

Федеральное государственное автономное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Воротыло Степан

СОЗДАНИЕ ЖАРОСТОЙКИХ КЕРАМИКО-МАТРИЧНЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ В
КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ Ta-Si-C, Mo-Hf-Si-B, Zr-Ta-Si-B

Специальность 05.16.06

Порошковая металлургия и композиционные материалы

Автореферат диссертации

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

Доктор технических наук, профессор

Е. А. Левашов

Москва, 2020

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Расширение температурного интервала эксплуатации ответственных узлов энергонагруженных машин требует разработки новых материалов и покрытий, обеспечивающих оптимальное сочетание механических, теплофизических и химических свойств. Такие материалы должны обладать высокой твердостью, трещиностойкостью, теплопроводностью, низким коэффициентом трения, повышенной стойкостью к окислению и коррозии в широком интервале температур, иметь фазовую стабильность и сопротивление ползучести при повышенных температурах.

В ведущих странах мира ведется активная разработка перспективных конструкционных сверхвысокотемпературных композиционных материалов (СВТКМ) на основе боридов, карбидов и силицидов переходных металлов (Mo, Ta, Zr, Hf) IV-VI групп Периодической системы элементов. Для повышения эксплуатационных свойств материалов важной задачей является оптимизация их состава и структуры. Из литературы известна высокая эффективность кремнийсодержащих легирующих добавок $TaSi_2$, Ta_5Si_3 , Si_3N_4 , SiC в количестве до 30 об.% к керамикам на основе ZrB_2 и HfB_2 . Помимо роста жаростойкости (стойкости к высокотемпературному окислению) кремний-содержащие фазы интенсифицируют спекание тугоплавких боридов, повышают их прочность за счет уменьшения остаточной пористости и модифицирования зеренной структуры.

В последние годы предложены новые подходы для комплексного повышения эксплуатационных свойств СВТКМ с помощью армирования керамики на основе тугоплавких карбидов, боридов и нитридов переходных металлов дискретными углеродными волокнами ($C_{\text{волокно}}$), нановолокнами карбида кремния ($SiC_{\text{нв}}$), а также формирования иерархических и градиентных структур, в том числе твердых растворов с концентрационными градиентами внутри отдельных зерен. Однако применение подобных материалов сдерживается недостатками известных способов порошковой металлургии: требованием высокой химической чистоты исходных порошков; трудностью получения беспористых изделий; длительностью технологического цикла и большими энергозатратами. Кроме того, ряд проблем технического характера (в первую очередь агрегация малых добавок) возникает при армировании композиционной керамики нановолокнами.

Одним из эффективных методов получения СВТКМ является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), с помощью которого синтезирован широкий класс конструкционных и функциональных материалов на основе боридов и силицидов тантала, циркония, титана, молибдена. В частности, метод СВС позволяет получать армированные композиционные материалы *in situ*, когда матрица и нановолокна синтезируются одновременно в волне горения. Также отмечается повышенная спекаемость порошков, полученных методом СВС.

Термодинамический анализ показал, что в кремний-содержащих системах Ta-Si-C, Mo-Hf-Si-B, Zr-Ta-Si-B возможно протекание вторичных химических превращений в зонах догорания и структурообразования, которые могут позволить сформировать иерархически-структурированные высокотемпературные керамические композиты с повышенными эксплуатационными характеристиками. Поэтому исследования закономерностей протекания процесса СВС, а также анализ влияния структурной иерархии на физико-механические и эксплуатационные свойства продуктов синтеза являются актуальными.

Актуальность диссертационной работы подтверждается выполнением ее в соответствии с тематическими планами университета по следующим проектам:

- Проект Российского научного фонда № 14-19-00273 «Твердые температурно-адаптирующиеся самосмазывающиеся нанокomпозиционные покрытия»;
- Проект Российского научного фонда № 19-19-00117 «Перспективные функциональные композиционные материалы и покрытия для высокотемпературных областей применения»;
- Проект № 11.1207.2017/ПЧ «Разработка технологии получения жаростойкой боридно-силицидной керамики для теплонагруженных узлов ракетно-космической техники» в рамках государственного задания Минобрнауки России в сфере науки;
- Проект № 0718-2020-0014 «Разработка иерархически структурированных дискретно-армированных и дисперсно-упрочненных термостабильных материалов для теплонагруженных узлов перспективной ракетно-космической техники», выполняемых коллективами научных лабораторий образовательных организаций высшего образования в рамках государственного задания Минобрнауки России в сфере науки по созданию лаборатории «*In situ* диагностики структурных превращений»;
- Грант К2-2018-013 «Получение новых металлических и керамико-металлических композитов с использованием перспективных методов консолидации материалов и исследование механизмов формирования их структуры» в рамках программы повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров «5-100».

Целью работы является разработка способов получения новых дискретно-армированных и иерархически-структурированных керамико-матричных композиционных материалов в системах TaSi₂-SiC, ZrB₂-TaB₂-TaSi₂, MoSi₂-HfB₂-MoB.

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи:**

- 1) Исследование влияния режимов смешивания и механического активирования (МА) на микроструктуру, фазовый состав, макрокинетические параметры горения реакционных смесей Si-C-Ta, Si-C-Ta-(C₂F₄), Ta-Zr-Si-B, Mo-Hf-Si-B, а также на структуру и фазовый состав продуктов горения;
- 2) Исследование стадийности фазовых и структурных превращений в волне горения реакционных смесей в системах Si-C-Ta, Si-C-Ta-(C₂F₄), Ta-Zr-Si-B, Mo-Hf-Si-B;
- 3) Отработка режимов размола продуктов горения для получения гетерофазных порошков с заданным гранулометрическим составом;
- 4) Получение методами горячего прессования и силового СВС-компактирования дискретно-армированных и иерархически-структурированных керамико-матричных композиционных материалов TaSi₂-SiC, ZrB₂-TaB₂-TaSi₂, MoSi₂-HfB₂-MoB. Установление взаимосвязей между составом, структурой и свойствами.
- 5) Получение и апробация экспериментальных образцов мишеней-катодов в системе Ta-Si-C, а также покрытий, полученных магнетронным распылением данных мишеней.

Научная новизна

- 1) Установлено, что формирование иерархически-структурированной керамики TaSi₂-SiC происходит в волне горения смеси Ta-Si-C в результате протекания химической реакции кремния с карбидом тантала в зоне догорания при температуре ниже 1405 °С, что ведет к появлению вторичных наноразмерных выделений TaSi₂ и SiC вокруг первичных субмикронных зерен этих фаз;
- 2) Добавки тантала катализируют процесс in-situ формирования нановолокон карбида кремния SiC_{нв} в волне горения смесей Si-C-Ta-C₂F₄-(C_{волокон}). Найдены оптимальные значения температуры горения, диаметра брикетов реакционных смесей и концентрации углеродных волокон, обеспечивающие наибольшее содержание нановолокон в продуктах горения;
- 3) Установлено, что наличие кремниевого расплава в волне горения смесей Mo-Hf-Si-B играет ведущую роль в формировании прослоек игольчатых субмикронных выделений HfB₂ по границам первичных микронных зерен MoSi₂ и MoB;

4) На примере системы Mo-Hf-Si-B показано, что механическое активирование реакционных смесей способствует получению продуктов синтеза с характерной иерархической структурой, а именно приводит к уменьшению размера вторичных выделений HfB_2 и увеличению толщины прослоек данных выделений;

5) Предложен механизм самоорганизации многослойных оксидных пленок с нановыделениями силиката гафния при окислении иерархически-структурированной керамики $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2\text{-MoB}$, а также показана роль данного механизма в повышении стойкости керамики к окислению в условиях газодинамических испытаний;

6) В системе Ta-Zr-Si-B показана роль кремниевого расплава в формировании метастабильной структуры продуктов горения с ярко выраженными концентрационными градиентами внутри отдельных боридных зерен;

7) Установлен эффект двухкратного снижения коэффициента трения и величины приведенного износа наноструктурных покрытий Ta-Si-C-N с ростом температуры до $800\text{ }^\circ\text{C}$ в результате образования в продуктах износа трубчатых наноструктур силиката тантала TaSi_xO_y и изменения механизма трения со скольжения на качение.

Практическая значимость

1. Установлены оптимальные технологические режимы получения новых керамических материалов $\text{TaSi}_2\text{-SiC}$ (относительная плотность $\rho = 97\%$, твердость $\text{HV}_{10} = 19,1$ ГПа, трещиностойкость $\text{K}_{1\text{C}} = 6,7$ МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$), $\text{TaSi}_2\text{-SiC-SiC}_{\text{нановолокна}}$ ($\rho = 98\%$, $\text{HV}_{10} = 19$ ГПа, $\text{K}_{1\text{C}} = 7,8$ МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$), $\text{TaSi}_2\text{-SiC-C}_{\text{волокна}}\text{-SiC}_{\text{нановолокна}}$ ($\rho = 98\%$, $\text{HV}_{10} = 19$ ГПа, $\text{K}_{1\text{C}} = 12,5$ МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$), $\text{ZrB}_2\text{-TaB}_2\text{-TaSi}_2$ ($\rho = 98\%$, $\text{HV}_{10} = 19,2$ ГПа, $\text{K}_{1\text{C}} = 3,5$ МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$), $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2\text{-MoB}$ ($\rho = 99,6\%$, $\text{HV}_{10} = 19,5$ ГПа, $\text{K}_{1\text{C}} = 7,16$ МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$), а также режимы осаждения трибологических наноструктурных покрытий Ta-Si-C-N с твердостью 26 ГПа, модулем упругости 270 ГПа, коэффициентом трения 0,2 при нагрузке 1 Н, линейной скорости скольжения 10 см/с в паре с контр телом из Al_2O_3 при $800\text{ }^\circ\text{C}$.

2. В депозитарии НИТУ «МИСиС» зарегистрированы ноу-хау № 09-164-2019 «Состав и способ получения керамики на боридной, карбидной и силицидной основе, стойкой к динамическому воздействию высокотемпературного газового потока» и № 08-164-2018 «Способ получения керамических материалов, стойких к воздействию высокоэнтальпийных газовых потоков».

3. Во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» зарегистрированы технологические условия ТУ 24.45.30-039-11301236-2019 «Дисковые керамические мишени-катоды на основе

силицида тантала и карбида кремния для ионно-плазменного осаждения многокомпонентных высокотемпературных триботехнических покрытий» и разработана технологическая инструкция ТИ 47-11301236-2019 на производство дисковых керамических мишеней-катодов на основе силицида тантала и карбида кремния для ионно-плазменного осаждения многокомпонентных высокотемпературных покрытий.

Теоретическую значимость имеет выявленная тенденция к формированию иерархических микроструктур (в том числе метастабильных) в волнах горения реакционных смесей, состоящих из одного или двух переходных металлов IV-VI групп, кремния и неметаллического реагента (углерод, бор).

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов диссертационной работы подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, значительным количеством экспериментальных данных и применением статических методов обработки результатов, сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов.

