

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

На правах рукописи

ЗИНОВЬЕВА МАРГАРИТА ВЛАДИМИРОВНА

РАЗРАБОТКА ГЕТЕРОФАЗНЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТ ВОЗДЕЙСТВИЯ
ВЫСОКОЭНТАЛЬПИЙНЫХ ПОТОКОВ
ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ГАЗА

Специальность 05.16.06 - Порошковая металлургия и композиционные
материалы

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
Доктор технических наук, профессор
Е. А. Левашов

Москва 2021

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|-----------|
| ВВЕДЕНИЕ | 7 |
| ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР | 14 |
| 1.1 Общая характеристика высокотемпературных керамик на боридной, карбидной и силицидной основе: физико-механические и теплофизические свойства, перспективы применения в качестве прекурсоров для получения керамико-матричных материалов | 14 |
| 1.2. Особенности механизмов статического и динамического окисления керамик на боридной, карбидной и силицидной основе..... | 17 |
| 1.2.1. Окисление боридов ZrB_2 и HfB_2 | 17 |
| 1.2.2. Окисление многокомпонентных керамик на основе ZrB_2 и HfB_2 легированных добавками карбидов и силицидов | 19 |
| 1.2.3. Стойкость керамико-матричных материалов к абляции..... | 24 |
| 1.3. Методы получения гетерофазных высокотемпературных керамик на боридной, карбидной и силицидной основе..... | 29 |
| 1.3.1. Получение порошков гетерофазных высокотемпературных керамик..... | 29 |
| 1.3.1.1 Прямой синтез из элементов в режиме горения | 29 |
| 1.3.1.2 Боротермическое восстановление оксидов..... | 30 |
| 1.3.1.3 Карботермическое восстановление оксидов..... | 31 |
| 1.3.1.4 Металлотермическое восстановления оксидов | 32 |
| 1.3.1.5 Химические методы получения с использованием газофазных реакций и растворов... .. | 34 |
| 1.3.2 Получение высокоплотных керамик на боридной, карбидной и силицидной основе..... | 37 |
| 1.3.2.1 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез | 38 |
| 1.3.2.2 Горячее прессование и искровое плазменное спекание | 39 |
| 1.3.2.3 Гибридные технологии | 42 |

| | | |
|--|---|-----------|
| 1.3.2 | Получение керамики-матричных материалов с матрицей на боридной, карбидной и силицидной основе | 42 |
| 1.3.2.1 | Золь–гель метод | 44 |
| 1.3.2.2 | Полимерная инфильтрация и пиролиз | 45 |
| 1.3.2.3 | Химическая инфильтрация паров | 47 |
| 1.3.2.4 | Насыщение суспензией | 48 |
| 1.3.2.4 | Инфильтрация расплава..... | 49 |
| 1.4 | Заключение к литературному обзору..... | 51 |
| ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ | | 53 |
| 2.1. | Исходные материалы и составы..... | 53 |
| 2.2 | Термодинамический анализ химических реакций и фазовых превращений при СВС, а также фазовой стабильности продуктов синтеза..... | 55 |
| 2.3. | Методики экспериментального исследования макрокинетических параметров процесса горения..... | 56 |
| 2.4 | Методика определения тепловыделения при горении реакционных смесей | 56 |
| 2.5 | Методики экспериментальных исследований процессов фазо- и структурообразования при синтезе керамик в режиме горения..... | 57 |
| 2.5.1 | Закалка фронта горения в медном клине..... | 57 |
| 2.5.2. | Динамическая дифрактография..... | 58 |
| 2.6 | Методики синтеза и консолидации гетерофазных керамических порошков..... | 59 |
| 2.6.1 | Прямой синтез из элементов и магнийтермическое восстановление оксидов в режиме рения..... | 59 |
| 2.6.2 | Получение гетерофазного порошка из продуктов горения | 60 |
| 2.6.3 | Горячее прессование..... | 62 |
| 2.7 | Методики экспериментальных исследований | 63 |

| | | |
|--|---|-----------|
| 2.7.1 | Определение интервалов плавления смесей | 63 |
| 2.7.3 | Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, микрорентгеноспектральный анализ | 65 |
| 2.7.4 | Определение гранулометрического состава порошков методом дифракции лазерного излучения..... | 66 |
| 2.7.5 | Определение плотности и пористости образцов методами гидростатического взвешивания и гелиевой пикнометрии | 66 |
| 2.7.6 | Определение теплофизических характеристик консолидированной керамики | 67 |
| 2.7.7 | Определение стойкости к высокотемпературному окислению | 68 |
| ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ ГОРЕНИЯ, ФАЗО- И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ЭЛЕМЕНТНОМ СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОФАЗНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ Zr-Si-Mo-W. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ГЕТЕРОФАЗНЫХ СВС-ПОРОШКОВ..... | | |
| 3.1 | Результаты термодинамического анализа..... | 71 |
| 3.1.1 | Адиабатическая температура горения и равновесный состав продуктов СВС реакций. Термодинамический анализ возможных химических реакций и фазовых превращений при СВС..... | 71 |
| 3.1.2 | Анализ фазовой стабильности продуктов синтеза | 72 |
| 3.2 | Результаты исследований тепловыделения и макрокинетики процесса горения | 74 |
| 3.3 | Исследование механизмов фазо- и структурообразования керамики в процессе горения | 77 |
| 3.4 | Морфология, гранулометрический и фазовый составы гетерофазных керамических СВС- порошков..... | 80 |
| ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ ГОРЕНИЯ, ФАЗО- И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ЭЛЕМЕНТНОМ СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОФАЗНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ Hf-Si-Mo-W. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ГЕТЕРОФАЗНЫХ СВС-ПОРОШКОВ | | |
| 4.1 | Результаты термодинамического анализа..... | 83 |

| | |
|---|------------|
| 4.1.1 Адиабатическая температура горения и равновесный состав продуктов СВС реакций. Термодинамический анализ возможных химических реакций и фазовых превращений при СВС..... | 83 |
| 4.1.2 Анализ фазовой стабильности продуктов синтеза | 85 |
| 4.2 Результаты исследований тепловыделения и макрокинетики процесса горения | 87 |
| 4.3 Исследование механизма фазообразования керамики в процессе горения | 90 |
| 4.4 Морфология, гранулометрический и фазовый составы гетерофазных керамических СВС- порошков | 91 |
| ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ГЕТЕРОФАЗНЫХ ПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МАГНИЙТЕРМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ОКИСДОВ | 94 |
| 5.1 Особенности синтеза керамических гетерофазных порошков магнийтермическим восстановлением оксидов | 94 |
| 5.2 Морфология, микроструктура, фазовый и гранулометрический состав гетерофазных керамических СВС- порошков | 97 |
| ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОНСОЛИДИРОВАННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ZrB_2-$ZrSi_2$-$MoSi_2$ и HfB_2-$HfSi_2$-$MoSi_2$ И КЕРАМИКО-МАТРИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ | 102 |
| 6.1 Оптимизация режимов горячего прессования. Фазовый состав, микроструктура и тонкая структура консолидированной керамики на основе гетерофазных керамических СВС- порошков. Физические и теплофизические свойства | 102 |
| 6.2 Исследование интервалов плавления смесей, содержащих гетерофазные СВС- порошки. Фазовый состав и микроструктура слитков | 111 |
| 6.3 Состав и структура керамико-матричных материалов, полученных при использовании гетерофазных СВС-порошков | 125 |
| ГЛАВА 7. ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ КОНСОЛИДИРОВАННОЙ КЕРАМИКИ И КЕРАМИКО-МАТРИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ | 132 |

| | |
|--|------------|
| 7.1. Высокотемпературное окисление консолидированной керамики из гетерофазных СВС-порошков в статических условиях | 132 |
| 7.1.1 Кинетика окисления консолидированной керамики | 132 |
| 7.1.2 Фазовый состав и микроструктура окисленного слоя | 134 |
| 7.2 Газодинамические испытания керамико-матричных материалов, полученных с использованием гетерофазных СВС- порошков | 138 |
| 7.2.1 Поведение керамико-матричных материалов в условиях взаимодействия с высокоэнтальпийным потоком окислительного газа | 138 |
| 7.2.2 Микроструктура окисленных слоев, формирующихся на поверхности образцов керамико-матричного материала в процессе газодинамических испытаний | 142 |
| ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ | 144 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 146 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ А | 164 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Б..... | 165 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ В..... | 166 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Г..... | 167 |

ВВЕДЕНИЕ

Важной задачей современного материаловедения является разработка новых композиционных материалов для теплонагруженных элементов и конструкций, работоспособных при высоких температурах, интенсивном окислении, в том числе стойких к эрозионному и коррозионному воздействию высокоэнтальпийных потоков окислительного газа. Такие материалы должны обеспечивать сохранность геометрической формы и размеров, стабильность химических, физических и механических свойств, а также обладать теплозащитными свойствами. К перспективным материалам относятся керамика на основе боридов HfB_2 и ZrB_2 с температурой плавления выше $3000\text{ }^\circ\text{C}$, высокими теплопроводностью, механическими свойствами, устойчивостью к термическому удару и эрозии. Однако боридная керамика имеет ограниченное применение из-за трудностей консолидации и низкой окислительной стойкостью, что связано с переходом стекловидной фазы B_2O_3 с температурой плавления $480\text{ }^\circ\text{C}$ в легколетучий окисел B_2O_2 .

