck	αSiC	0,74–2	27,5	0,06	0,6
H.C.Starck	ZrB_2	2,8–5,1	0,08	0,09	0,78
Китай (ПИАМ)	MoSi_2	1-3	0,04	0,08	0,97
ДЗХР	CrB_2	7,9	0,07	–	0,6

Образцы систем $\text{ZrB}_2\text{--MoSi}_2$ и $\text{ZrB}_2\text{--MoSi}_2\text{--CrB}_2$ получали путем горячего прессования однородных их смесей в индукционной установке СПД 12а при давлении 48 МПа. Следует отметить, что ранее исследованные композиты $\text{ZrB}_2\text{--MoSi}_2$ и $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$ [8–9] получали при давлении 30 МПа. Плотность полученных образцов устанавливали гидростатическим взвешиванием. Для определения фазового и структурного состояния образцов использовали дифрактометр HZG-4M Rigaku Ultima IV. Для рентгенографических исследований (РФА) применяли $\text{CuK}\alpha$ – излучение ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,154187$ нм). Дифрактограммы обрабатывали с помощью программы ORIGIN 7.0 для определения углов отражения и параметров решетки. Фазовый состав образцов определяли по распределению интенсивности вдоль дифракционного вектора.

Анализируя данные, можно утверждать, что образец $85\text{ZrB}_2\text{--}15\text{MoSi}_2$ имеет однородную структуру с четко выраженной матричной фазой ZrB_2 . По данным [10], в этой системе образуется эвтектика и ряд твердых растворов, в основном MoSi_2 в ZrB_2 , что подтверждается на рентгенограмме расширением и смещением пиков ZrB_2 . В нашем случае наблюдается также незначительное количество MoB_2 .

Композит $\text{ZrB}_2\text{--}15\text{SiC}$ также имеет однородную структуру. Зерна SiC здесь равномерно распределены по всей матрице ZrB_2 . Наблюдается образование незначительного количества новой фазы ZrC . Эти данные также подтверждаются авторами статьи [11].

Измерения показали, что материалы с 5CrB_2 имеют большую плотность за счет взаимодействия компонентов между собой и интенсификации процесса уплотнения во время горячего прессования. Так в композиции $\text{ZrB}_2\text{--MoSi}_2\text{--CrB}_2$ методом РФА было установлено возникновение небольшого количества новых фаз MoB_2 , $\text{Cr}_2\text{Mo}_3\text{B}$ и Cr_3B_5 . В случае композита $\text{ZrB}_2\text{--}15\text{SiC}\text{--}5\text{CrB}_2$ обнаружено возникновение легкоплавкой фазы ZrSi_2 .

При этом плотность $\text{ZrB}_2\text{--}15\text{MoSi}_2\text{--}5\text{CrB}_2$ возросла на 9,6%, а $\text{ZrB}_2\text{--}15\text{SiC}\text{--}5\text{CrB}_2$ всего лишь на 1,1%. Следует также отметить, что фаза CrB_2 в выше указанных композитах после горячего прессования методом РФА не определяется, так как она вероятнее всего вошла в состав твердого раствора на основе ZrB_2 .

Процесс электрохимического окисления всех исследуемых в данной работе материалов проводили методом получения анодных поляризационных кривых со скоростью развертки потенциала 0,5 mV/sec на потенциостате ПИИ 50-1 в растворе 3%-го NaCl. Значения потенциалов при анодной поляризации измеряли относительно Ag/AgCl электрода сравнения. Исследуемые образцы перед испытанием тщательно механически шлифовали.

Состав пленок, сформированных на поверхности исходных компонентов ZrB_2 , MoSi_2 и SiC в результате электрохимического окисления при анодной поляризации, изучали методом количественной Оже-электронной спектроскопии (AES) на приборе JOEL JAMP-10S с постепенным травлением образовавшихся пленок ионами Ar^+ в камере Оже-спектрометра.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты электрохимических исследований в 3%-ном NaCl в виде анодных поляризационных кривых процесса электролитического окисления горячепрес-

сованных образцов исходных ZrB_2 (кривая 1), $MoSi_2$ (кривая 2) и SiC (кривая 3), характеристика которых приведена в табл. 1.