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: 14 Международный симпозиум «Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business, and Innovations» (Россия, Санкт-Петербург, 14–18 мая 2018); Международной конференции «Синтез и консолидация порошковых материалов» (SCPM-2018, Россия, Черноголовка, 23-26 октября 2018); Международная конференция «СВС-50», приуроченная к 50-летию юбилею научного открытия «Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций» (Россия, Черноголовка, 20 – 21 ноября 2017); VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (ФНМ2018, Россия, Суздаль, 1-5 октября 2018); Международная конференция «Современные материалы и передовые производственные технологии» (СМПТТ-2019, Россия, Санкт-Петербург, 25-28 июня 2019), XV Международный симпозиум по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу (СВС-2019, Россия, Москва, 16-20 сентября 2019).

Основные положения, выносимые на защиту

1. Технологические режимы механического активирования (МА) реакционных смесей, а также условия синтеза гетерофазных порошковых материалов на основе $TaSi_2-SiC$, $TaSi_2-SiC-SiC_{нв}$, $TaSi_2-SiC-SiC_{нв}-C_{волокна}$, $MoSi_2-HfB_2-MoB$, $ZrB_2-TaB_2-TaSi_2$.
2. Реакционные механизмы, ответственные за формирование в волне горения иерархически-структурированных керамических материалов в кремнийсодержащих системах $Ta-Si-C$, $Mo-Hf-Si-B$, $Zr-Ta-Si-B$.
3. Результаты комплексных исследований структуры, механических, трибологических и эксплуатационных свойств перспективных составов СВТКМ, полученных горячим прессованием и силовым СВС- компактированием, а также результаты исследования осажденных наноструктурных покрытий в системе $Ta-Si-C-N$, полученных магнетронным распылением катодов-мишеней.

Публикации

По материалам диссертации имеется 25 публикаций, в том числе 13 статей в журналах из перечня ВАК и входящих в базы данных Scopus, Web of Science, 11 тезисов докладов в сборниках трудов международных конференций, 2 “Ноу-хау” зарегистрировано в депозитарии НИТУ «МИСиС».

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, общих выводов, списка использованных источников и 4 приложений. Диссертация изложена на 270 страницах, содержит 27 таблиц, 68 рисунков. Список использованной литературы содержит 435 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описана актуальность проблемы, сформулированы основные задачи, обоснована ее научная новизна и практическая значимость.

В первой главе проведен анализ научно-технической литературы, в котором рассмотрены возможные тугоплавкие соединения, выступающие в качестве основы СВТКМ, такие как бориды и силициды переходных металлов, а также карбид кремния. Проведен обзор методов получения порошков боридов и силицидных переходных металлов, а также карбида кремния. Показано, что наиболее производительным методом получения композиционных керамических порошков является метод СВС, в том числе при использовании энергетических добавок и механического активирования смесей.

Рассмотрено влияние легирующих добавок силицидов переходных металлов на спекаемость и свойства СВТКМ. Показано благоприятное влияние легирования на окислительную стойкость керамики за счет формирования боросиликатной окалины.

По результатам литературного обзора сделан вывод о том, что достичь увеличения механических и эксплуатационных свойств СВТКМ можно за счет формирования в процессе синтеза керамики иерархических структур, в том числе метастабильных. Метод СВС представляет широкие возможности для получения структур такого рода в силу высоких темпов нагрева и охлаждения, а также локализации процессов вторичного фазообразования за фронтом горения.

Во второй главе дано описание используемых в работе материалов, методик исследования и оборудования.

В качестве исходных материалов использовались промышленно выпускаемые в Российской Федерации порошки кремния КЭФ-4,5 (ГОСТ 19658, пластины размолотые в ШВМ), тантала ТаПМ (ТУ 647РК30054230-436-2000), циркония ПЦрК-1 (ТУ 48-4-234-84), гафния ГФМ-2 (ТУ 48-4-176-85 (97)), молибдена ПМ-99,95 (ТУ 48-19-69-80), бора Б-99А (ТУ 1-92-154-90), углерода П804 (ТУ 38-1154-88), политетрафторэтилена (тефлона марки ТОМФЛОН). В керамиках в системе Si-C-Ta в качестве дополнительной дискретной упрочняющей фазы (0-30 об.%) использовали рубленое углеродное волокно марки УК ТУ 1916-214-51385208-2002 (длина 1-2 мм, диаметр 7 мкм, удельный модуль упругости $8 \cdot 10^6$ м, удельная прочность при растяжении - $20 \cdot 10^4$ м).

Реакционные смеси готовили двумя способами: смешиванием в шаровой вращающейся мельнице марки «WiseMix SBML» и в планетарной центробежной мельнице

марки «Активатор-2S». В обоих случаях использовали стальные барабаны и размольные тела (шары).

Количество теплоты, выделяющееся при сгорании смесей, определяли с помощью быстродействующего калориметра сжигания марки БКС-2к. Расчет адиабатической температуры горения (T_{ad}), а также равновесного состава продуктов горения проводился с использованием программного комплекса "Thermo".

Макрокинетические параметры горения (температура, скорость, вид температурной кривой фронта горения) изучали в лабораторном СВС-реакторе на прессовках из реакционных смесей высотой 16-20 мм и диаметром 10 мм, с относительной плотностью 55÷60 %. Для закалки фронтов горения использовали массивный медный блок с отверстием в форме призмы, в основании которой лежит равнобедренный треугольник. Для определения стадийности фазовых превращений в волне горения использовался метод динамического рентгенофазового анализа на дифрактометре рентгеновского излучения, в котором источником рентгеновских лучей служила стандартная рентгеновская трубка типа БСВ мощностью 2,5 кВт с высоковольтным источником питания ВИП-50-60.

В работе использовали два варианта осуществления СВС: синтез в песчаной пресс-форме и синтез в бомбе постоянного давления. Продукты горения подвергали размолу в ШВМ для получения микронных порошков. Гранулометрический состав полученных керамических порошков исследовался на лазерном гранулометре ANALYSETTE 22 MicroTecplus (Fritsch). Компактные материалы получали на установке горячего прессования DSP-515 SA (Dr. Fritsch Sondermaschinen GmbH, Германия) в графитовых пресс-формах диаметром 15-120 мм.

Микроструктуру исходных реакционных смесей, морфологию и состав структурных составляющих продуктов горения, а также микроструктуру и элементный состав характерных участков остановленного фронта горения и спеченных керамик изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) «Hitachi S-3400N», оснащенный рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) осуществлялась на многоцелевом аналитическом электронном микроскопе Jeol JEM 2100 (Jeol, Япония).

Твердость синтезированных образцов измеряли по методу Виккерса (ГОСТ 2999–75) с помощью цифрового твердомера STRUERS DURASCAN-70. Трещиностойкость (K_{1C}) оценивали по соотношению между размерами оставленного индентором отпечатка и трещин, формировавшихся рядом с отпечатком. Микротвердость, модуль Юнга и коэффициент упругого восстановления спеченных керамик измеряли методом матричного

измерительного индентирования на установке MVI Tv/09 Nano Hardness Tester (CSM Instruments).

Эксперименты по дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии, а также по определению теплоемкости материалов проводили на установке DSC 404 C Pegasus ("NETZSCH", Германия).

Съемку рентгеновских спектров выполняли на автоматизированном дифрактометре ДРОН-4.0-07 с излучением Cu-K α . Плотность измеряли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 20018-74 на аналитических весах марки AND1 GR-202 (Япония).

Эксперименты по статическому окислению на воздухе проводили при температуре 1200 °C в муфельной электропечи «SNOL 2.3 1.8/10» (АВ «UMEG-GROUP», Литва) и при температуре 1650 °C в печи «LHT 04/17 SW» (Nabertherm, Германия). Газодинамические испытания (ГДИ) компактных керамических материалов на окислительную стойкость при высоких температурах в потоке высокоэнтальпийного газа проводили на лабораторном плазматроне марки УПИМ-200.

Испытания по определению прочности при трехточечном изгибе образцов керамик проводились в соответствии с ГОСТ 20019-74 (ISO 3327:2009) на универсальной испытательной машине LF-100, Walter+bai ag (Швейцария).

Методом магнетронного распыления композиционных катодов-мишеней составов 90%TaSi₂+10%SiC, 70%TaSi₂+30%SiC получены наноструктурные покрытия Ta-Si-C-N на подложках из монокристаллического кремния (100), Al₂O₃ и никелевого сплава ХН65ВМТЮ. Химический состав и профиль распределения элементов по глубине покрытий определяли методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) на установке PROFILER-2 (Horiba Jobin Yvon). Химический состав поверхностного слоя покрытия исследовали методом ИК-спектроскопии на установке Vertex 70v (Bruker). Коэффициент трения скольжения и приведенный износ покрытий измерялись с помощью высокотемпературной машины трения (CSM Instruments). Для измерения профиля дорожек износа после испытаний использовался оптический профилометр Wyko-NT110 (Veeco)

В третьей главе представлены результаты исследования процесса горения и механизмов структурообразования продуктов горения с смесях Si-C-Ta, а также Si-C-Ta-C₂F₄-(С_{волокна}), содержащих углеродные волокна С_{волокна} и добавки тефлона С₂F₄. Исследованы макрокинетические параметры горения МА смесей (Ta + 2Si) + X(Si+C), где X = 0, 30, 50, 70 вес.%. Рост начальной температуры T₀ от 25 до 435 °C оказывает слабое влияние на температуру горения (T_г~1680 °C), но существенно увеличивает скорость

горения (U_T) с 0,6 до 1,5 см/сек для состава 70%TaSi₂-30%SiC. Эффективная энергия активации процесса горения смесей Ta-Si-C снижается с ростом доли (Si+C) в шихте от 440 кДж/моль (смесь из расчета образования 70%TaSi₂-30%SiC) до 240 кДж/моль (из расчета 30%TaSi₂-70%SiC).

В волне горения смесей Ta-Si-C установлена следующая последовательность химических превращений: Ta+Si+C → Ta+Si_{расплав}+C+TaC+SiC → Ta+SiC+TaC+Ta₅Si₂+TaSi₂ → TaSi₂+SiC. Образование TaSi₂ и SiC происходит в несколько стадий: в зоне горения из расплава на основе кремния кристаллизуются первичные кристаллы TaSi₂ и SiC размером до 4 мкм (Рисунок 1 а), вокруг которых в зонах догорания и вторичного структурообразования образуются зерна этих же фаз размером 20-100 нм (Рисунок 1 б, в).