Для повышения жаростойкости и прочности в состав боридной керамики вводят силициды ZrSi_2 , HfSi_2 или MoSi_2 , при окислении которых образуются термостойкие оксидные пленки. В процессе окисления MoSi_2 на поверхности формируется защитный слой SiO_2 , способный работать вплоть до $1800\text{ }^\circ\text{C}$, а при окислении $\text{ZrSi}_2/\text{HfSi}_2$ - стекловидные фазы $\text{ZrSiO}_4/\text{HfSiO}_4\text{-SiO}_2$, препятствующие диффузии кислорода в объем керамики, благодаря своим барьерным свойствам. Наличие бора в составе керамики приводит к образованию в процессе окисления боросиликатного стекла $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, которое обладает эффектом самозалечивания дефектов, неизбежно образующихся при эксплуатации.

Распространенными методами получения боридно-силицидной керамики являются горячее прессование (ГП), искровое плазменное спекание (ИПС), а также гибридные технологии – реакционные ГП и ИПС. Однако их применение сопряжено с рядом технологических трудностей, например, с существенным различием температур плавления исходных компонентов, необходимостью использования порошков высокой чистоты и др. Для получения таких керамик эффективным является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Известно, что продукты синтеза имеют улучшенную спекаемость за счет уникальной возможности формирования

в волне горения дефектной структуры. Кроме того, СВС-порошки отличаются мелкозернистостью и химической чистотой, благодаря эффекту самоочистки от летучих примесей в волне горения, а технология их получения сочетает в себе простоту аппаратного оформления, высокую производительность и сравнительно невысокие энергозатраты. Метод СВС позволяет использовать в качестве исходного сырья чистые металлы и неметаллы, а также различные соединения, в том числе оксиды. Использование последних рационально с экономической точки зрения. Таким образом, для получения конструкционной боридно-силицидной керамики при сохранении дисперсной структуры целесообразно использовать комбинированный подход, включающий 2 стадии – получение гетерофазного порошка методом СВС и его последующую консолидацию, например, методом ГП.

Другой перспективной областью применения гетерофазных порошков боридно-силицидной керамики является их использование в качестве прекурсоров для капиллярной пропитки углеродного каркаса и формирования керамической матрицы. Наличие многокомпонентной керамической матрицы способствует повышению стойкости материалов к окислению и абляции за счет формирования на поверхности гетерогенного оксидного слоя, состоящего из ZrO_2/HfO_2 , боросиликатного стекла $SiO_2-B_2O_3$, обладающих эффектом самозалечивания дефектов и ортосиликатов $ZrSiO_4/HfSiO_4$, препятствующих распространению микротрещин в оксидном слое. Присутствие в объеме керамической матрицы боридов ZrB_2/HfB_2 способствует повышению её теплопроводности, а, следовательно, более эффективному отводу тепла из зоны контакта с высокоэнтальпийным газовым потоком.

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

- Соглашение о предоставлении субсидии от «26» сентября 2017 г. № 14.578.21.0227 в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» по теме: «Разработка инновационных высокотемпературных гетерофазных материалов и покрытий для защиты углерод-углеродных композиционных материалов от воздействия высокоэнтальпийных потоков окислительного газа»;
- Проект Российского научного фонда № 19-19-00117 «Перспективные

функциональные композиционные материалы и покрытия для высокотемпературных областей применения», 2019-2021;

– Проект № 0718-2020-0034 «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.

Целью работы является разработка составов и эффективных способов получения гетерофазных керамических порошков на основе боридов и силицидов циркония и гафния и их апробация в технологиях консолидации конструкционной керамики и керамико-матричных композитов.

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

1. Проведение термодинамического анализа химических реакций и фазовых превращений при получении гетерофазных керамических порошков на основе боридов и силицидов циркония и гафния методом СВС по схемам прямого синтеза из элементов и магнийтермического восстановления из оксидных соединений.

2. Исследование кинетики и механизмов процесса горения при элементном синтезе гетерофазных керамических порошков, построение зависимостей, оценка эффективной энергии активации процесса горения.

3. Исследование стадийности фазо- и структурообразования в волне горения СВС-систем Zr–Si–Mo–B и Hf–Si–Mo–B методами динамической дифрактографии и заделки фронта горения.

4. Синтез по различным схемам СВС узкофракционных гетерофазных порошков на основе боридов и силицидов циркония и гафния, представляющих собой совокупность композиционных частиц, и проведение комплексных исследований состава, структуры и свойств полученных порошков.

5. Изучение влияния параметров горячего прессования гетерофазных СВС-порошков на структуру и свойства консолидированной керамики на основе боридов и силицидов циркония и гафния. Выбор оптимальных режимов ГП, обеспечивающих получение высокоплотных керамических материалов.

6. Исследование интервалов плавления гетерофазных порошковых систем Zr-Si-

ZrB₂-ZrSi₂-MoSi₂ и Zr-Si-HfB₂-HfSi₂-MoSi₂, изучение структурно-фазового состояния полученных слитков.

7. Исследование состава и структуры керамико-матричных композиционных материалов, полученных с использованием гетерофазных СВС порошков на основе боридов и силицидов циркония и гафния.

8. Исследование тонкой структуры полученных образцов консолидированной керамики, в том числе границы раздела «углеродное волокно – керамическая матрица» методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР).

9. Изучение окислительной стойкости полученных образцов консолидированной керамики в статических условиях и при воздействии высокоэнтальпийных потоков окислительного газа.

Научная новизна:

1. Установлено определяющее влияние жидкофазных процессов химического взаимодействия на кинетику процесса горения элементных реакционных смесей в системах Zr-Si-Mo-B и Hf-Si-Mo-B, о чем свидетельствуют низкие значения эффективной энергии активации процесса горения 33-49 кДж/моль;

2. Определена стадийность структурно-фазовых превращений в волне горения смесей Zr-Si-Mo-B, Hf-Si-Mo-B, заключающаяся в том, что в системе Zr-Si-Mo-B первичные кристаллы ZrB₂ формируются из расплава, в системе Hf-Si-Mo-B фаза HfB₂ зарождается в зоне прогрева по газотранспортному механизму с участием летучих оксидов бора, а вторичные фазы ZrB₂, HfB₂, ZrSi₂, HfSi₂ и MoSi₂ образуются в зоне горения.

3. Показано, что полученные магнийтермическим или элементным синтезом композиционные порошки ZrB₂-ZrSi₂-MoSi₂ и HfB₂-HfSi₂-MoSi₂ являются гетерофазными, причем каждая частица состоит из субмикронных боридных и силицидных зерен.

4. Установлены интервалы плавления в системах Zr-Si-ZrB₂-ZrSi₂-MoSi₂ и Zr-Si-HfB₂-HfSi₂-MoSi₂. Увеличение добавки ZrB₂-ZrSi₂-MoSi₂ приводит к расширению интервала плавления в 2-6 раз, росту температур начала плавления с 1420 °С до 1560 °С и полного расплавления с 1440 °С до 1670 °С. Добавка HfB₂-HfSi₂-MoSi₂ слабо влияет на температуру начала плавления, но увеличивает температуру полного расплавления до 1510-1550 °С.

5. Кинетика окисления керамики $ZrB_2-ZrSi_2-MoSi_2$ при $T=1200$ °С подчиняется параболическому закону, что указывает на существенное влияние эволюционных изменений в структуре формируемых оксидных пленок, а керамики $HfB_2-HfSi_2-MoSi_2$ – логарифмическому закону со скоростью окисления менее $2,8 \times 10^{-5}$ мг/(см²×с). Механизм окисления определяется формированием многослойных структур, состоящих из слоя сложнолегированного боросиликатного стекла $SiO_2 \cdot B_2O_3$ и подслоев на основе оксидов ZrO_2 , $ZrSiO_4$ или HfO_2 , $HfSiO_4$.

Практическая значимость

1. Разработаны составы и способы получения новых гетерофазных порошков на основе боридов и силицидов циркония, гафния и молибдена. В депозитарии НИТУ «МИСиС» зарегистрированы ноу-хау № 06-164-2018 ОИС от 07.09.2018 г. «Состав и способ получения гетерофазного порошкового полуфабриката на основе боридов и силицидов гафния и молибдена для осаждения высокотемпературных защитных покрытий» и ноу-хау № 09-164-2019 ОИС от 09.10.2019 «Состав и способ получения керамики на боридной, карбидной и силицидной основе, стойкой к динамическому воздействию высокотемпературного газового потока». Данные РИД переданы по лицензионным договорам АО «Композит» (г. Королев) для промышленного освоения и коммерциализации.