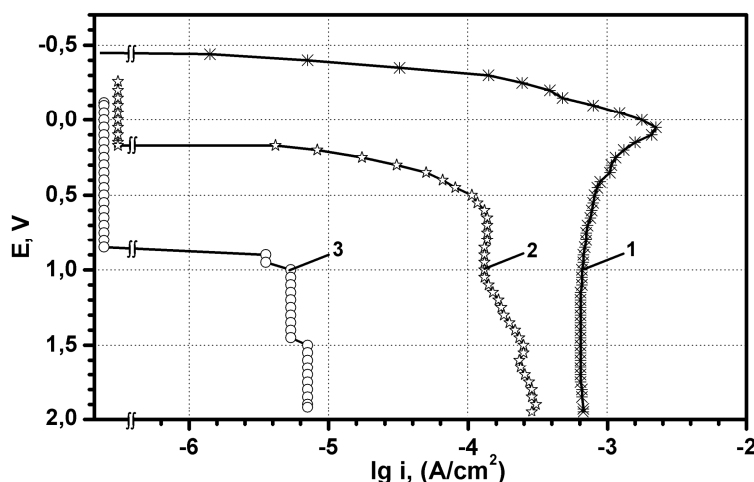
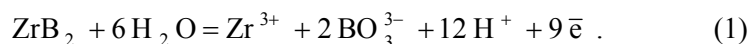


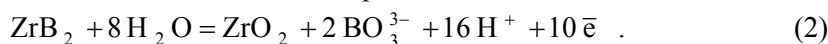
Рис. 1. Анодные поляризационные кривые в растворе 3% NaCl: 1 – ZrB_2 ; 2 – $MoSi_2$; 3 – SiC .

Fig. 1. Anodic polarization curves in 3% NaCl solution: 1 – ZrB_2 ; 2 – $MoSi_2$; 3 – SiC .

Как видно из хода кривой 1 (рис. 1) на горячепрессованном ZrB_2 , в начальной области потенциалов от стационарного ($E_{ст} = -0,45$ V) до 0,05 V наблюдается активное анодное окисление, которое [9] сопровождается его растворением в электролите с переходом в раствор ионов циркония ZrO^{2+} , а также BO_3^{3-} и ионов H^+ по реакции:



В дальнейшем при более положительных потенциалах вплоть до $E = 2,00$ V наблюдается пассивация поверхности образца, которая по данным AES происходит вследствие образования на ней внешнего слоя оксида ZrO_2 согласно реакции:

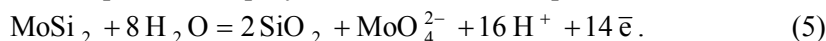


Анодное окисление горячепрессованного $MoSi_2$ (кривая 2, рис. 1) в отличие от ZrB_2 характеризуется образованием пассивной пленки в области потенциалов от стационарного ($E_{ст} = -0,25$ V) до 0,15 V (400 mV). Это связано с электрохимической десорбцией кислорода, хемосорбированного на поверхности образца. В данном случае стадия образования указанной пленки, при которой скорость анодной реакции практически равна нулю, является замедленной, т.е. лимитирующей стадией коррозионного процесса исследуемого материала и определяет его скорость. В данной области скорость анодной реакции практически равна нулю. В дальнейшем скорость окисления $MoSi_2$ значительно возрастает до потенциала 0,60 V, а затем ток реакции достигает практически своего предельного значения, которое мало меняется вплоть до 2,00 V.