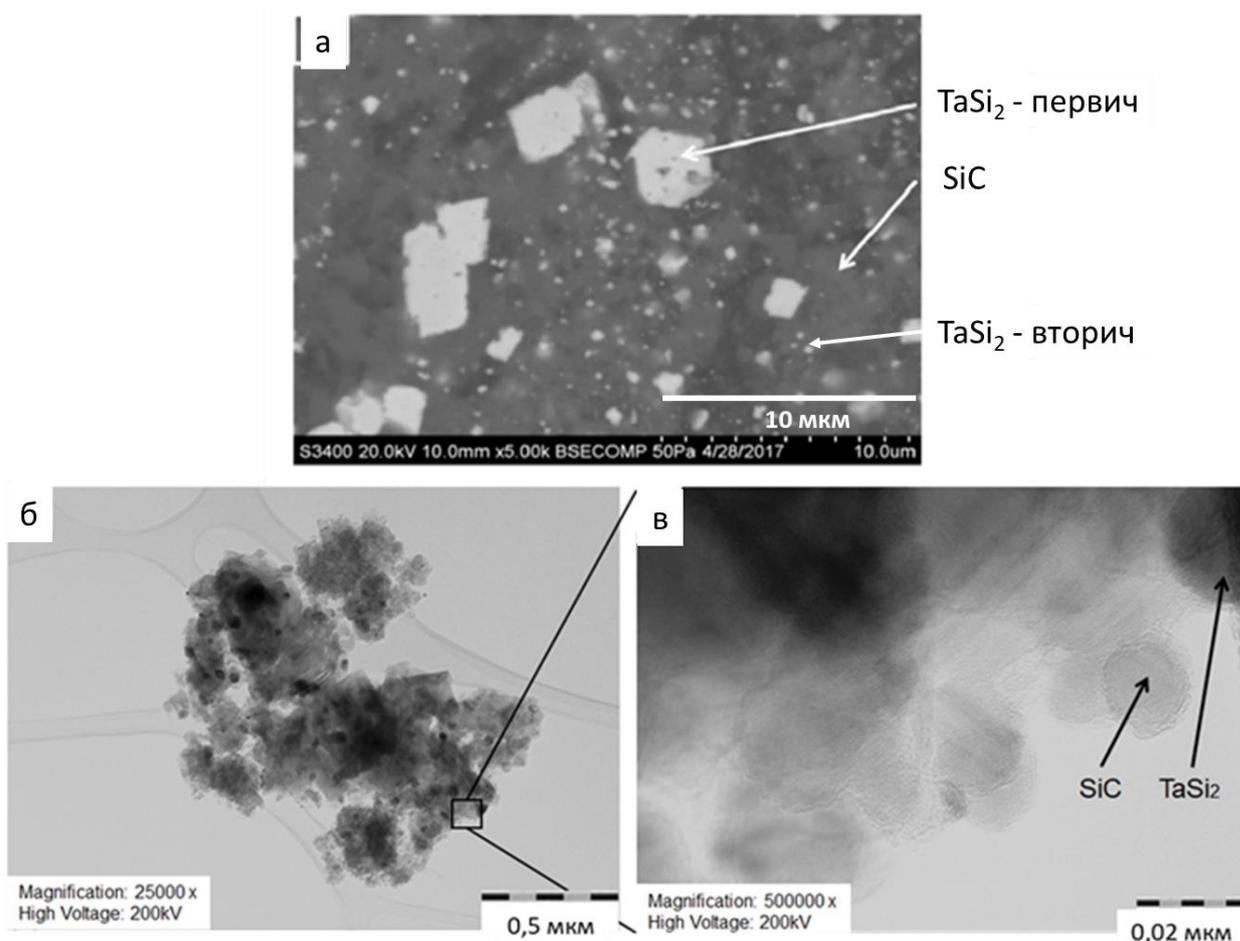


Рисунок 1 - Микроструктуры продуктов горения состава 70%TaSi₂-30%SiC полученные с помощью СЭМ (а), ПЭМ (б, в)

Впервые показана возможность синтеза в режиме горения композитов, дискретно-армированных углеродными волокнами и *in situ* нановолокнами SiC_{НВ} (Рисунок 2 а, б).

Отмечена важная роль добавок тантала, как катализатора роста *in situ* нановолокон по механизму пар-жидкость-кристалл, что подтверждается формированием наночастиц $TaSi_2$ на вершине карбидокремниевых нановолокон (Рисунок 2 в). Нановолокна $SiC_{нв}$ имеют длину 15-20 мкм, диаметр 15-40 нм (Рисунок 2 б). Исследование индивидуальных $SiC_{нв}$ методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) показало отсутствие кристаллических дефектов на границе раздела между наночастицей $TaSi_2$ и $SiC_{нв}$ (~6% мисфит кристаллических решёток, Рисунок 2 в, г).

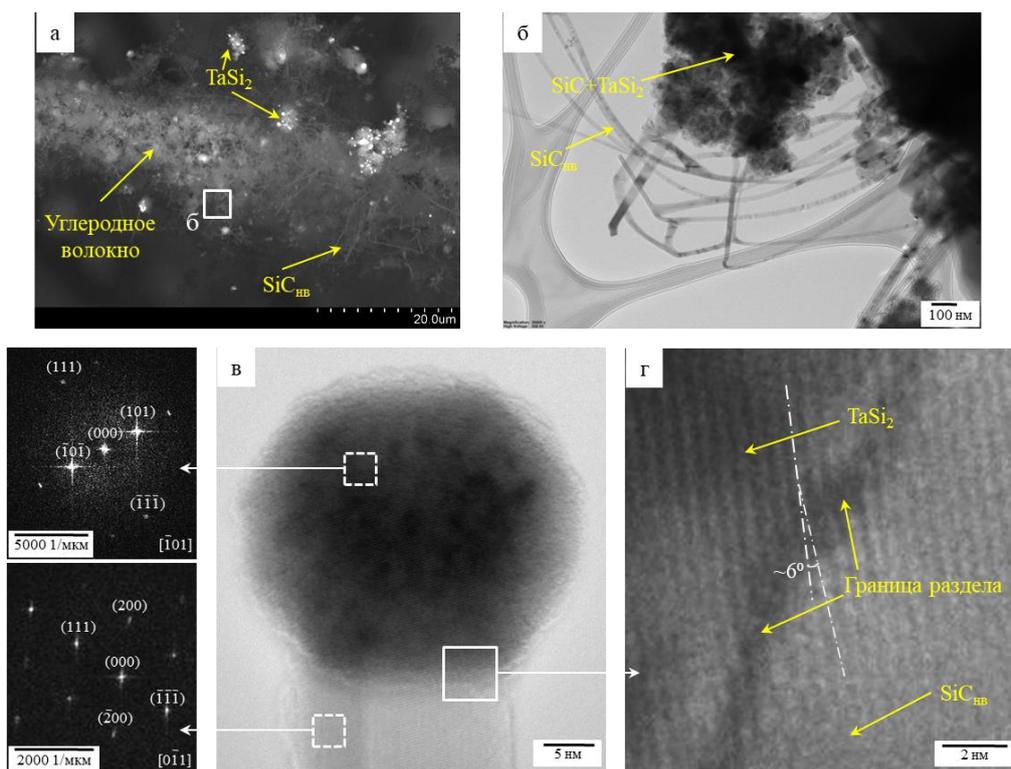


Рисунок 2 – СЭМ изображение продуктов горения смеси $Si-C-Ta-C_2F_4-(C_{\text{волокна}})$ (а); ПЭМ изображение $SiC_{нв}$ и частиц на поверхности углеродных волокон (б); ПЭМ изображение и спектры дифракции электронов с нанокластера $TaSi_2$ на вершине индивидуального нановолокна $SiC_{нв}$ (в); ПЭМ ВР изображение границы раздела между наночастицей $TaSi_2$ и нановолокном $SiC_{нв}$ (г)

Оптимальная температура горения для роста нановолокон $SiC_{нв}$ составила $1400\text{ }^{\circ}C$ при соотношении $C_2F_4:C = 2$ (Рисунок 3). На Рисунок 3 (а) показано влияние температуры горения ($T_{г}$) и содержания углеродных волокон в исходной смеси на формирование и рост $SiC_{нв}$. Зелеными треугольниками обозначены условия, благоприятные для образования $SiC_{нв}$, а красные треугольники соответствуют «перегретым» образцам с относительно крупнозернистой структурой продуктов горения. Синими треугольниками отмечены «недогретые» образцы, где нановолокна не успели образоваться.

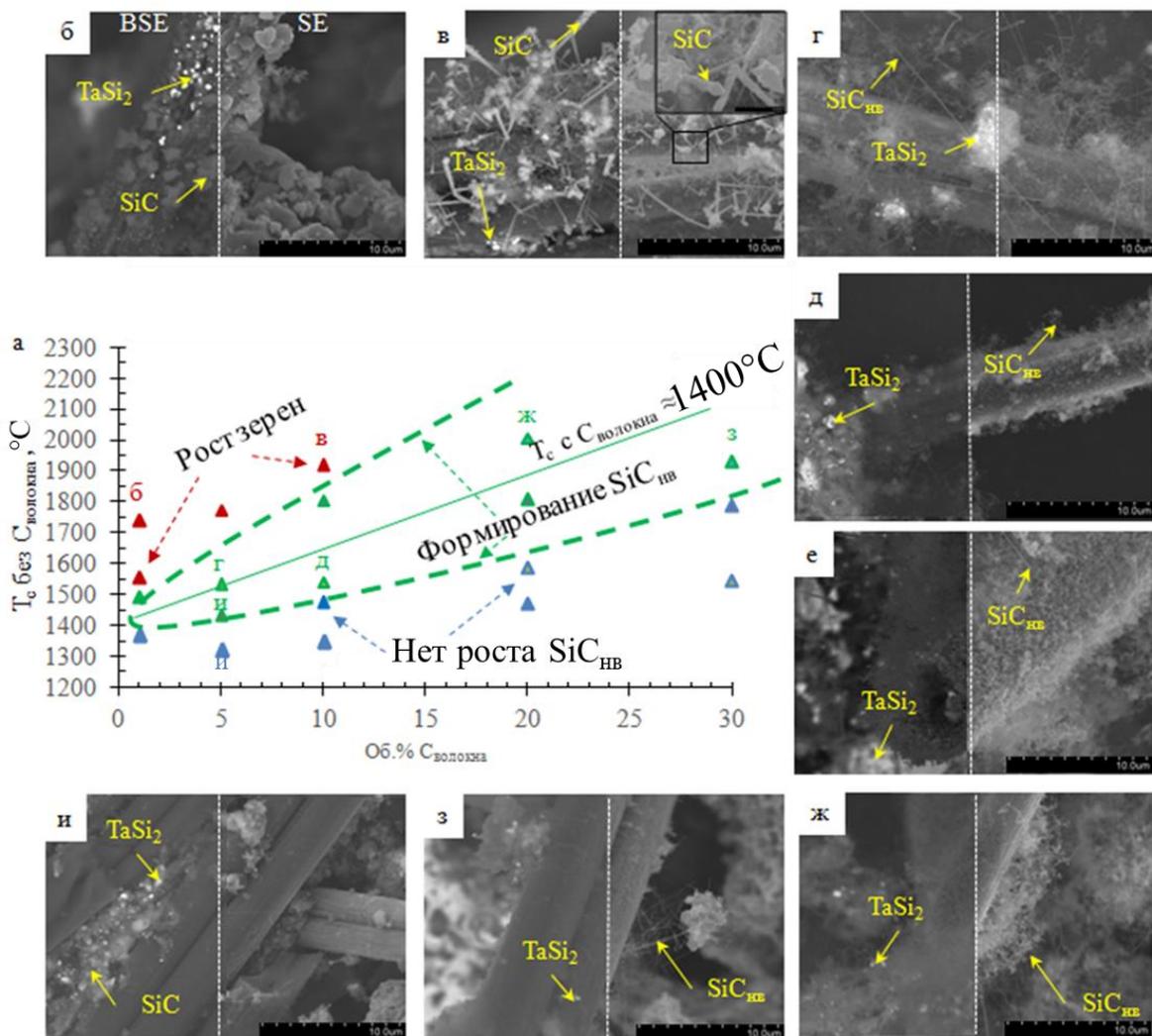


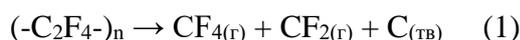
Рисунок 3 - Условия формирования и роста *in situ* нановолокон $SiC_{НВ}$ в волне горения смесей Si-C-Ta-C₂F₄-C_{волокна} (а); керамические слои на поверхности C_{волокна} в перегретых образцах (б,в); рост нановолокон $SiC_{НВ}$ на поверхности C_{волокна} при разных условиях (г-з); чистая поверхность C_{волокна} в перегретых образцах (и)