2. Найдены оптимальные условия синтеза гетерофазных порошков в системах $ZrB_2-ZrSi_2-MoSi_2$ и $HfB_2-HfSi_2-MoSi_2$ и технологические режимы их горячего прессования. Разработаны технологическая инструкция ТИ 49-11301236-2021 на процесс изготовления гетерофазных порошков на основе боридов и силицидов гафния, циркония и молибдена методом СВС и технические условия ТУ 24.45.30-001-02066500-2020 «Масса порошковая гетерофазная для формирования матрицы структурно-интегрированного композиционного материала».

3. В АО «Композит» (г. Королев) проведена апробация керамических материалов в системах $ZrB_2-ZrSi_2-MoSi_2$ и $HfB_2-HfSi_2-MoSi_2$. Лучшие составы рекомендованы к применению в потоках окислительного газа до $4,2$ МВт/м² и температуре до 2500 °С.

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: VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи (1-5 октября 2018 г, Суздаль); XV Российская Ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (16-18 октября 2018 г, ИМЕТ РАН, Москва); Международная конференция «Синтез и консолидация порошковых материалов SCPM-2018 (23-26 октября 2018 г, Черноголовка); 15-я ежегодная Молодёжная конференция «Новые материалы и технологии в ракетно-космической, авиационной и других ведущих высокотехнологичных отраслях промышленности» (26-28 июня 2019 г., Звездный городок); XV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis (16-20 сентября 2019 г, НИТУ «МИСиС», Москва); XXII международная научно-техническая конференция «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов» (15-17 октября 2019 г, Обнинск); VII Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО-2020 (18-22 мая 2020 г., ИМЕТ РАН, Москва); XV Всероссийский симпозиум по горению и взрыву (29.11 – 04.12.2020 г., Москва); 12-й Международный симпозиум «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка» (7–9 апреля 2021 г., Минск); Всероссийская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы науки и техники. 2021» (17-19 марта 2021 г., Ростов-на-Дону).

Основные положения, выносимые на защиту

1. Закономерности влияния условий синтеза и состава реакционных смесей Zr-Si-Mo-B и Hf-Si-Mo-B на кинетику и механизмы горения.
2. Механизмы структурно-фазовых превращений в волне горения реакционных смесей Zr-Si-Mo-B и Hf-Si-Mo-B.
3. Результаты сравнительного анализа морфологии, гранулометрического и фазового составов гетерофазных керамических порошков ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ и HfB_2 - $HfSi_2$ - $MoSi_2$, полученных по схемам прямого синтеза из элементов и магнийтермического

восстановления из оксидного сырья.

4. Технологии получения порошков ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ и HfB_2 - $HfSi_2$ - $MoSi_2$ методом СВС по схемам прямого синтеза из элементов и магнийтермического восстановления из оксидного сырья.

5. Закономерности влияния технологических параметров горячего прессования на структуру и свойства керамики из порошков ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ и HfB_2 - $HfSi_2$ - $MoSi_2$. Результаты комплексных сравнительных исследований фазового состава, микроструктуры и свойств полученных керамик.

6. Экспериментальные зависимости интервалов плавления гетерофазных систем Zr - Si - ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ и Zr - Si - HfB_2 - $HfSi_2$ - $MoSi_2$ и результаты комплексных структурных исследований полученных слитков.

7. Результаты исследований состава, структуры и окислительной стойкости керамико-матричных композитов, полученных с использованием порошков ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ и HfB_2 - $HfSi_2$ - $MoSi_2$.

Публикации

По материалам диссертации имеется 16 публикаций, в том числе: 4 статьи в журналах из перечня ВАК и входящих в базы данных Scopus и Web of Science, 10 тезисов докладов в сборниках трудов научных конференций, 2 «Ноу-хау», зарегистрированных в депозитарии НИТУ «МИСиС».

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, общих выводов, списка использованных источников и 5 приложений. Диссертация изложена на 167 странице, содержит 19 таблиц, 68 рисунков. Список использованной литературы содержит 161 источник.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Общая характеристика высокотемпературных керамик на боридной, карбидной и силицидной основе: физико-механические и теплофизические свойства, перспективы применения в качестве прекурсоров для получения керамико-матричных материалов

Керамика представляет собой неорганические неметаллические материалы, состоящие из ионных, ковалентных или смешанных связей. Керамические материалы характеризуются превосходной комбинацией свойств по сравнению с металлами, которые их образуют. Среди керамики принято выделять отдельный класс материалов, которые называют сверхвысокотемпературной керамикой (СВТК с англ. УНТС), с температурой плавления выше 3000 °С. К сверхвысокотемпературной керамике относят материалы на основе боридов, нитридов и карбидов переходных металлов (Ti, Zr, Hf, Ta, Nb) и различные их комбинации.

Из перечисленных материалов дибориды гафния (HfB_2) и циркония (ZrB_2) наиболее перспективны для высокотемпературных применений. В таблице 1 приведены свойства диборидов ZrB_2 и HfB_2 . Эти материалы характеризуются очень прочными связями между атомами бора, но эти связи не такие прочные, как в карбидах, поэтому температуры плавления боридов ниже. Однако, благодаря связям В-В бориды имеют высокую теплопроводность и электрическую проводимость по сравнению с карбидами и нитридами переходных металлов, а также низкие коэффициенты теплового расширения, что в совокупности определяет их хорошую стойкость к тепловому удару.

Таблица 1 – Свойства ZrB_2 и HfB_2 [1-5]

| | Плотность, г/см^3 | $T_{\text{пл}}$, °С | КТР, $\times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ | Теплопроводность, $\text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$ | Твердость, ГПа | Модуль упругости, ГПа |
|----------------|-------------------------------|-------------------------|---|---|-------------------|-----------------------------|
| ZrB_2 | 6,2 | 3245 | 5,9 -6,8 | 60 | 20-25 | 340-500 |
| HfB_2 | 11,2 | 3380 | 6,3 | 104 | 21-28 | 480 |

Дибориды ZrB_2 и HfB_2 характеризуются примитивной гексагональной кристаллической структурой типа AlB_2 с пространственной группой $P6/mmm$ (рисунк 1, а). Это слоистая структура расположена в гексагональной плотноупакованной решетке и представлена чередующимися слоями металла и бора, которые образуют 2-мерные кольца, перпендикулярные оси c (рисунк 1, б). Каждый атом металла, которой расположен в узлах решетки, окружен шестью равноудаленными соседними атомами металла в своей плоскости и 12 равностоящими атомами бора (шесть выше и шесть ниже слоя металла). В тоже время каждый атом бора окружен тремя соседними атомами бора в своей плоскости и шестью атомами металла (три над и под слоем бора) [3]. Комбинация связей металл-металл, бор-бор и металл-бор влияет на свойства боридов и отвечают за их высокую твердость. В системе $Zr-B$ и $Hf-B$ также существуют другие менее изученные и менее термохимически стабильные структуры: Zr_3B_2 , Zr_3B_4 , Zr_2B_3 , ZrB , ZrB_{12} , HfB и HfB_{12} [1].

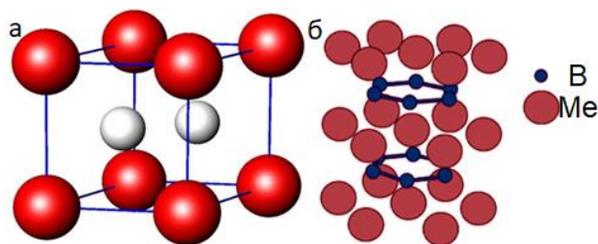


Рисунок 1 – Модель кристаллической структуры диборидов переходных металлов: (а) Общая схема кристаллической структуры типа AlB_2 и расположение атомов для диборидов переходных металлов; (б) ГПУ решетка со слоями металла и бора [3]

Принимая во внимание все преимущества ZrB_2 и HfB_2 , чаще всего их применяют с кремнийсодержащими добавками SiC , $ZrSi_2$, $HfSi_2$ и $MoSi_2$. Карбид кремния SiC является важным конструкционным керамическим материалом, сочетающим такие свойства, как высокая стойкость к окислению, сохранение прочности при высоких температурах, высокая износостойкость, высокая теплопроводность и хорошая стойкость к тепловому удару. Это обусловлено сильными ковалентными связями между атомами кремния и углерода. Однако это соединение трудно консолидировать с помощью технологий порошковой металлургии из-за крайне низкого коэффициента самодиффузии [6]. В силицидах переходных металлов наблюдается сложное фазовое поведение и стехиометрия

между металлами и кремнием, что приводит к формированию различных структур. Данные соединения содержат три типа связей: Me–Me, Me–Si и Si–Si. Силициды переходных металлов как типичные интерметаллические соединения обычно имеют высокие температуру плавления, электрическое сопротивление, стойкость к окислению и коррозии, хорошие химическую стабильностью и стабильность при высоких температурах, а также они обычно нерастворимы в щелочных растворах и неорганических кислотах (за исключением плавиковой кислоты) [7]. Дисицид циркония является примером стехиометрических силицидов с орторомбической кристаллической структурой и температурой плавления 1620 °С, сочетающий высокие модуль упругости (около 200 ГПа), предел текучести на сжатие при высоких температурах (около 200 МПа при 1100 °С), электрическую проводимость ($2,5 \cdot 10^6$), теплопроводность (97,2 Вт/м·К) и низкую плотность (4,88 г/см³) [8, 9]. Основное препятствие для его использования возникает из-за хрупкости при температурах ниже 900 °С. Дисицид молибдена представляет собой интерметаллическое соединение с плотностью около 6,26 г/см³, тетрагональной кристаллической структурой с симметрией I4/mmm и температурой плавления ~ 2030 °С. Его основными характеристиками являются достаточно высокая стойкость к окислению на воздухе и в окислительной атмосфере при температурах до 1800 °С, высокотемпературная пластичность и относительно низкое удельное электрическое сопротивление (~ 21,5 Ом·см при 22 °С) [10].