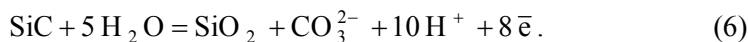
Здесь, согласно [9], при потенциалах от 0,20 до 0,60 V происходит анодное растворение $MoSi_2$, а затем при более положительных значениях вплоть до 2,00 V – образование промежуточных продуктов окисления Mo_5Si_3 , MoO_3 и кремния:



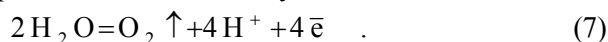
Затем, в самом конце процесса, образуется пленка SiO_2 по реакции:



Как видно из хода кривой 3 (рис. 1), образец SiC в начальной стадии анодного процесса от $E_{ст}$ (-0,118 V) до 0,85 V обладает значительно более положительной (960 mV) областью пассивности, чем $MoSi_2$. Причиной возникновения указанной области, согласно [8], является образование пассивирующей пленки, состоящей из SiO_2 , по реакции:



Положительнее $E = 0,85 \text{ V}$ на кривой 3 наблюдается слабый рост величины анодного тока, связанный с нарушением пассивирующей пленки и началом протекания реакции (7) образования кислорода, пузырьки которого наблюдаются визуально.



Затем окисление SiC протекает с постоянной невысокой скоростью 10^{-5} A/cm^2 .

Необходимо отметить, что образование пассивирующей пленки при анодной поляризации, где ток реакции практически равен нулю, является замедленной, лимитирующей стадией всего коррозионного процесса исследуемых материалов и определяет его скорость. Из этого следует, что MoSi_2 и SiC представляют собой весьма коррозионностойкие соединения.

На рис. 2 в виде анодных поляризационных кривых представлен процесс электролитического окисления керамических бинарных композитов $\text{ZrB}_2\text{-15MoSi}_2$ (кривая 1), $\text{ZrB}_2\text{-15SiC}$ (кривая 2) и этих же материалов, легированных 5% CrB_2 (кривые 3 и 4). Из анализа хода кривой 1 (рис. 2) следует, что добавление 15% MoSi_2 к ZrB_2 приводит к появлению на анодной кривой области пассивности от стационарного потенциала ($E_{\text{ст}} = 0,294 \text{ V}$) до $E = 0,00 \text{ V}$, что свидетельствует о возникновении на его поверхности пассивирующей пленки, повышающей стойкость ZrB_2 к окислению и коррозионную стойкость. Протяженность области пассивности данного композита на 100 mV меньше, чем указанная область для исходного MoSi_2 (рис. 1, кривая 2) и составляет 300 mV.

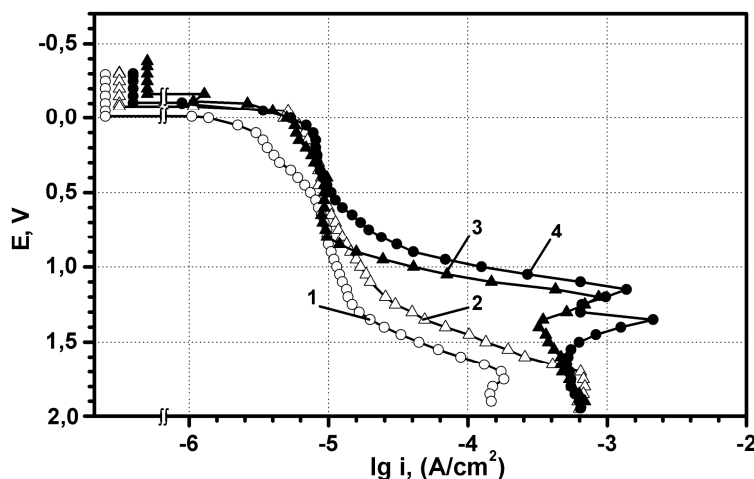


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые композиционных материалов: 1 – $\text{ZrB}_2\text{-15MoSi}_2$; 2 – $\text{ZrB}_2\text{-15SiC}$; 3 – $\text{ZrB}_2\text{-15SiC-5CrB}_2$; 4 – $\text{ZrB}_2\text{-15MoSi}_2\text{-5CrB}_2$.