На Рисунок 3 (б-и) приведены изображения углеродных волокон в продуктах горения, соответствующие треугольникам на рисунке 3 (а), снятые в обратно рассеянных электронах (левая часть от пунктирной линии) и во вторичных электронах (правая часть). Если T_r не превышает верхнюю границу интервала роста (пунктирная зеленая линия на Рисунок 3 а), то зерна $TaSi_2$ и SiC имеют размер менее 200 нм (Рисунок 3 г-и). Если T_r значительно превышает верхнюю границу интервала роста (более 1600 °C), то на поверхности углеродных волокон и в керамической матрице образуется зерна SiC и $TaSi_2$ размером 2-4 мкм. Наиболее длинные волокна $SiC_{НВ}$ ($d=15-30$ нм, $L = 15-20$ мкм) образуются в случае, когда T_r близка к 1400 °C (Рисунок 3 г). Если T_r превышает оптимальный интервал

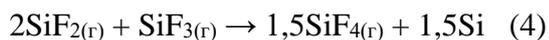
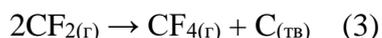
роста (Рисунок 3 а), то вместо монокристаллических $\text{SiC}_{\text{нв}}$ в волне горения образуются поликристаллические стержни, состоящие из ограненных зерен карбида кремния (Рисунок 3 в).

Предложена следующая последовательность химических превращений в волне горения, ответственных за формирование из газовой фазы карбида кремния:

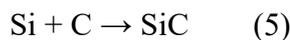
В зоне прогрева происходит плавление и разложение тефлона $(-\text{C}_2\text{F}_4-)_n$ с образованием газообразных димеров C_xF_y , а также углерода (сажи) (Реакции 1). Реагируя с кремнием, димеры C_xF_y образуют газообразные фториды кремния Si_xF_y , а также углерод (сажу) и карбид кремния (Реакция 2)



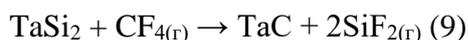
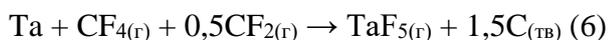
В зоне горения молекулы $\text{CF}_{2(\text{r})}$, $\text{SiF}_{2(\text{r})}$ и $\text{SiF}_{3(\text{r})}$ вступают в рекомбинационные реакции на поверхности углеродных волокон (Реакции 3 и 4):



Частицы SiC на поверхности углерода образуются по реакции 5:

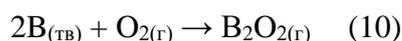


Установлено, что тантал оказывает каталитическое влияние на процесс роста нановолокон $\text{SiC}_{\text{нв}}$. Тантал взаимодействует с кремнием с формированием эвтектики $\text{TaSi}_2\text{-Si}$, способствуя росту нановолокон по механизму пар-жидкость-кристалл (ПЖК). Кроме того, тантал взаимодействует с газообразными фторидами (Реакции 6, 7) с формированием TaF_5 , который по реакции 8 образует TaSi_2 . Взаимодействие TaSi_2 с CF_4 приводит к образованию $\text{SiF}_{2(\text{r})}$ (Реакция 9), который в свою очередь может участвовать в газотранспортном переносе кремния по Реакции (4).



В четвертой главе приведены результаты исследований особенностей горения смесей в системе Mo-Hf-Si-B . Показано, что при нагреве смесей Mo-Si-B и Mo-Hf-Si-B выше 140°C происходит саморазогрев в результате окисления молибдена. В смесях Mo-Si-B температура и скорость горения остаются неизменными в интервале $T_0=130\text{-}530^\circ\text{C}$. Методом ОФГ и динамического РФА изучена стадийность фазо- и структурообразования в

волне горения смесей Mo–Hf–Si–B. Образование первичных кристаллов боридов гафния и молибдена начинается в зоне прогрева по реакциям (10) – (13):



Окисление бора адсорбированным кислородом приводит к образованию летучего соединения B_2O_2 , который хемосорбируется на поверхности молибдена и гафния с образованием боридов. В случае MoB также осуществляется газофазный перенос летучего субоксида MoO_3 к поверхности бора с образованием борида молибдена.

В зоне горения образуется кремниевый расплав, в котором растворяется бор, молибден и гафний по механизму реакционной диффузии с последующей кристаллизацией из расплава боридов и силицидов молибдена и гафния. В зоне догорания и вторичного структурообразования формируются зерна MoSi_2 размером до 15 мкм, окруженные прослойками, состоящими из округлых зерен MoB размером 2-4 мкм и игольчатых зерен HfB_2 (длина 0,2 – 1,5 мкм, Рисунок 4). Таким образом, в волне горения образуется двухуровневая структура керамики.

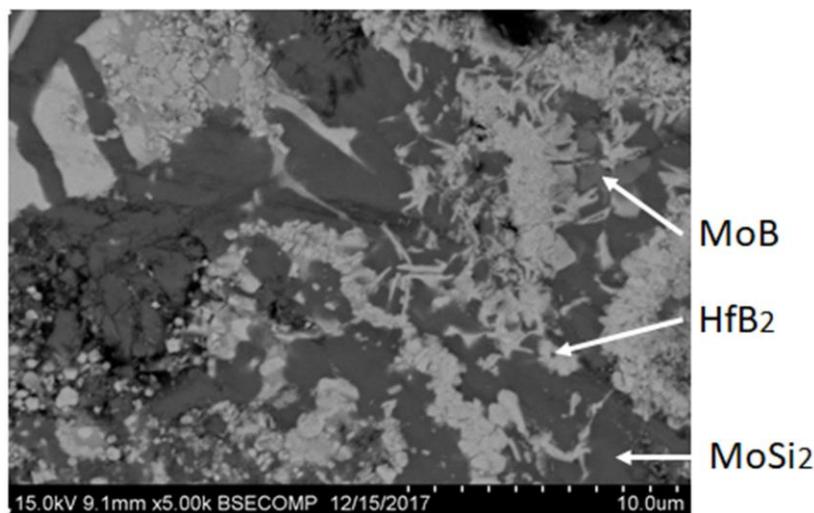


Рисунок 4 – СЭМ изображение продуктов горения в системе Mo-Hf-Si-B

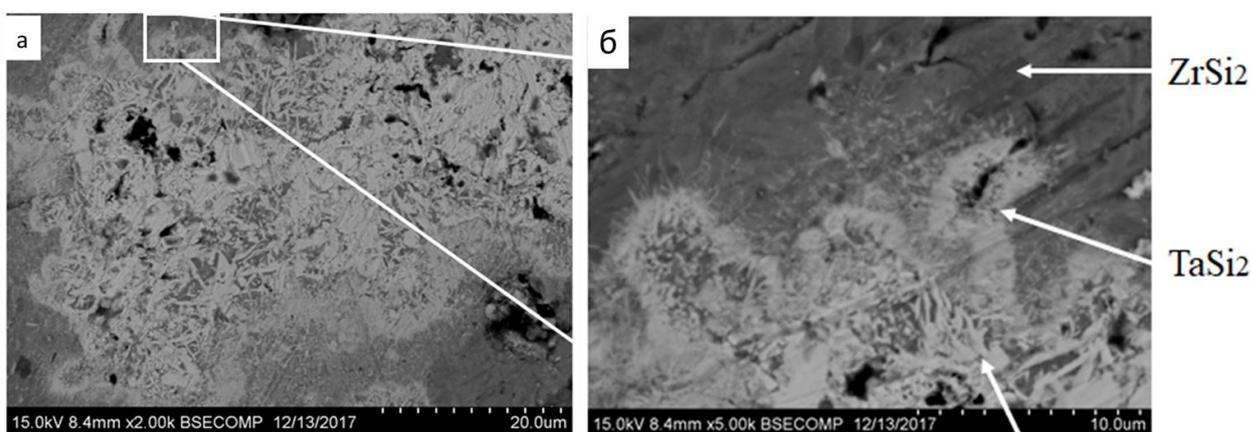
В пятой главе проведены исследования макрокинетических особенностей горения смесей в системе Zr-Ta-Si-B. Зависимости $T_{\text{Г}}$ (T_0), $U_{\text{Г}}$ (T_0) имеют линейный характер. Повышение T_0 от 25 до 530 °С привело к росту $T_{\text{Г}}$ от 1945 до 2400 °С и $U_{\text{Г}}$ от 1 до 4,1 см/с. Эффективная энергия активации горения при этом составила 248 кДж/моль. Также изучена последовательность химических и структурных превращений. В зоне прогрева происходит

окисление бора адсорбированным кислородом с образованием летучего субоксида B_2O_2 , который хемосорбируется на поверхности частиц тантала и циркония с образованием диборидов по реакциям (14)-(15):



В зоне горения происходит образование расплава на основе кремния и частичное растворение в нем циркония, бора и тантала. Затем реакционная диффузия кремния из расплава в частицы тантала и циркония приводит к появлению дисилицидов тантала и циркония. Из расплава кристаллизуются игольчатые выделения диборида тантала TaB_2 длиной до 1,5 мкм, диаметром менее 100 нм и более крупных зерен диборидов тантала и циркония с характерной игольчатой формой длиной до 4 мкм и диаметром до 1 мкм.

В зоне догорания и вторичного структурообразования происходит формирование конечной структуры продуктов, содержащих фазы (Рисунок 5 а, б): TaSi_2 , ZrSi_2 , TaB_2 , $(\text{Zr,Ta})\text{B}_2$. Размолом СВС-продуктов были получены гетерофазные микропорошки размером 5-20 мкм, которые использовались в технологии горячего прессования для получения образцов СВТКМ.



$(\text{Zr,Ta})\text{B}_2$

Рисунок 5 – СЭМ изображения продуктов горения смесей Zr-Ta-Si-B (а); игольчатые выделения $(\text{Zr,Ta})\text{B}_2$ в силицидной матрице продуктов горения (б)

Шестая глава посвящена получению иерархически-структурированных керамик $\text{TaSi}_2\text{-SiC}$ (Рисунок 6 а, б), $\text{TaSi}_2\text{-SiC-SiC}_{\text{нв}}$ (Рисунок 6 в, г), $\text{TaSi}_2\text{-SiC-SiC}_{\text{нв}}\text{-C}_{\text{волокна}}$ (Рисунок 6 д, е), $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2\text{-MoB}$, $\text{ZrB}_2\text{-TaB}_2\text{-TaSi}_2$ методом горячего прессования (ГП).