В настоящее время перспективным вариантом для применения многокомпонентных керамик на боридной, карбидной и силицидной основе является создание углерод-керамических композитов типа C/C–ZrB₂(HfB₂)–ZrSi₂(HfSi₂)–SiC–MoSi₂. Необходимость в углерод-керамических материалах связана с недостатками углеродных композиционных материалов, которые считаются одними из наиболее важных материалов для производства высокотемпературных конструкций благодаря их низкой плотности (1,3–2,1 т/м³) и коэффициенту теплового расширения, высокой прочности, вязкости разрушения и теплопроводности, высокому сопротивлению тепловому удару и эрозии, высокой надежности и коррозионной стойкости, а также способности сохранять прочностные характеристики при температурах до 2500 °С [5, 11, 12]. Однако, основным недостатком углеродных материалов, который препятствует его внедрению в реальные теплонагруженные конструкции, является высокая скорость окисления при температурах

выше 400-500 °С и коррозия в азоте при высоких температурах, в результате чего компоненты композиционных материалов (углеродные волокна) подвергаются термоокислительной деструкции, следствием чего является нарастание пористости и быстрое снижение прочности [12, 13]. Даже в среде спокойного воздуха (при 400-500 °С) газовая коррозия большинства углеродных материалов сопровождается образованием летучих оксидов СО (преимущественно) и СО₂, а при $t > 1300$ °С – приобретает катастрофический характер, вплоть до их полного выгорания. Таким образом, наиболее эффективным методом повышения стойкости к окислению и абляции считается модификация матрицы углерод-углеродных композитов многокомпонентной высокотемпературной керамикой на боридной, карбидной и силицидной основе [5].

1.2. Особенности механизмов статического и динамического окисления керамик на боридной, карбидной и силицидной основе

1.2.1. Окисление боридов ZrB₂ и HfB₂

Механизмы окисления ZrB₂ и HfB₂ при различных температурах на воздухе изучали еще в 50 – 70 -х годах прошлого века [14, 15]. На сегодняшний день известно о 9 возможных окислительно-восстановительных реакциях между ZrB₂/HfB₂ и кислородом [16]. Однако, наиболее термодинамически вероятными являются реакции стехиометрического окисления ZrB₂ и HfB₂ в соответствии с формулами (1) и (2) [17-19]:



Предложено [17] выделять три основных температурных интервала окисления диборидов ZrB₂ и HfB₂: при температурах ≤ 1000 °С, от 1000 до 1800 °С и ≥ 1800 °С (рисунок 2). В процессе окисления ZrB₂ и HfB₂ в температурных интервалах ≤ 1000 °С, от 1000 до 1800 °С на их поверхности образуется двухфазный слой, состоящий из пористых оксидов ZrO₂/HfO₂ и борного ангидрида В₂О₃. В этом случае борный ангидрид В₂О₃ находится в жидком состоянии и образует непрерывный слой, тем самым заполняя поры в

ZrO₂/ HfO₂ и уменьшая перенос кислорода вглубь материала. Ограничением скорости диффузии кислорода является его растворение в жидком борном ангидриде B₂O₃. При этом наблюдается видоизменение микроструктуры зерен ZrO₂ от равноосных (≤ 1000 °C) до столбчатых (1000 до 1800 °C) [17, 20].

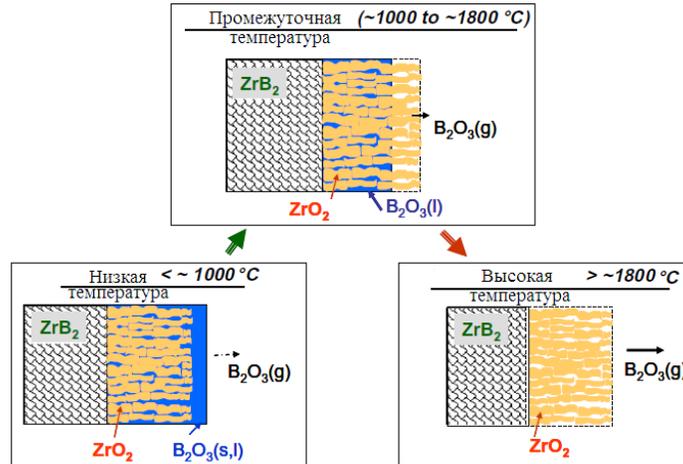


Рисунок 2 – Схемы температурных режимов окисления ZrB₂ [17]

Вместе с тем, в связи с низкой температурой плавления (450 °C) и высоким давлением пара (рисунок 3) при температурах выше 1000 °C на поверхности материала происходит также быстрое испарение B₂O₃ по реакции (3):

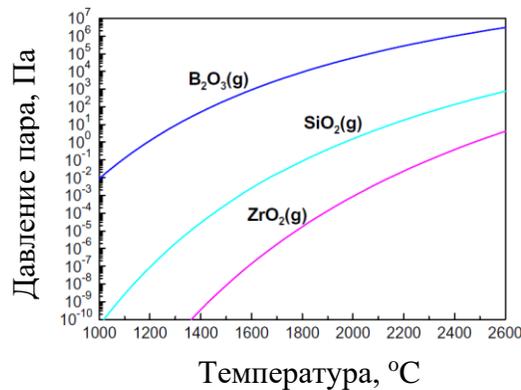
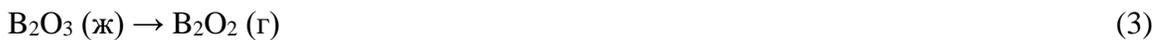


Рисунок 3 – Зависимости давления паров от температуры для B₂O₃, SiO₂ и ZrO₂, рассчитанные при атмосферном давлении [21]

Процесс испарения B_2O_3 приводит к «оголению» пористых оксидов ZrO_2/HfO_2 , тем самым ускоряя окисление всего материала, а скорость окисления ограничивается диффузией молекулярного кислорода между столбчатыми зёрнами ZrO_2/HfO_2 [17-19, 22, 23]. С ростом температуры окисления ZrB_2 и HfB_2 происходит образование газообразного оксида бора BO_2 и низших оксидов B_2O_2 , BO и B_2O [16]. При охлаждении до комнатной температуры тетрагональная метастабильная модификация ZrO_2/HfO_2 превращается в стабильную моноклинную, которая и наблюдается преимущественно в продуктах окисления ZrB_2 и HfB_2 [20, 21, 24-26].

1.2.2. Окисление многокомпонентных керамик на основе ZrB_2 и HfB_2 легированных добавками карбидов и силицидов

Сильное окисление ZrB_2 и HfB_2 уже при температурах выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ограничивает их применение в чистом виде в качестве материалов для различного рода высоконагруженных деталей и узлов, работающих в экстремальных условиях эксплуатации. Для решения данной проблемы предлагается легирование ZrB_2 и HfB_2 различными, как правило, кремнийсодержащими фазами. В качестве добавок чаще всего выступают следующие соединения: $MoSi_2$, $ZrSi_2/HfSi_2$ и SiC .

Общий положительный эффект от добавления кремния наблюдается в результате образовании оксида кремния SiO_2 , боросиликатного стекла $SiO_2 \cdot B_2O_3$ и ортосиликатов циркония и гафния $ZrSiO_4/HfSiO_4$ по реакциям (4) и (5), которые образуют плотные защитные слои на поверхности материала, а $SiO_2 \cdot B_2O_3$ и $ZrSiO_4/HfSiO_4$ к тому же обладают эффектом самозалечивания образующихся трещин в процессе окисления [27-29].



Наиболее популярной легирующей добавкой является SiC . (Особую известность получили композиты) Чаще всего в литературе можно встретить публикации, посвященные композитам типа ZrB_2-SiC , HfB_2-SiC или $ZrB_2-SiC-HfB_2$ [20, 30-34].

Основным механизмом защиты от окисления в таких материалах выступает боросиликатное стекло $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. На рисунке 4 показаны кривые изотермического окисления керамик ZrB_2 и $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ при температурах 1200 и 1400 °C [35].