Fig. 2. Anodic polarization curves of composite materials: 1 – $\text{ZrB}_2\text{-15MoSi}_2$; 2 – $\text{ZrB}_2\text{-15SiC}$; 3 – $\text{ZrB}_2\text{-15SiC-5CrB}_2$; 4 – $\text{ZrB}_2\text{-15MoSi}_2\text{-5CrB}_2$.

Как видно из хода кривых 2–4 (рис. 2), процесс анодного окисления остальных композитов также протекает с образованием вблизи их стационарных потенциалов области пассивности. При этом протяженность указанных областей одинакова, составляет 250 mV, что говорит об их достаточно высокой коррозионной стойкости.

Необходимо отметить, что введение в состав бинарных композитов 5% CrB_2 не уменьшило протяженности области пассивности и способствовало образованию более жаростойких коррозионностойких тройных композитов.

После области пассивности процесс анодного окисления $\text{ZrB}_2\text{-15MoSi}_2$ (кривая 1, рис. 2) активизируется, начиная со значения потенциала $E = 0,00 \text{ V}$. Однако скорость протекания в начале указанного процесса и значения токов, при которых в дальнейшем осуществляются реакции окисления, в данном случае наименьшее в сравнении с остальными композитами. Подобное поведение может быть следствием того, что композит $\text{ZrB}_2\text{-15MoSi}_2$, как было указано выше, состоит из эвтектики и твердых растворов MoSi_2 в ZrB_2 , в то время как остальные композиты представляют собой смесь равномерно распределенных между собой зерен исходных компонентов.

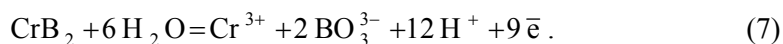
В начальной стадии активизации анодного процесса окисления $ZrB_2-15MoSi_2$ положительнее значения $E = 0,00$ до $E = 1,30$ V. Вероятнее всего осуществляется анодное растворение $MoSi_2$ с образованием анионов MoO_4^{2-} и SiO_4^{4-} по реакции (3), а затем образование оксидов Mo_5Si_3 и MoO_3 по реакции (4). Указанные оксиды тормозят процесс активного растворения изучаемого композита. Дальнейшая анодная поляризация положительнее $E = 1,30$ V до $E = 1,70$ V приводит к увеличению скорости процесса окисления за счет протекания реакции (5), в результате которой на поверхности исследуемого бинарного композита образуется плотная пленка SiO_2 , тормозящая процесс окисления $ZrB_2-15MoSi_2$. Наличие на поверхности указанной пленки после окисления было подтверждено Оже-методом. Эти результаты совпадают также с результатами [9], опубликованными для композитов системы ZrB_2-MoSi_2 .

Из анализа анодных кривых 2–4 (рис. 2) следует, что после области пассивности у композитов $ZrB_2-15SiC$, $ZrB_2-15MoSi_2-5CrB_2$ и $ZrB_2-15SiC-5CrB_2$ начинается процесс активного окисления, связанный с растворением ZrB_2 и образованием катионов Zr^{3+} , а также анионов BO_3^{3-} по реакции (1). При этом ход кривых данных композитов в этой области практически совпадает. В дальнейшем при $E = 0,00$ V происходит резкое замедление скорости анодного окисления у всех 3-х исследуемых материалов.

В случае $ZrB_2-15SiC$ (кривая 2, рис. 2) указанное замедление анодного процесса, где он протекает практически с постоянной скоростью, осуществляется в области потенциалов от $E = -0,05$ V до $E = 0,75$ V вероятнее всего за счет начавшегося окисления зерен SiC по реакции (6) с образованием на них SiO_2 , тормозящего процесс анодного растворения данного композита. Далее, при потенциалах положительнее $E = 0,75$ V вновь начинается активное окисление ZrB_2 , содержание зерен которого в композите значительно превосходит содержание SiC .