В структуре спечённых керамик $\text{TaSi}_2\text{-SiC}$ (Рисунок 6 а, б) присутствуют относительно крупные первичные зерна TaSi_2 (Рисунок 6 а), окруженные наноразмерными

вторичными зернами $TaSi_2$ (Рисунок 6 б). Подобная структура присуща и другим керамикам в системе Ta-Si-C, в том числе дискретно-упрочненным нановолокнами $SiC_{НВ}$ (Рисунок 6 в, г) и углеродными волокнами (Рисунок 6 д, е). Следует отметить, что в процессе горячего прессования нановолокна $SiC_{НВ}$ являются активаторами спекания, обеспечивая заметный прирост прочностных свойств. Нановолокна $SiC_{НВ}$ частично сохраняются в структуре спеченного материала, а их содержание снижается от примерно 5 об. % в СВС- порошке до примерно 0,3 об.% в компактной керамике (Рисунок 6 е). Керамика характеризуется относительной плотностью до 98%, твердостью до 19 ГПа, прочностью на изгиб до 420 МПа, трещиностойкостью до $12,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$. Установлено увеличение прочности границы раздела между углеродными волокнами и керамической матрицей, в результате которого подавляется вытягивание углеродных волокон из матрицы (Рисунок 6 д, е).

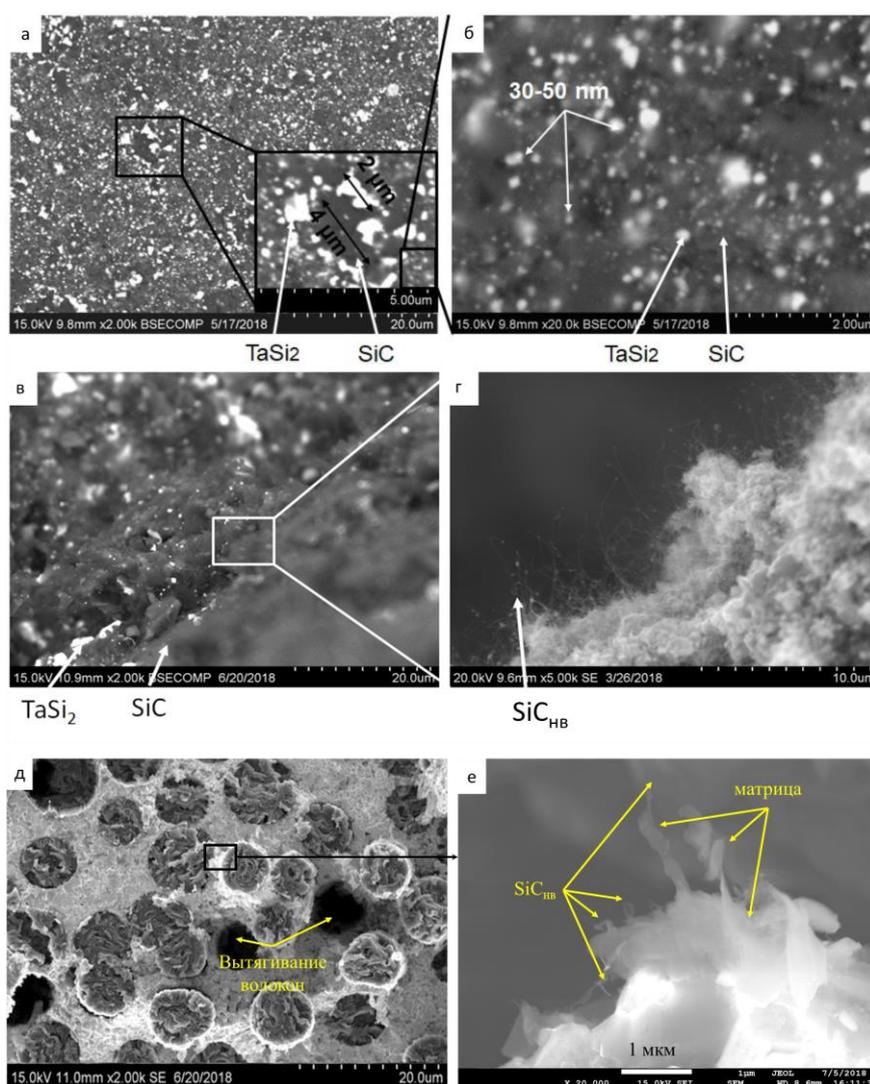


Рисунок 6 – Микроструктура ГПа- керамики составов 70% $TaSi_2$ -30% SiC (а, б); (70% $TaSi_2$ -30% SiC) + $SiC_{НВ}$ (излом) (в, г); $TaSi_2$ -30% SiC - $C_{\text{волокна}}$ - $SiC_{НВ}$ (излом) (д, е)

Для технологии магнетронного напыления высокотемпературных трибологических покрытий были изготовлены катоды-мишени двух составов $90\% \text{TaSi}_2\text{-}10\% \text{SiC}$ и $70\% \text{TaSi}_2\text{-}30\% \text{SiC}$ (Рисунок 7). В целях экономии дорогостоящего тантала, а также повышения термостойкости мишеней, их изготавливали двухслойными с несущим молибденовым слоем (Рисунок 7 а). Для подтверждения фазовой стабильности мишени отжигали в вакууме в течение 10 часов при температуре 800°C и сравнивали микроструктуры границы раздела между слоями до (Рисунок 7 б, г) и после (Рисунок 7 в, д) отжига. Показано, что в процессе отжига зеренная структура на границе раздела двух слоев и распределение элементов практически не меняются.

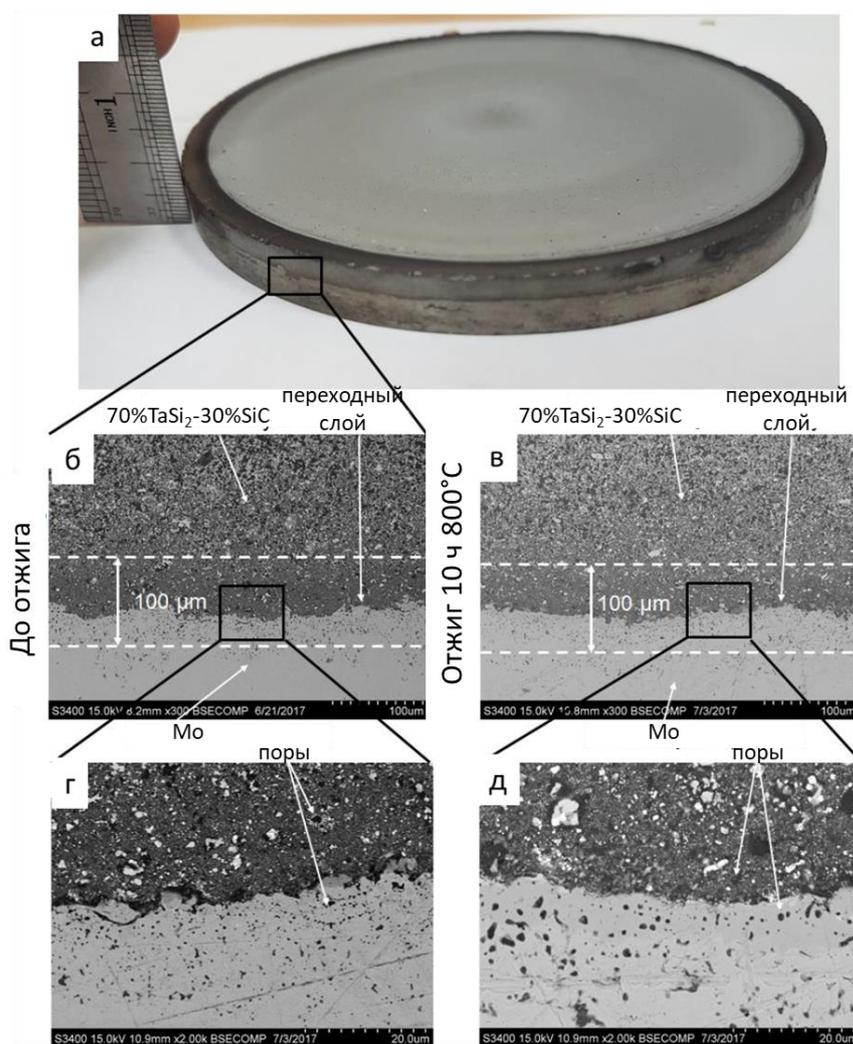


Рисунок 7 – Внешний вид (а) и микроструктура двухслойных мишеней $70\% \text{TaSi}_2\text{+}30\% \text{SiC}/\text{Mo}$ до (б, г) и после (в, д) вакуумного отжига.

Керамические материалы состава $60\% \text{MoSi}_2\text{-}34\% \text{HfB}_2\text{-}6\% \text{MoB}$ получали горячим прессованием продуктов по схемам: раздельного синтеза (смешивание в ШВМ продуктов горения смесей Mo-Si-B и Hf-B , Рисунок 8 а, б); совместного синтеза (продукты горения

смеси Mo-Hf-Si-B, Рисунок 8 в, г); совместного синтеза с предварительной МА (Рисунок 8 д, е); силового СВС-компактирования из МА- смеси Mo-Hf-Si-B (Рисунок 8 ж, з).

В керамике, полученной по схеме отдельного синтеза, присутствовали округлые зерна MoSi_2 и MoB , а также зерна HfB_2 осколочной формы размером 4–10 мкм и включения силиката гафния HfSiO_4 размером до 4 мкм. Совместный синтез керамики приводил к формированию иерархически-организованной микроструктуры (Рисунок 8 в, г) – крупные зерна MoSi_2 (до 20 мкм) окружены прослойками HfB_2 толщиной 2–4 мкм, состоящими из отдельных зерен с вытянутой морфологией (толщина до 0.4 мкм, длина – 1–3 мкм (Рисунок 8 г)). Также в структуре присутствуют зерна MoB размером до 4 мкм.

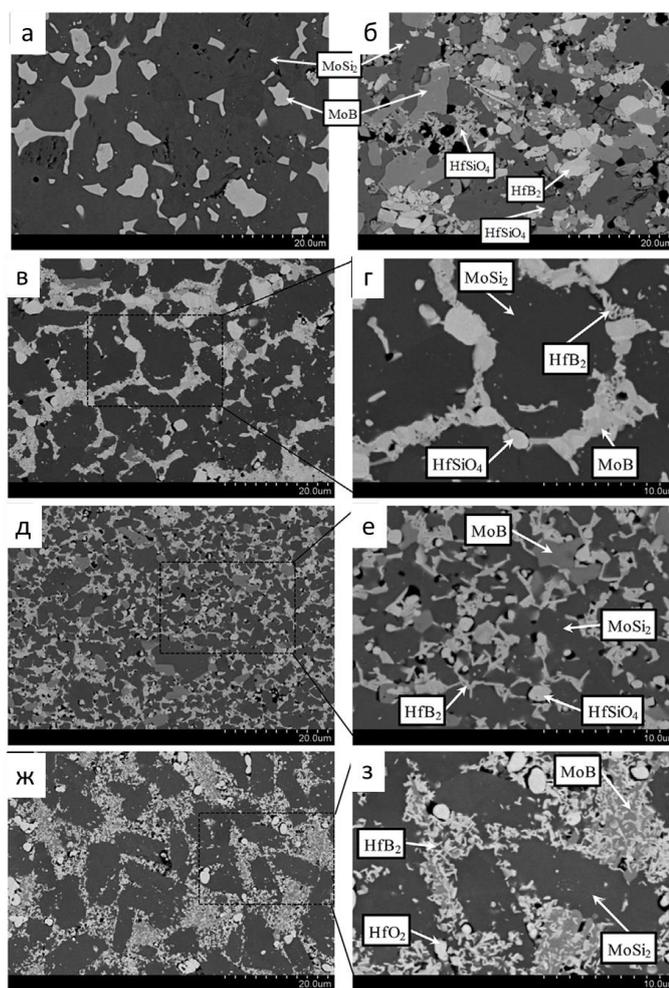


Рисунок 8 – Микроструктура керамик 60% MoSi_2 -34% HfB_2 -6% MoB из порошков, полученных по схеме отдельного синтеза (а, б); совместного синтеза (в, г); совместного синтеза с предварительной МА (д, е); а также керамики, полученной по технологии силового СВС-компактирования (ж, з)