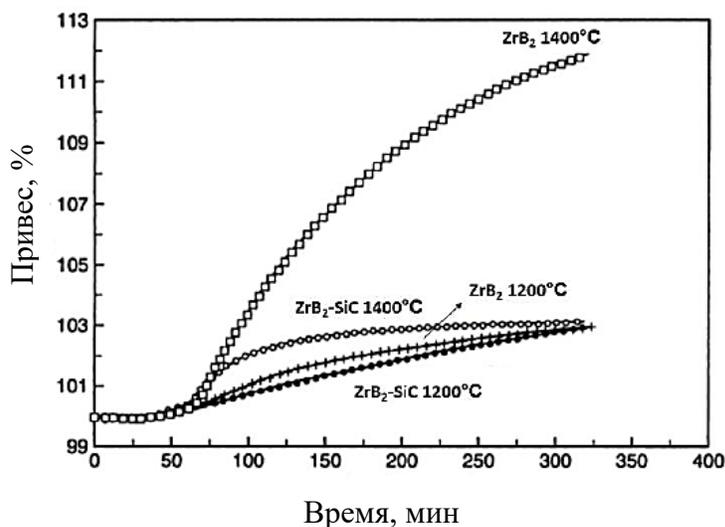


Рисунок 4 – Кривые окисления, полученные термогравиметрическим анализом, для керамик ZrB_2 и $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ при 1200 и 1400 °C [35]

Для керамики, состоящей только из ZrB_2 , прирост массы увеличился при увеличении температуры с 1200 °C до 1400 °C в результате потери защитного слоя B_2O_3 . Керамики ZrB_2 и $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ при температуре процесса 1200 °C характеризовались одинаковым приростом массы. Однако, уже при температуре 1400 °C прирост массы для керамики $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ был меньше на 13%, чем для ZrB_2 , и почти аналогичен приросту массы при 1200 °C [35]. Данный эффект объясняется более высокой стабильностью слоя боросиликатного стекла, который образовывается на поверхности керамики $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$, по сравнению с чистым B_2O_3 , образованным на поверхности керамики ZrB_2 . На рисунке 5 приведен пример микроструктуры керамического материала $\text{ZrB}_2 - 30$ об. % SiC после окисления при температуре 1500 °C в течение 30 мин с указанием образующихся оксидных слоев [36]. Оксидная пленка на поверхности керамики с общей толщиной 17 мкм состояла из 3-х слоев: (1) стеклообразный слой, обогащенный SiO_2 толщиной 5 мкм (скорее всего боросиликатное стекло, т.к. бор трудно обнаружить с помощью энергодисперсионной спектроскопии, а также из-за аморфности верхнего слоя его нельзя

изучить рентгенофазовым анализом); (2) тонкий слой ZrO_2-SiO_2 толщиной 3 мкм; (3) слой обедненный SiC, представленный фазами ZrO_2 и/или ZrB_2 толщиной 9 мкм, покрывающий неокисленную матрицу ZrB_2-SiC . По сути, защитными в этом случае являются первые два слоя, т.е. кремнийсодержащие, а образование слоя ZrO_2-ZrB_2 указывает на наличие градиента парциального давления кислорода.

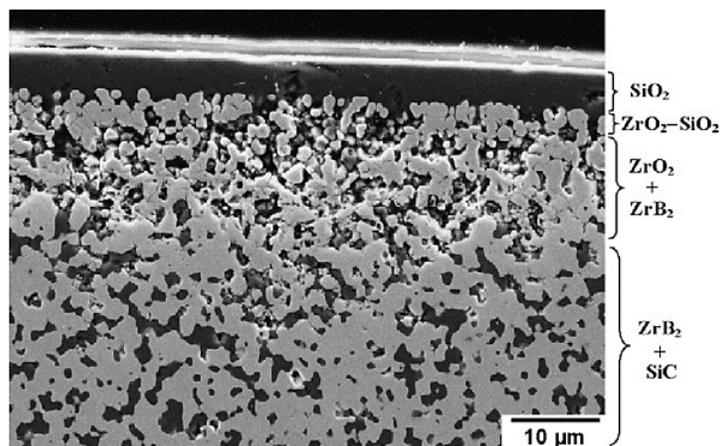


Рисунок 5 – Микроструктура керамики $ZrB_2 - 30$ об. % SiC после окисления при температуре $1500^\circ C$ в течение 30 мин в потоке воздуха [36]

Однако, применение подобных материалов ограничено температурами $1600-1700^\circ C$, что связано с особенностями окисления SiC. Окисление карбида кремния характеризуется различными механизмами, которые зависят от парциального давления кислорода и температуры, поэтому различают пассивное и активное окисление, протекающие по реакциям (6) и (7) соответственно [37-40]:



Как правило, пассивное окисление SiC (реакция 6) протекает при низкой температуре и высоком парциальном давлении кислорода, в результате чего на его поверхности образуется защитный слой SiO_2 , предотвращающий дальнейшее окисление. В свою очередь, активное окисление (реакция 7) протекает при высокой температуре и

низком парциальном давлении кислорода. При активном окислении слой SiO₂ не образуется, а происходит улетучивание оксида SiO, таким образом, SiC становится незащищенным. На рисунке 6 приведены экспериментальные и теоретические зависимости перехода пассивного к активному окислению SiC.

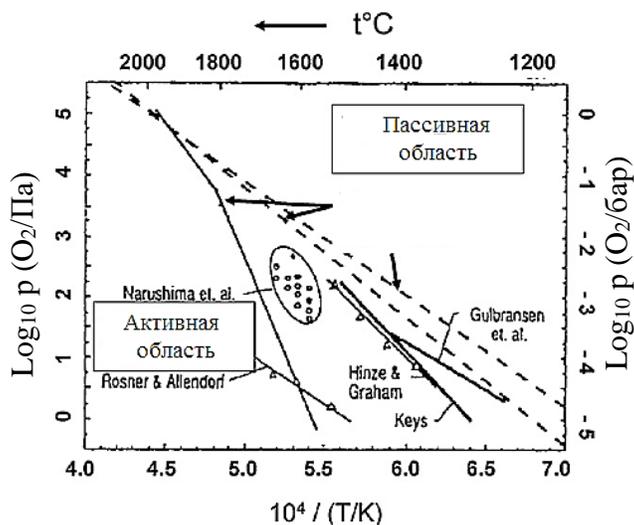


Рисунок 6 – Схема перехода активного окисления SiC к пассивному [37]

Окислительная стойкость дисилицида молибдена MoSi₂ также обусловлена наличием защитного слоя SiO₂ на его поверхности при высоких температурах. К тому же, благодаря образованию в процессе окисления MoSi₂ фазы MoO₂ и затем ее превращение в MoO₃ часть тепла во время высокоскоростного окисления расходуется на это преобразование и, тем самым, снижается скорость химического разложения поверхностных защитных слоев за счет снижения температуры поверхности [41].

Однако, слой SiO₂ защищает MoSi₂ до 1700 °С. Различают высокотемпературное и низкотемпературное окисление MoSi₂ [42]. При температурах ниже 750 °С окисление MoSi₂ происходит в соответствии со стехиометрической реакцией (8):



При температурах выше 750 °С окисление MoSi₂ соответствует реакции (9):



Наиболее ускоренное окисление MoSi_2 , даже по сравнению с высокими температурами, наблюдается именно при 400–600 °С. Это связано с накоплением MoO_3 в оксидном слое, в результате чего не образуется плотного слоя SiO_2 . К тому же, при температуре 500 °С происходит явление «чумы». Зачастую для высоконагруженных деталей в чистом виде такой материал непригоден. Однако, высокая температура плавления (> 2000 °С) [42], умеренная плотность (6,3 г/см³) [42], способности повышать уплотняемость композитов на основе ZrB_2 и HfB_2 , а также сохранять их прочность вплоть до 1500 °С, делает MoSi_2 перспективной добавкой [18, 26, 43-46]. На рисунке 7 приведена принципиальная схема процесса окисления керамики $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$.

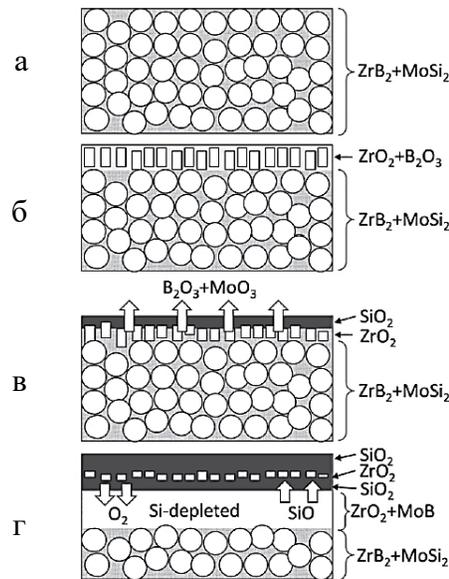


Рисунок 7 – Схема процесса окисления керамики $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$: (а) исходный материал; (б) начальное окисление при температурах $T < 1100$ °С; (в) окисление при 1100-1200 °С; (г) окисление при 1200-1500 °С [43]

Установлено, что при температурах выше 1200 °С из-за формирования защитного слоя SiO_2 на поверхности композитов $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ снижается парциальное давление кислорода в приповерхностном слое, что приводит к окислению кремния, MoSi_2 обедняется кремнием и молибден реагирует с бором в ZrB_2 с образованием MoB по

реакции (10) [43-46]:



Наличие моноборида молибдена благоприятно сказывается на электропроводности и прочности на изгиб MoSi_2 , таким образом, его можно также применять в качестве добавки к композитам $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2/\text{HfB}_2\text{-MoSi}_2$ [47-49].