Здесь анодное окисление ZrB_2 происходит согласно реакции (2), приводящей к росту на поверхности данного материала внешнего слоя ZrO_2 , в итоге тормозящего данный процесс. Следует отметить, что ход кривой 2 (рис. 2) в области потенциалов положительнее $E = 1,70$ V полностью совпадает с ходом кривой 1 (рис. 1) в этой же области для ZrB_2 , где было Оже-методом точно установлено образование на поверхности ZrO_2 .

Замедление активного окисления в начальной стадии анодного процесса на композите $ZrB_2-15SiC-5CrB_2$ (кривая 3, рис. 2) в области потенциалов от $E = -0,15$ V до $E = 0,80$ V осуществляется также, как и для $ZrB_2-15SiC$ в той же области, за счет протекания реакции (6). Следует отметить, что в указанной области потенциалов ход кривых для данных композитов практически совпадает. Далее, при потенциалах положительнее $E = 0,80$ V, скорость процесса изучаемого тройного композита резко возрастает. Подобного ни для одного из исследуемых в данной работе двойных композитов не наблюдается, таким образом это может быть связано только с окислением CrB_2 , образующем твердый раствор с ZrB_2 . Здесь, возможно, протекает реакция:



После участка активного растворения на кривой 3 (рис. 2) при значениях потенциала положительнее $E = 1,15$ V наблюдается очень быстрое снижение скорости анодного процесса, а затем начиная от значений $E = 1,40$ V, ее незначительный рост и стабилизация, видимо за счет протекания реакции (2) с образованием ZrO_2 . Необходимо отметить совпадение хода конечной стадии анодной кривой для композита $ZrB_2-15SiC-5CrB_2$ с ходом кривой, отражающей процесс окисления ZrB_2 на этой же стадии, что подтверждает образование на поверхности данного композита ZrO_2 .

В начальной стадии анодного процесса тройного композита $ZrB_2-15MoSi_2-5CrB_2$ (кривая 4, рис. 2) после участка активного окисления (положительнее $E = -0,10$ V), так же как и у остальных композитов, происходит значительное снижение скорости анодных реакций. Подобное явление, вероятнее всего, осуществляется за счет протекания реакции (4), по которой на поверхности исследуемого композита могут образовываться Mo_5Si_3 , MoO_3 и Si , замедляющие процесс окисления.

Далее, при потенциалах положительнее $E = 0,70$ V, также, как и в случае композита $ZrB_2-15SiC-5CrB_2$ (кривая 3, рис. 2), скорость процесса окисления значительно увеличивается вплоть до $E = 1,30$ V за счет протекания реакции (7). При более положительных потенциалах до $E = 1,70$ V происходит снижение скорости анодного процесса, а затем ход кривой 4 (рис. 2)

полностью совпадает с ходом кривых 2 и 3 (рис. 2) и кривой 1 (рис. 1) для ZrB_2 , что свидетельствует об образовании ZrO_2 по реакции (2).

ВЫВОДЫ

Установлено, что $ZrB_2-15MoSi_2$ и $ZrB_2-15SiC$ имеют однородную структуру с четко выраженной матричной фазой ZrB_2 , в которой равномерно распределены как $MoSi_2$, в виде эвтектики и ряда твердых растворов $MoSi_2$ в ZrB_2 , так и зерна SiC . Анализ хода анодных поляризационных кривых показал, что спекание ZrB_2 с 15% $MoSi_2$ приводит к получению материала весьма стойкого к процессу электролитического окисления за счет образования в области потенциалов вблизи стационарного ($E_{ст}$) пассивирующей области протяженностью от 250 до 300 mV. В работе установлено, что добавка к дибориду циркония 15% SiC приводит также к появлению при анодном процессе окисления подобной области. Показано, что введение в полученные бинарные композиты активатора спекания CrB_2 в количестве 5% не снижает их стойкости к процессу электролитического окисления.