Применение МА позволило уменьшить размер зерен MoSi_2 до 2–6 мкм (Рисунок 8 д, е). Структура образца, полученного СВС-компактированием МА смеси Mo-Hf-Si-B

(Рисунок 8 ж, з), также имеет иерархическое строение. Вытянутые зерна MoSi_2 имеют размер 3–8 мкм и окружены прослойками HfB_2 и MoV толщиной 3–6 мкм. Керамики с одноуровневой (Рисунок 8 а, б) и с иерархической структурой (Рисунок 8 в, г) имели различающиеся коэффициенты теплопроводности ($\lambda = 33,65$ и $26,21$ Вт/м·К, соответственно). В ходе окисления при температурах 1200 и 1650 °С иерархически-структурированная керамика 60% MoSi_2 -34% HfB_2 -6% MoV показала более интенсивный первоначальный прирост массы в результате того, что помимо слоя SiO_2 , на поверхности формировался подслои HfSiO_4 толщиной 5–8 мкм. Именно этот подслои определил повышенную стойкость данной керамики к окислению при газодинамических испытаниях (ГДИ) (Рисунок 9).

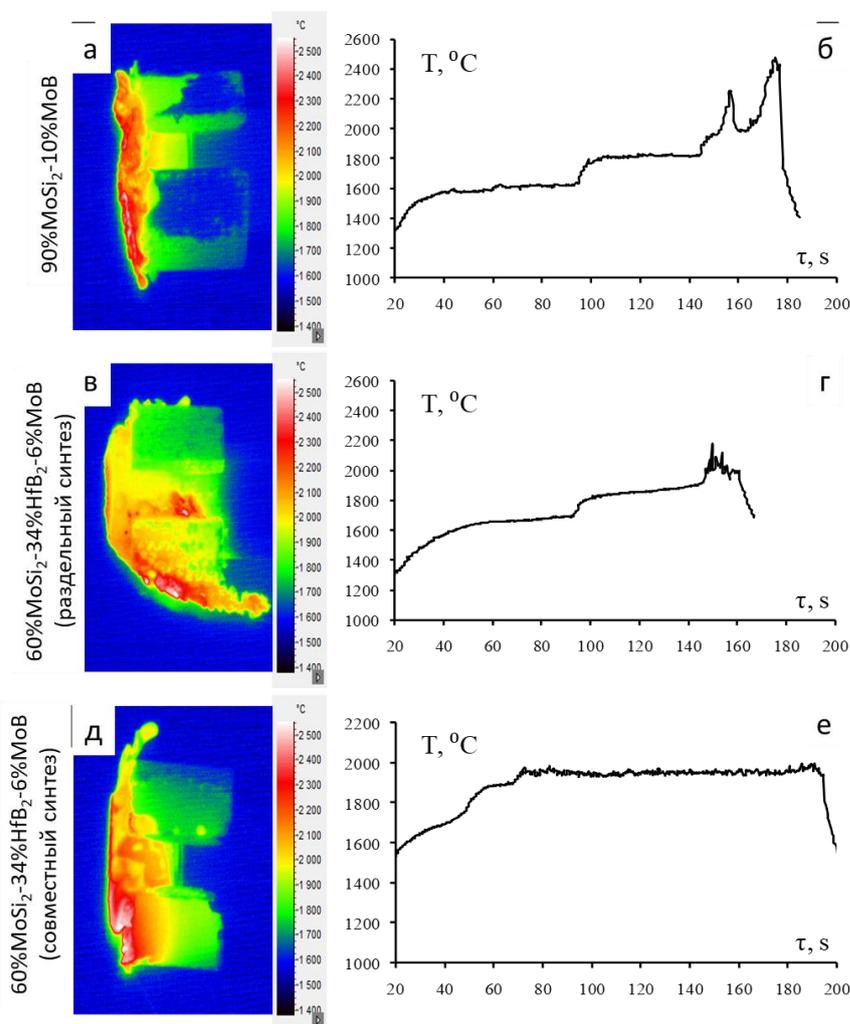


Рисунок 9 – Визуализация температурного фронта во время ГДИ образцов: 90% MoSi_2 -10% MoV (а); 60% MoSi_2 -34% HfB_2 -6% MoV (раздельный синтез, одноуровневая структура) (в); 60% MoSi_2 -34% HfB_2 -6% MoV (совместный синтез, иерархическая структура) (д) и термограммы фронтального торца (б, г, е)

При ГДИ происходил быстрый разогрев поверхности образцов до 2000 °С. СВТКМ составов 90%MoSi₂-10%MoB и 60%MoSi₂-34%HfB₂-6%MoB с одноуровневой структурой стремительно теряли массу и форму (Рисунок 9 а-г). В составе керамик после ГДИ не были обнаружены дополнительные оксидные фазы по причине их интенсивного уноса газовым потоком. В аналогичных условиях на поверхности керамики с иерархической структурой образовывались оксиды SiO₂ и HfSiO₄ (Рисунок 10), а степень уноса значительно снизилась. Самоорганизующееся оксидное покрытие состояло из слоя SiO₂ толщиной 20–25 мкм, модифицированного сферическими выделениями HfSiO₄ размером 30–100 нм (Рисунок 10 б) и слоя HfSiO₄ толщиной 15–20 мкм. Ниже слоя силиката гафния в керамике формировались зерна MoB размером до 1 мкм.

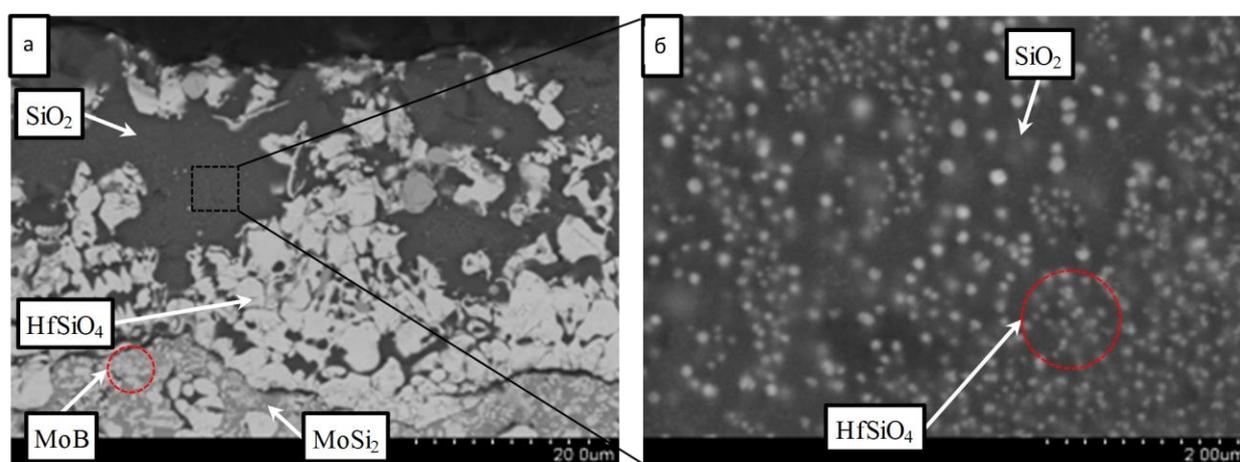


Рисунок 10 – Микроструктура поверхности керамики 60%MoSi₂-34%HfB₂-6%MoB (иерархическая структура) после ГДИ при увеличениях × 2000 (а) и × 20000 (б)

По технологии горячего прессования СВС-порошков ZrB₂-TaB₂-TaSi₂ были получены СВТКМ с относительной плотностью до 98% по схеме раздельного синтеза (смешивание в ШВМ продуктов горения смесей Zr-Ta-B и Ta-Si, Рисунок 11 а) и совместного синтеза (продукты горения смеси Zr-Ta-Si-B, Рисунок 11 б). Во втором случае (Рисунок 11 б) формировалась микроградиентная структура с максимальным содержанием тантала в центре зерен и снижением концентрации циркония от центра зерна к его периферии.

Микроградиентная структура (Рисунок 11 б) обеспечила повышенные значения твердости (HV₁₀=19,2 ГПа) и трещиностойкости (K_{1c}=3,5 МПа·м^{1/2}). Образец сравнения, изготовленный из смеси СВС-порошков (Zr,Ta)B₂ и TaSi₂ (рисунок 11 а, схема раздельного синтеза), характеризовался значениями HV₁₀=13,9 ГПа и K_{1c}=2,4 МПа·м^{1/2}. Структура образца сравнения включала в себя округлые зерна TaSi₂ и твердого раствора (Ta,Zr)B₂, в

то время как микроградиентная керамика (Рисунок 11 б) состояла из трех структурных составляющих: ZrB_2 , $TaSi_2$, и твердого раствора $(Ta,Zr)B_2$. Фаза ZrB_2 расположена преимущественно на периферии микроградиентных зерен (Рисунок 11 б) и обладает повышенной твердостью (35 ГПа), модулем Юнга (400 ГПа) и коэффициентом упругого восстановления ($W=86\%$) по сравнению с другими фазами в данной системе.

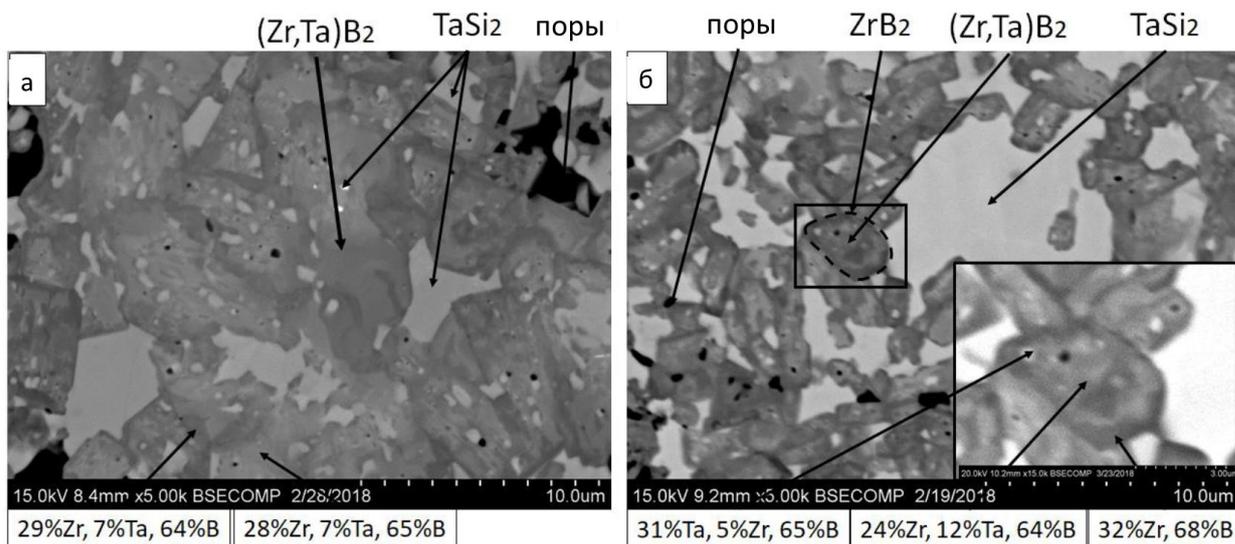


Рисунок 11 - Микроструктуры ГП- керамики из порошка ZrB_2 - TaB_2 - $TaSi_2$, полученного по схемам отдельного (а) и совместного синтеза (б)

Седьмая глава посвящена испытаниям композиционных катодов-мишеней в технологии магнетронного распыления. Получены две серии покрытий Ta-Si-C-N на подложках Al_2O_3 : серия П-А (из мишени состава 90% $TaSi_2$ -10%SiC) и серия П-В (из мишени 70% $TaSi_2$ -30%SiC). Покрытия П-А1 и П-В1 наносили в среде Ar, покрытия П-А2 и П-В2 – в среде Ar+15% N_2 , покрытия П-А3 и П-В3 – в N_2 .