В результате окисления HfSi_2 и ZrSi_2 образуется оксидная пленка, состоящая из окислов металла и кремния [50]. Влияние ZrSi_2 на скорость окисления ZrB_2 изучали еще в 80-х годах прошлого века [51]. Помимо того, что ZrSi_2 является эффективной спекающей добавкой [52-54], в результате окисления двойной керамики $\text{ZrB}_2\text{-ZrSi}_2$ образуется боросиликатное стекло и формируется плотная оксидная пленка ZrSiO_4 , способная блокировать диффузию кислорода вглубь материала, залечивать трещины и поверхностные дефекты и, следовательно, препятствовать дальнейшему окислению материала, что способствует повышению стойкости к окислению материалов, содержащих данную фазу [52, 55-57]. Однако, необходимо помнить, что в интервале температур 1200-1500 °С возможна обратная реакция разложения ZrSiO_4 на SiO_2 и ZrO_2 .

1.2.3. Стойкость керамико-матричных материалов к абляции

Чаще всего для изготовления деталей, работающих в условиях высокоскоростных газовых потоков, применяют композиционные материалы на основе ZrB_2 и HfB_2 . На рисунке 8 представлена модель нагрева высокоэнтальпийным потоком диссоциированного воздуха (энтальпия $H_0=16$ МДж/кг) детали из керамики $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$. Из рисунка видно, что в центре образца температуры достигают 2450 °С. При этом нагрев складывается из тепла, поступившее от потока газа, и тепла, выделяющегося при протекающих на поверхности химических процессов (окисление и рекомбинация атомов кислорода и азота) [58]. Если материалы изделий будут характеризоваться достаточно высокой теплопроводностью, то при повышении температур в локальных областях керамический композит сможет выводить это тепло через себя из системы, тем самым предотвращая разрушение деталей. Кроме этого, высокоскоростной поток содержит

большое количество диссоциированных газов O, O₂, N, NO и N₂, которые участвуют в химических реакциях с материалом (окисление), а также в реакциях каталитической рекомбинации с образованием молекул O₂, N₂ и NO [58].

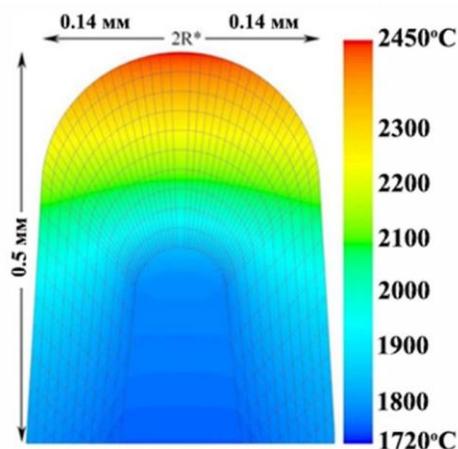


Рисунок 8 – Модель распределения температуры по образцу ZrB₂-SiC с радиусом кривизны 0.14 мм и высотой 0.5 мм [58]

Xiaowu Chen и др. [59] проводили эксперименты по абляции в условиях обдува воздушной плазмой образцов Cf/SiC-ZrC-ZrB₂ размером 5×30×60 мм, размещенных вертикально в направлении пламени при температурах в диапазоне 1800–2400 °С в течение 60 с. Схематическое изображение механизма абляции Cf/SiC-ZrC-ZrB₂ представлено на рисунке 9. Механизм абляции композита Cf/SiC-ZrC-ZrB₂ состоял из трех процессов: (1) окисления матрицы SiC-ZrC-ZrB₂; (2) испарения оксидных фаз и (3) эрозии. При температурах процесса < 2000 °С поверхность матрицы SiC-ZrC-ZrB₂ окислялась до плотной окисной окалины SiO₂-ZrO₂-B₂O₃, а окисление SiC протекало пассивным образом. При температурах процесса < 2000 °С поверхность матрицы SiC-ZrC-ZrB₂ окислялась до плотной окисной окалины SiO₂-ZrO₂-B₂O₃, а окисление SiC протекало пассивным образом. При более высокой температуре абляции (> 2000 °С) начинало преобладать активное окисление SiC, которое его истощало, и выделению газообразного SiO, что приводило к образованию пористого слоя под оксидной пленкой. При температуре до 2200 °С в результате сильного испарения B₂O₃ и SiO₂ происходило повреждение целостности оксидной пленки и выделения фазы ZrO₂ из нее. Частицы ZrO₂ росли и агломерировались. Уменьшение жидкой оксидной фазы приводило к потере

адгезии между композитом и оксидной пленкой, в результате чего последняя отслаивалась при механическом воздействии пламени.

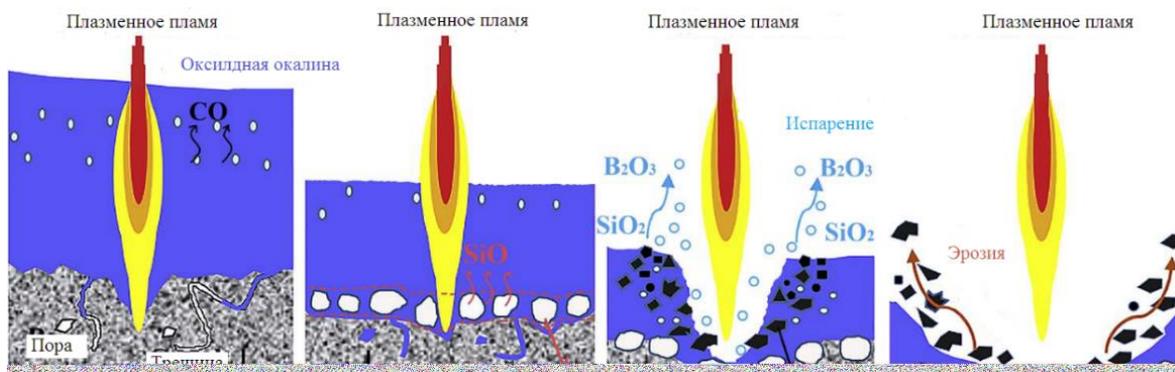


Рисунок 9 – Схема механизма абляции композитов $C_f/SiC-ZrC-ZrB_2$ [59]

Также было отмечено, что при низких температурах абляции (1800–2000 °C) композитов массовая и линейная скорости уноса характеризовались отрицательными значениями из-за образования оксида $SiO_2-ZrO_2-B_2O_3$, в то время как при более высоких температурах процесса (2000–2400 °C) значения скоростей уноса становились положительными благодаря активному окислению SiC и испарению B_2O_3 и SiO_2 (рисунок 10).

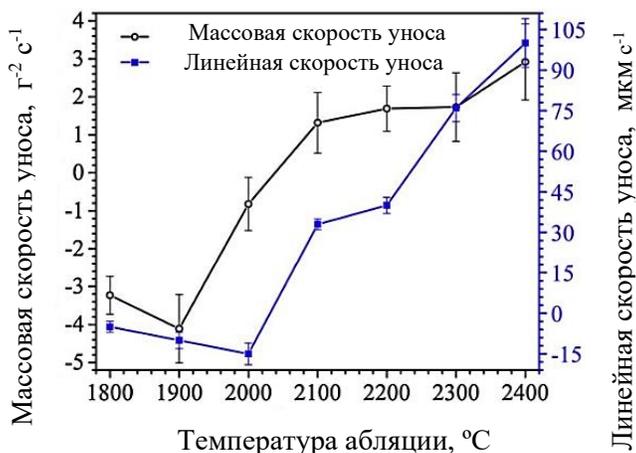


Рисунок 10 – Зависимость массовой и линейной скоростей уноса материала от температуры абляции [59]

В работах Yue Liu и др. [60, 61] абляционным испытаниям подвергались

композиции C/C-SiC-ZrB₂, полученные из смеси порошков Si, B₄C и ZrSi₂. Внешний вид и микроструктура образцов после абляции в оксиацетиленовой горелке с тепловым потоком 2,38 МВт/м² в течение 60 с приведены на рисунке 11.