Установлено, что лимитирующей стадией коррозионных процессов всех исследуемых бинарных и тройных композитов является образование пассивирующих областей вблизи стационарных потенциалов. В этих областях скорость анодного процесса практически равна нулю, что свидетельствует о высокой коррозионной стойкости всех исследуемых материалов в 3%-ном растворе $NaCl$, имитирующем природные агрессивные среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шеин А.В., Паврозник В.С., Рокитянская И.Л. Силициды переходных металлов – перспективные коррозионностойкие электродные материалы // 18 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Москва. – 23-28 сентября 2007. Тезисы докладов. Т. 2. Химия металлов, наноструктуры и нанотехнологии. – М.: Граница. – 2007. – С. 616.
2. Monticelli Cecilia, Bellosi Alida and Dal Colle Maurizio. Electrochemical Behavior of ZrB_2 in Aqueous Solutions // Journal of The Electrochemical Society. – 2004. – **151**. 6 – P. 331–339.
3. Monteverde F., Bellosi A., Guicciardi S. Processing and properties of zirconium diboride based composite // Journal of The Electrochemical Society. – 2002. – **22**. 3. – P. 279–288.
4. SiC Schottky- barrier diodes formed with $TiB_{(x)}$ and $ZrB_{(x)}$ amorphous layers / N.S. Boltovets, V.N. Ivanov, R.V. Konakova and all. // Semicond. Phys., Quantum Electron and Optoelectron. – 2004. – 7. 1. – P. 60–62.
5. Высокотемпературное окисление композиционных керамических материалов систем $AlN-ZrB_2$ и $AlN-SiC-ZrB_2$ / В.А. Лавренко, А.Д. Панасюк, О.Н. Григорьев, И.А. Подчерняева, А.В. Коротеев // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. – 6. – С.2–6.
6. Коррозионное поведение керамик и электроискровых покрытий на основе диборида циркония в 3 %-ном растворе $NaCl$ / В.А. Лавренко, В.Н. Талаш, И.А. Подчерняева, А.Д. Панасюк, В.М. Панашенко, Д.В. Юречко // Порошковая металлургия. – 2007. – №1/2. – С. 54–57.
7. Анодное окисление тонких пленок ZrB_2 в 3 % растворе $NaCl$ / В.Н. Талаш, А.С. Драненко, В.А. Лавренко, В.А. Швець // Мат. 3 Междунар. конф. “Материаловедение тугоплавких соединений” – Киев. – 23-25 мая 2012. – С. 224.
8. Физико-химические свойства композитов $SiC-ZrB_2$ и $SiC-ZrB_2-ZrSi_2$ при высокотемпературном и электрохимическом окислении / В.А. Швець, В.А. Лавренко, В.Н. Талаш, Ю.Б. Руденко // Мат. Междунар. конф. Материаловедение тугоплавких соединений: достижения и проблемы. – К. – ИПМ. – 18-20 мая 2010. – С. 23.
9. Електрохімічне окиснення в 3 %-ному водному розчині $NaCl$ керамічних матеріалів системи ZrB_2-MoSi_2 / В.О. Лавренко, В.А. Швець, В.М. Талаш, В.А. Котенко, Т.В. Хомко // Порошковая металлургия. – 2011. – № 11/12. – С. 90–95.
10. Seiti D., Silvestroni L. Spark plasma sintering of Zr- and Hf-borides with decreasing amount of $MoSi_2$ as sintering aid // Europe Ceramic Society. – 2008. – **28**. – P. 1287–1296.
11. Watts Jeremy, Hilmas Gregory, Fahrenholtz William. Characterization of ZrB_2-SiC composites with varying SiC particle sizes // Missouri University of Science and Tecnology. – 2011. – P. 203.