Твердость покрытий серии П-А и П-В снижалась при увеличении концентрации азота в составе покрытий (Рисунок 12 а) - от 26 до 17 ГПа (серия П-А) и от 22 до 17 ГПа (серия П-В). Снижался и модуль Юнга (Рисунок 12 б) - от 268 до 160 ГПа (серия П-А), и от 200 ГПа до 155 ГПа (серия П-В). В структуре покрытий серии П-А присутствовали нанокристаллиты Ta(C,N) размером до 3 нм и аморфная матрица Si:C:N. В покрытиях серии В формировались нанокристаллиты Ta_5Si_3 размером до 8 нм и аморфная матрица, аналогично покрытиям серии П-А. Рост объемной доли аморфной фазы по мере увеличения содержания азота приводил к утолщению аморфных прослоек между нанокристаллитами, тем самым облегчая скольжение и поворот зерен нанокристаллической фазы, снижая твердость. Полученные покрытия характеризуются высокой термической стабильностью и

стойкостью к окислению до 800 °С. После трибологических испытаний при 800 °С в продуктах износа отмечалось появление «микрополиков» длиной 10-15 мкм, преимущественно ориентированных перпендикулярно приложенной нагрузке (Рисунок 12 а). Исследование их тонкой структуры (Рисунок 12 б) с помощью ПЭМ ВР показало наличие в аморфной матрице SiO₂ нановыделений монооксида тантала TaO (1-2 нм).

Установлен эффект двухкратного снижения коэффициента трения от 0.4 до 0.2 и величины приведенного износа наноструктурных покрытий Ta-Si-C-N с ростом температуры до 800 °С. Износостойкость возросла по причине образования на поверхности покрытия 100 нм оксидного слоя и появления в продуктах износа микрополиков TaSi_xO_y, изменяющих механизм трения со скольжения на качение (Рисунок 12 в).

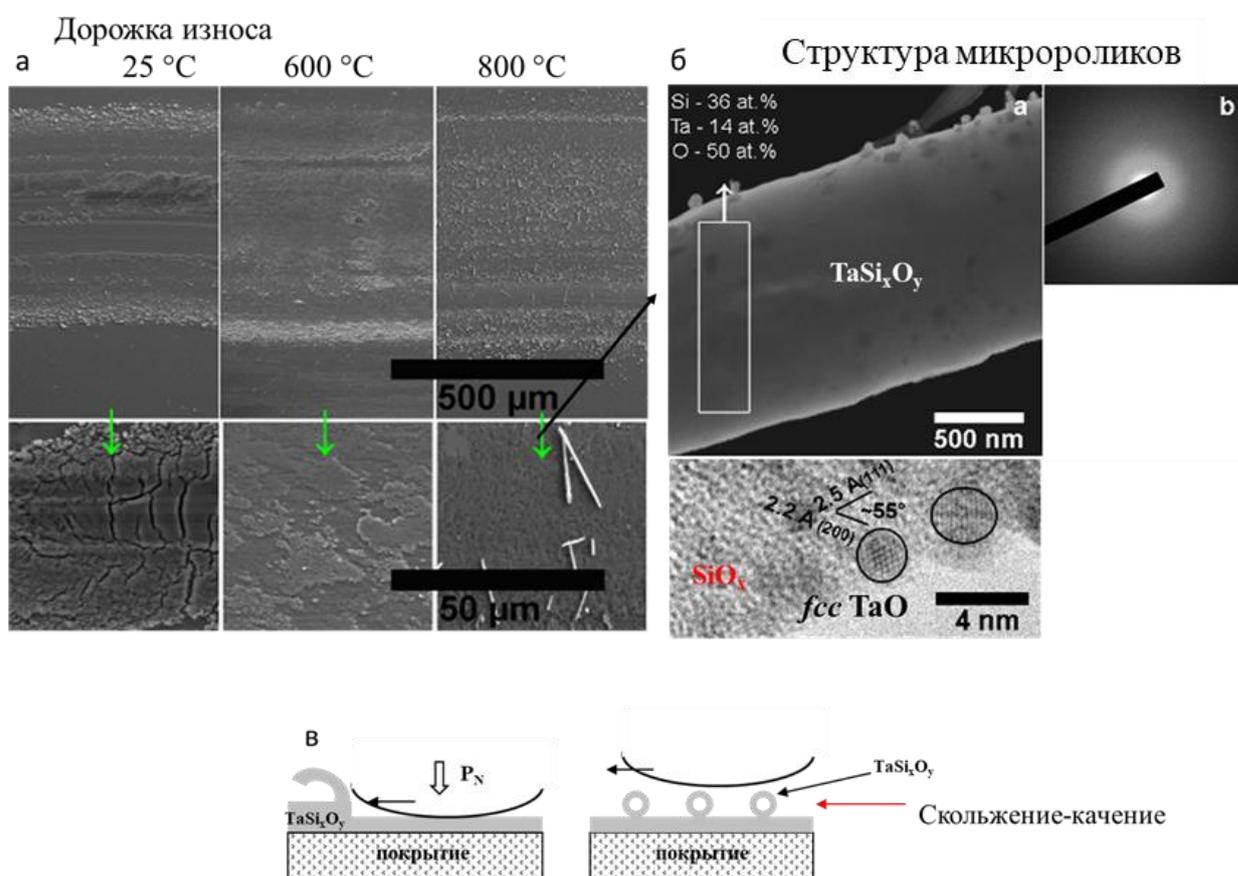


Рисунок 12 – Дорожки износа покрытия П-А2 и структура продуктов износа - микрополиков из силиката тантала TaSi_xO_y

Основные выводы и результаты работы

1. Исследовано влияние режимов смешивания и механического активирования на микроструктуру, фазовый состав, макрокинетические параметры горения реакционных смесей Si-C-Ta, Si-C-Ta-(C₂F₄), Ta-Zr-Si-B, Mo-Hf-Si-B, а также на структуру и фазовый

состав продуктов горения. Установлено, что в системе Ta-Si-C скорость горения (U_T) существенно зависит от начальной температуры (T_0), в то время как температура горения меняется не значительно ($T_T=1680$ °C при $T_0=25 - 435$ °C). Эффективная энергия активации горения снижается с ростом доли (Si+C) в шихте от 440 кДж/моль (для смеси из расчета образования 70%TaSi₂-30%SiC) до 240 кДж/моль (для смеси из расчета 30%TaSi₂-70%SiC). В системе Mo-Hf-Si-B при T_0 выше 130 °C начинается саморазогрев за счет окисления гафния и молибдена. В интервале $T_0 = 230-530$ °C зависимости $T_T(T_0)$ и $U_T(T_0)$ имеют линейный характер. Эффективная энергия активации горения составила 280 кДж/моль. В системе Zr-Ta-Si-B зависимости $T_T(T_0)$ и $U_T(T_0)$ также носят линейный характер. Рост T_0 от 25 до 530 °C приводит к увеличению T_T от 1945 до 2400 °C и U_T от 1 до 4,1 см/с. Эффективная энергия активации горения составляет 248 кДж/моль.

2. Изучена стадийность формирования иерархической структуры продуктов горения в исследованных системах. В волне горения смесей Ta-Si-C образование TaSi₂ и SiC происходит в несколько стадий: в зоне горения из расплава на основе кремния кристаллизуются первичные зерна TaSi₂ и SiC размером до 4 мкм, вокруг которых в зонах догорания и вторичного структурообразования выделяются зерна этих же фаз, но размером 20-100 нм.

3. Установлено, что в волне горения смесей Si-C-Ta-C₂F₄-(C_{волокна}) добавки тантала катализируют процесс in-situ роста нановолокон карбида кремния. Установлены оптимальные значения температуры горения, диаметра брикетов реакционных смесей и концентрации углеродных волокон, обеспечивающие максимальное содержание нановолокон SiC_{нв} в продуктах горения.

4. В волне горения смесей Mo-Hf-Si-B первичные зерна MoSi₂, HfB₂ и MoB кристаллизуются из кремниевого расплава, а в зоне вторичного структурообразования продукт состоит из зерен MoSi₂ размером до 15 мкм, окруженных прослойками MoB размером до 2-4 мкм и игольчатых зерен HfB₂ размером 0,5 – 1 мкм. Показано, что МА смесей приводит к уменьшению размера вторичных выделений HfB₂ и увеличению толщины прослоек данных выделений.

5. В волне горения смесей Zr-Ta-Si-B первичные кристаллы боридов и силицидов тантала и циркония также выделяются из расплава, а в зонах догорания и вторичного структурообразования протекают твердофазные реакции с образованием твердого раствора (Zr,Ta)B₂. Показана роль кремниевого расплава в формировании метастабильной структуры продуктов горения с ярко выраженными концентрационными градиентами внутри отдельных боридных зерен;

6. Получены гетерофазные порошки дисперсностью 5-20 мкм следующих составов: $\text{TaSi}_2\text{-X\%SiC}$ ($X=10, 30, 50$ и 70%), $\text{TaSi}_2\text{-SiC-SiC}_{\text{нв}}$, $\text{TaSi}_2\text{-SiC-C}_{\text{волокна}}\text{-SiC}_{\text{нв}}$, $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2\text{-MoB}$, $\text{ZrB}_2\text{-TaB}_2\text{-TaSi}_2$. При этом гранулометрический состав порошков не зависит от схемы проведения синтеза (раздельный или совместный).