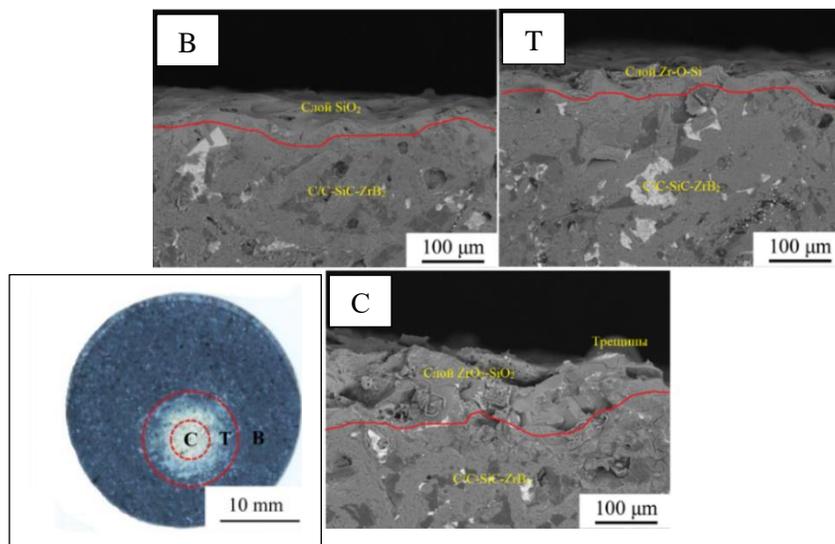


Рисунок 11 – Внешний вид образцов C/C-SiC-ZrB₂ после абляции: В – крайняя область; Т – переходная область; С – центральная область [60]

В поперечном сечении образцов после абляции наблюдались три различные области, которые отличались по составу оксидного слоя, а толщина этого слоя увеличивалась с 20 до 100 мкм от края до центра абляционного пятна. Также авторами было установлено, что при введении двухфазной керамики Si-ZrB₂ в состав пористых композитов C/C происходило снижение линейной и массовой скоростей абляции модифицированных композитов с $10,28 \times 10^{-3}$ мм/с до $6,72 \times 10^{-3}$ мм/с и с $3,08 \times 10^{-3}$ до $0,61 \times 10^{-3}$ г/с соответственно. Введение керамики SiC-ZrB₂ в C/C композит приводило к увеличению прочности на изгиб на 48 % по сравнению с чистыми углеродными материалами, а после абляции прочность на изгиб C/C-SiC-ZrB₂ уменьшалась с $116,3 \pm 9$ до 95 ± 15 МПа, в то время как для чистых углеродным материалов с 78 ± 10 до 31 ± 14 МПа, в результате чего прочность на изгиб модифицированных композитов после абляции была выше в 3 раза. Таким образом, сохранение прочности на изгиб композитов C/C и C/C-SiC-ZrB₂ составляло 39,7 и 81,6 % соответственно. Это говорит о том, что композиты,

модифицированные дополнительными фазами, обладают лучшим сопротивлением абляции и превосходными механическими свойствами при высоких температурах [60].

Yan Jia и др [62] изучали механические свойства и структуру C/C-ZrC-SiC-ZrB₂ композитов при высоких температурах 1500-2400 °С. Например, после испытаний на растяжение при температуре 1700 °С предел прочности и модуль упругости C/C-ZrC-SiC-ZrB₂ композитов составляли 136 МПа и 43,3 ГПа в результате усиление связи между матрицей и волокном, в то время как при температуре 25 °С значения данных характеристик были 99,3 МПа и 48,2 ГПа. Прочность на изгиб композитов C/C-ZrC-SiC-ZrB₂ незначительно уменьшалась при повышении температуры окружающей среды во время испытания, однако значения оставались на высоком уровне даже при 1800 °С (223 МПа). Также в работе изучали механические свойства композита C/C-ZrC-SiC-ZrB₂ после термической обработки при температурах 1800, 2100 и 2400 °С. После термообработки предел прочности на изгиб и модуль упругости композитов значительно снижались до 153-88 МПа и 23,8-16,7 ГПа (в зависимости от температуры) соответственно из-за эрозии волокон и повреждений матрицы.

Jia-Ping Zhang и др. в работе [63] исследовали поведение в процессе абляции при высоких температурах C/C-HfB₂-SiC композитов в форме модельных носовых колпачков, которые используют в реальных условиях. На рисунке 12 показан внешний вид образцов композитов C/C и C/C-HfB₂-SiC после испытаний на абляцию при различных температурах. Из рисунка 12 видно, что образцы C/C-HfB₂-SiC покрываются продуктами окисления белого цвета в процессе абляции с увеличением теплового потока, а, следовательно, и температуры в центре образца, увеличивается и площадь покрытия данными продуктами. Авторы обнаружили, что с повышением теплового потока линейные и массовые скорости абляции как образцов C/C (0,0032-0,0049 г/с и 0,0196-0,0282 мм/с), так и образцов C/C-HfB₂-SiC (0,0021-0,0036 г/с и 0,0147-0,0229 мм/с) увеличиваются. Тем не менее, повышение скоростей уноса материала для C/C-HfB₂-SiC было ниже. Лучшие показатели образцов C/C-HfB₂-SiC при значении теплового потока 2,38 МВт/м² связаны с образованием в процессе высокотемпературных испытаний боросиликатного стекла на поверхности, которое выполняло защитные функции. Однако, после повышения теплового потока до 4,18 МВт/м² произошло увеличение температуры и удаление боросиликатного стекла с поверхности, а также частичное разрушение образца.

Таким образом, введение фаз HfB_2 и SiC заметно повысило стойкость углеродных материалов к действию высокотемпературных потоков при $2400\text{ }^\circ\text{C}$ [63].

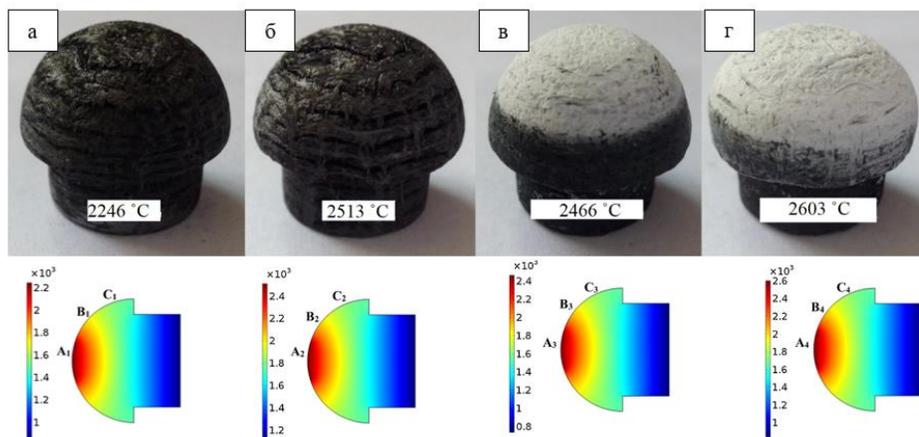


Рисунок 12 – Внешний вид образцов из C/C (а) (б) и $\text{C/C-HfB}_2\text{-SiC}$ (в) (г) после испытаний на абляцию при разных температурах в центре образца [63]

1.3. Методы получения гетерофазных высокотемпературных керамик на боридной, карбидной и силицидной основе

1.3.1. Получение порошков гетерофазных высокотемпературных керамик

1.3.1.1 Прямой синтез из элементов в режиме горения

Одним из наиболее перспективных способов синтеза порошковой керамики ZrB_2 и HfB_2 является прямой самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) из элементов в режиме горения [64–66]. Суть данного метода заключается в применении экзотермических реакций между исходными компонентами с образованием большого количества теплоты. Например, синтез керамик ZrB_2 и HfB_2 происходит путем протекания высокоэкзотермических ($\Delta H^\circ = -323$ и -328 кДж, соответственно, при 298 К) реакций (11) и (12) между бором и металлическим Zr/Hf [67, 68]:



Данный метод синтеза был открыт еще в 1967 году учеными А.Г. Мержановым, И.П. Боровинской и В.М. Шкиро [69], как эффективный способ получения тугоплавких керамических материалов различного назначения. Метод особенно актуален для получения боридов, силицидов и карбидов переходных металлов (ZrB_2 , HfB_2 , TaB_2 , $ZrSi_2$, $HfSi_2$, TiC , ZrC , HfC и др.), так как при взаимодействии компонентов перечисленных соединений выделяется такое количество теплоты, которое приводит к их разогреву до температур вплоть до $3000\text{ }^\circ\text{C}$, и происходит образование тугоплавких соединений без каких-либо внешних энергетических затрат.

Синтез из элементов обычно проводят в инертной или восстановительной атмосфере для предотвращения образования оксидных примесей в результате высокого сродства Zr и Hf к кислороду. Благодаря высоким скоростям нагрева и охлаждения, получаемые продукты характеризуются высокой концентрацией дефектов, что благоприятно сказывается на последующей консолидации продуктов СВС [68].