7. Методом горячего прессования получены керамические материалы составов $\text{TaSi}_2\text{-SiC}$ (относительная плотность $\rho = 97\%$, твердость $\text{HV}_{10} = 19,1$ ГПа, трещиностойкость $K_{1C} = 6,7$ МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$), $\text{TaSi}_2\text{-SiC-SiC}_{\text{нановолокна}}$ ($\rho = 98\%$, $\text{HV}_{10} = 19$ ГПа, $K_{1C} = 7,8$ МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$), $\text{TaSi}_2\text{-SiC-C}_{\text{волокна}}\text{-SiC}_{\text{нановолокна}}$ ($\rho = 98\%$, $\text{HV}_{10} = 19$ ГПа, $K_{1C} = 12,5$ МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$), $\text{ZrB}_2\text{-TaB}_2\text{-TaSi}_2$ ($\rho = 98\%$, $\text{HV}_{10} = 19,2$ ГПа, $K_{1C} = 3,5$ МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$), $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2\text{-MoB}$ ($\rho = 99,6\%$, $\text{HV}_{10} = 19,5$ ГПа, $K_{1C} = 7,16$ МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$).

8. Исследованы кинетика и механизм окисления полученных СВТКМ как в статических условиях в интервале температур $1200\text{-}1600$ °С, так и в условиях ГДИ при воздействии потоком высокоэнтальпийного окислительного газа. При окислении иерархически-структурированной керамики $60\%\text{MoSi}_2\text{-}34\%\text{HfB}_2\text{-}6\%\text{MoB}$ установлен эффект образования самоорганизующихся многослойных оксидных пленок с нановыделениями силиката гафния, ответственных за высокую жаростойкость керамики.

9. Изготовлены и аттестованы композиционные катоды-мишени с рабочим слоем $\text{TaSi}_2\text{-X\%SiC}$ ($X= 10$ и 30%), предназначенные для магнетронного напыления наноструктурных покрытий. Получены покрытия Si-Ta-C-N с твердостью до 26 ГПа и модулем упругости до 270 ГПа, содержащие кристаллиты кубической или гексагональной фазы на основе тантала размером менее 2 нм и аморфную матрицу Si:C . Покрытия продемонстрировали высокую термическую стабильность и стойкость к окислению при нагреве до 800 °С. Установлен эффект двукратного снижения коэффициента трения от 0.4 до 0.2 и величины приведенного износа наноструктурных покрытий Ta-Si-C-N с ростом температуры до 800 °С. Износостойкость возросла по причине образования оксидного слоя толщиной 100 нм и появления в продуктах износа микрополимеров силиката тантала TaSi_xO_y , изменяющих механизм трения со скольжения на качение.

Список основных публикаций по теме диссертации

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК и входящие в базы данных Web of Science и Scopus:

1. A.Yu. Potanin, S. Vorotilo, Yu.S. Pogozhev, S.I. Rupasov, T.A. Lobova, E.A. Levashov. Influence of mechanical activation of reactive mixtures on the microstructure and

properties of SHS-ceramics $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2\text{-MoB}$ // *Ceramics International*, 45 (2019) 20354-20361.

[DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.07.009](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.009)

2. A.Yu. Potanin, **S. Vorotilo**, Yu.S. Pogochev, S.I. Rupasov, P.A. Loginov, N.V. Shvyndina, T.A. Sviridova, E.A. Levashov. High-temperature oxidation and plasma torch testing of $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2\text{-MoB}$ ceramics with single-level and two-level structure // *Corrosion Science*, 158 (2019) 108074. [DOI: 10.1016/j.corsci.2019.07.001](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.07.001)

3. A.V. Bondarev, **S. Vorotilo**, I.V. Shchetinin, E.A. Levashov, D.V. Shtansky. Fabrication of Ta-Si-C targets and their utilization for deposition of low friction wear resistant nanocomposite Si-Ta-C(N) coatings intended for wide temperature range tribological applications // *Surface and Coatings Technology*, 359 (2019) 342-353. [DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.12.030](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.12.030)

4. **S. Vorotilo**, E.A. Levashov, M.I. Petrzhik, D.Y. Kovalev. Combustion synthesis of $\text{ZrB}_2\text{-TaB}_2\text{-TaSi}_2$ ceramics with microgradient grain structure and improved mechanical properties // *Ceramics International*, 45 (2019) 1503-1512. [DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.10.020](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.020),

5. **S. Vorotilo**, E.A. Levashov. SHS in the Ta-Zr-Si-B system and properties of the produced ceramics // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 558 (2019) 012054. [DOI: 10.1088/1757-899X/558/1/012054](https://doi.org/10.1088/1757-899X/558/1/012054)

6. **S. Vorotilo**, A.Y. Potanin, P.A. Loginov, N.V. Shvindina, E.A. Levashov. Combustion synthesis of SiC-based ceramics reinforced by discrete carbon fibers with in situ grown SiC nanowires // *Ceramics International*, 46 (2020) 7861-7870. [DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.12.005](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.005)

7. E.A. Levashov, V.V. Kurbatkina, **S. Vorotilo**, Yu.S. Pogochev, E.I. Patsera. Prospective SHS composites for high-temperature applications // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 558 (2019) 012025. [DOI: 10.1088/1757-899X/558/1/012025](https://doi.org/10.1088/1757-899X/558/1/012025)

8. **S. Vorotilo**, A.Y. Potanin, Yu.S. Pogochev, N.A. Kochetov, D.Y. Kovalev, Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramics $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2\text{-MoB}$ // *Ceramics International*, 45 (2019) 96-107. [DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.09.138](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.138)

9. **S. Vorotilo**, A.Y. Potanin, I.V. Iatsyuk, E.A. Levashov. SHS of Silicon-Based Ceramics for the High-Temperature Applications // *Advanced Engineering Materials*, 20 (2018) 1800200. [DOI: 10.1002/adem.201800200](https://doi.org/10.1002/adem.201800200)

10. **S. Vorotilo**, E.A. Levashov, V.V. Kurbatkina, D.Y. Kovalev, N.A. Kochetov, Self-propagating high-temperature synthesis of nanocomposite ceramics $\text{TaSi}_2\text{-SiC}$ with hierarchical

structure and superior properties // Journal of the European Ceramic Society, 38 (2018) 433-443.
[DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.08.015](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.08.015)

11. С. **Воротыло**, Е.Д. Полозова, Е.А. Левашов. Особенности синтеза высокотемпературной керамики TaSi₂-SiC, in situ армированной дискретными нановолокнами карбида кремния // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия 6 (2018) 72-76. [DOI: 10.17073/0021-3438-2018-6-72-76](https://doi.org/10.17073/0021-3438-2018-6-72-76) / S. Vorotilo, E.D. Polosova, E.A. Levashov. Peculiarities of the Synthesis of High-Temperature TaSi₂-SiC Ceramics Reinforced in situ by Discrete Silicon Carbide Nanofibers. **Russian Journal of Non-Ferrous Metals**, 60, № 2 (2019) 169–172. [DOI: 10.3103/S1067821219020159](https://doi.org/10.3103/S1067821219020159)

12. С. **Воротыло**, Ю.С. Погожев, А.Ю. Потанин. Получение высокотемпературной керамики MoSi₂-MoB-HfB₂ сочетанием методов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и горячего прессования // Цветные металлы 9 (2018) 58-65. [DOI: 10.17580/TSM.2018.09.09](https://doi.org/10.17580/TSM.2018.09.09)

13. С. **Воротыло**, Е.А. Левашов, А.Ю. Потанин, П.А. Логинов, Н.В. Швындина. Особенности синтеза керамических композитов, дискретно армированных углеродными волокнами и формирующимися в волне горения in situ волокнами карбида кремния // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия 1 (2020) 41-54. [DOI: 10.17073/1997-308X-2020-41-54](https://doi.org/10.17073/1997-308X-2020-41-54)

Свидетельства «Ноу-Хау»:

1. Левашов Е.А., Погожев Ю.С., Курбаткина В.В., Потанин А.Ю., Пацера Е.И., Новиков А.В., **Воротыло С.**, Лемешева М.В. Состав и способ получения керамики на боридной, карбидной и силицидной основе, стойкой к динамическому воздействию высокотемпературного газового потока. Зарегистрировано в депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС» № 09-164-2019 09 октября 2019 г.

2. В.В. Курбаткина, Пацера Е.И., Левашов Е.А., **Воротыло С.** Способ получения керамических материалов, стойких к воздействию высокоэнтальпийных газовых потоков. Зарегистрировано в депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС» № 08-164-2018 26 сентября 2018 г.

Публикации в материалах научно-технических конференций:

1. A.Yu. Potanin, I.V. Yatsuk, **S. Vorotilo**, Yu.S. Pogozhev, D.Yu. Kovalev, E.A. Levashov. SHS of advanced heat-resistant ceramics in the MeIV(-MeVI)-Si-B(C) system / Сборник тезисов международной конференции «Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business, and Innovations 14th International Symposium» (EPNM-2018), г. Санкт-Петербург, Россия, 2018, с. 191-194;
2. **С. Воротыло**, Е.А. Левашов. Особенности СВС в системе Ta-Zr-Si-B и свойства полученной боридно-силицидной керамики / Сборник тезисов международной конференции «Синтез и консолидация порошковых материалов» (SCPM-2018), г.Черноголовка, Россия, 2018, с. 257-258;
3. Е.А. Левашов, В.В. Курбаткина, Ю.С. Погожев, **С. Воротыло**. Перспективные СВС-композиционные материалы для высокотемпературных областей применения / Сборник тезисов международной конференции «Синтез и консолидация порошковых материалов» (SCPM-2018), г. Черноголовка, Россия, 2018, с. 459-462.
4. **С. Воротыло**, В.В. Курбаткина, Е.А. Левашов, Д.Ю. Ковалев, Н.А. Кочетов. Фазовые и структурные превращения в процессе МА-СВС в системе Ta-Si-C / Сборник материалов международной конференции "СВС-50", приуроченной к 50-летию юбилею научного открытия "Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций...", г.Черноголовка, Россия, 2017, с. 91-92.
5. Е.А. Левашов, Ю.С. Погожев, В.В. Курбаткина, **С. Воротыло**, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, Д.В. Штанский, В.И. Вершинников, В.Н. Санин. Вклад СВС в создание перспективных композиционных материалов и покрытий для высокотемпературных областей применений / Сборник материалов международной конференции "СВС-50", приуроченной к 50-летию юбилею научного открытия "Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций...", г.Черноголовка, Россия, 2017, С. 134-136.
6. А.Ю. Потанин, **С. Воротыло**, Ю.С. Погожев, А.В. Новиков, Н.В. Швындина, Е.А. Левашов. Особенности горения, структурообразования и консолидации керамических материалов в системе Mo-Hf-Si-B / Сборник материалов VII международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», (ФНМ2018), г. Суздаль, Россия, 2018, с. 233-234.
7. Е.А. Левашов, Ю.С. Погожев, **С. Воротыло**, В.В. Курбаткина. Перспективные композиционные материалы и покрытия для высокотемпературных областей применения / Сборник тезисов докладов международной научной конференции

«Современные материалы и передовые производственные технологии» (СМПТТ-2019), г.Санкт-Петербург, Россия, 2019, с. 61-62.

8. E.A. Levashov, V.V. Kurbatkina, **S. Vorotilo**, Yu.S. Pogozhev, E.I. Patsera. Prospective SHS composites for high-temperature applications / Сборник «IOP Conference Series: Materials Science and Engineering», 2019, с. 012025.

9. **S. Vorotilo**, E.A. Levashov. SHS in the Ta-Zr-Si-B system and properties of the produced ceramics / Сборник «IOP Conference Series: Materials Science and Engineering», 2019, с. 012054.