I.V. Iatsyuk и соавт. [70] получали керамику ZrB_2 -SiC из элементных порошков Zr, B, Si и C с различным соотношением фаз в составе продуктов синтеза. Температура горения, при которой происходил синтез, достигала $2273\text{--}3123\text{ K}$ в зависимости от составов реакционных смесей. В работе [71] с помощью элементного синтеза получали многокомпонентную керамику $MoSi_2$ - HfB_2 - MoB , а в [72-74] описано получение композитов ZrB_2 -SiC-ZrC по средствам синтеза из порошков Zr, B_4C , Si и графита.

1.3.1.2 Боротермическое восстановление оксидов

Бориды циркония и гафния также могут быть получены восстановлением их оксидов элементарным бором [67, 68, 75]. В этом случае бор выступает и как восстановитель, и как основной реагент для формирования боридов:



Однако, этот метод синтеза боридов не получил широкого распространения в

результате ряда недостатков: (1) полученные продукты содержат большое количество B_2O_3 , что оказывает негативное влияние на последующую консолидацию порошков [67, 76]; (2) для удаления B_2O_3 необходима дополнительная операция вакуумного отжига при $1750\text{ }^\circ\text{C}$ [67, 77, 78]; (3) в готовых продуктах после боротермического восстановления может содержаться достаточное количество исходных частиц ZrO_2 [67]. S. Ran et. al. установили, что морфология синтезированного порошка зависит от температуры реакции. Частицы порошков ZrB_2 , полученных при 1000 и $1200\text{ }^\circ\text{C}$, характеризовались фасеточной формой, а после отжига при 1500 и $1650\text{ }^\circ\text{C}$ форма частиц порошка менялась на более сферическую (рисунок 13) [79]. Преобразование морфологии частиц порошков ZrB_2 на сферическую при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ авторы связывают с удалением из системы B_2O_3 . Таким образом, стабилизация фасеточной морфологии может быть связана с наличием жидкой фазы в процессе синтеза.

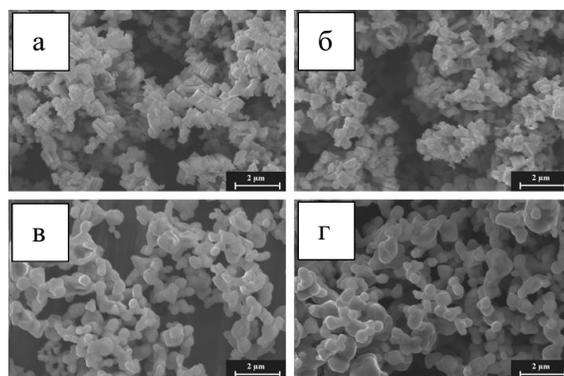


Рисунок 13 – Микроструктуры порошков ZrB_2 , после боротермического восстановления при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (а), $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (б) и термической обработки порошка при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ (в) и $1650\text{ }^\circ\text{C}$ (г) [79]

1.3.1.3 Карботермическое восстановление оксидов

Наиболее популярным и промышленно привлекательным способом синтеза керамики ZrB_2 и HfB_2 является карботермическое восстановление благодаря возможности контролировать процесс и относительно не высокой стоимости сырья. Углерод обладает способностью вытеснять атомы кислорода из структуры ZrO_2 и заменять их атомами бора, поэтому карботермическое восстановление также известно, как бор/карботермический

процесс [67, 80]. Карботермический процесс получения ZrB_2 может быть описан следующими реакциями [67, 81, 82], в которых в качестве источника бора применяются B_4C и B_2O_3 :



Реакции карботермического восстановления являются сильно эндотермическими (энтальпия реакции (18) составляет 1476 кДж при 298 К), в результате чего они термодинамически благоприятны при температурах выше 1500 °С, поэтому синтез боридов обычно проводят при температурах около 2000 °С [68, 83–85]. В процессе восстановления также образуются значительные объемы газов, которые необходимо удалять для продолжения реакции восстановления. Для формирования боридов в реакционную смесь зачастую нужно добавлять избыток B_2O_3 . Наконец, в продуктах синтеза наблюдается нежелательные примеси B_2O_3 , карбидов и углерода [68].

Реакции восстановления между оксидами металлов и B_4C также являются эндотермическими. Однако они становятся благоприятными при температурах ниже, чем соответствующие реакции с углеродом. Например, реакция (17) становится благоприятной при температуре около 1200 °С. К некоторым преимуществам восстановления оксидов карбидом бора можно отнести пониженный уровень примесей углерода, B_2O_3 и оксидов в продуктах реакции [68].

1.3.1.4 Металлотермическое восстановления оксидов

Сущность металлотермического восстановления заключается во взаимодействии активных металлов (Al, Mg) с оксидами. Такие реакции (19), (20) и (21) относятся к термитному типу и являются весьма экзотермическими (например, рассчитанная энтальпия реакции (20) составляет $\Delta H_{298}^{\circ} = -989$ кДж/моль) [67, 68, 86].





Несмотря на то, что алюминий часто применяется в качестве восстановителя, он характеризуется некоторыми недостатками по сравнению с магнием. Согласно электрохимическому ряду активности металлов, алюминий находится ближе к водороду, тем самым являясь менее активным восстановителем по сравнению с магнием. К тому же, по диаграмме Эллингема (зависимости ΔG° от температуры) (рисунок 14) [87] металл, линия которого на диаграмме лежит ниже, является более эффективным восстановителем (линия MgO), чем тот, линия которого выше (Al_2O_3).

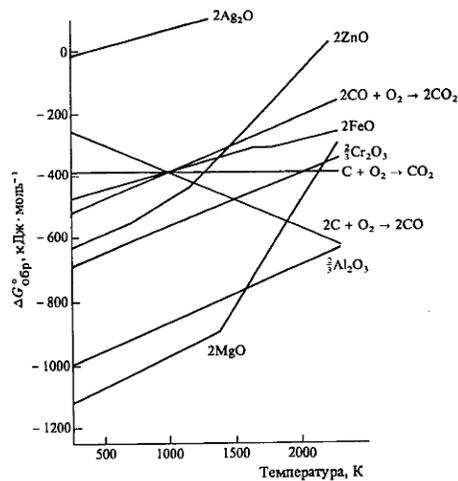


Рисунок 14 – Диаграмма Эллингема (химическое сродство элементов к кислороду при различных температурах) [87]

Наконец, магний является более привлекательным металлом для восстановления оксидов ZrO_2 , HfO_2 , B_2O_3 , SiO_2 и т.д. (т.е. для получения керамических многокомпонентных порошков) благодаря возможности легкого удаления побочного продукта восстановления (выщелачивания) MgO.

Kian Kasraee и др. [88] схематически проиллюстрировали синтез нанокompозита $\text{B}_4\text{C-SiC-HfB}_2$ с помощью магнийтермического восстановления (рисунок 15).



Рисунок 15 – Механизм синтеза $V_4C-SiC-HfB_2$ магнийтермическим восстановлением оксидных прекурсоров [88]

1.3.1.5 Химические методы получения с использованием газофазных реакций и растворов

Для получения керамики ZrB_2 и HfB_2 можно применять золь-гель метод. Этот метод характеризуется растворением одного или нескольких компонентов в жидкой среде. В качестве растворимых источников бора применяют борную кислоту (H_3BO_3) и алкоксиды бора. Растворимыми материалами, содержащими металл или оксид металла, являются алкоксиды металлов, дикетонаты металлов и карбоксилаты металлов. В процессе золь-гель метода металлоорганические соединения подвергаются реакциям гидролиза и конденсации с образованием полимерных или коллоидных предшественников оксидов металлов. К преимуществам золь-гель технологии относится более тщательное смешивание компонентов (на атомном или молекулярном уровне) и возможность управления размером зерен и распределением фаз в полученном продукте, что влияет на свойства получаемых материалов. Однако, смешивание на начальных этапах процесса не гарантирует поддержания такой же высокой степени смешивания на последующих этапах обработки. К тому же, удаление жидкой среды не должно приводить к расслоению компонентов [89]. Хие и др. получали с помощью золь-гель метода оксид циркония, а затем подвергали его термической обработке при $1800\text{ }^\circ\text{C}$ в смеси с графитом и борной кислотой с образованием частиц ZrB_2 размером $200-600\text{ нм}$ [89].

В работе [90] для получения порошка ZrB_2 в качестве источников циркония и бора авторы применяли *H*-пропоксид циркония (концентрация 70 мас.%) и борную кислоту, а в качестве источника углерода служил сорбит ($C_6H_{14}O_6$). Общая технологическая схема синтеза наноразмерных порошков ZrB_2 представлена на рисунке 16. На начальном этапе процесса H_3BO_3 (1,55 г) и $C_6H_{14}O_6$ (2,75 г) растворяли в $AcOH$ (6 мл) и полученную смесь непрерывно перемешивали при 60 °С в течение 1 часа. Далее однородный и прозрачный раствор охлаждали до комнатной температуры и добавляли $Zr(OPr)_4$ (4,68 г) при непрерывном перемешивании в течение 0,5 ч. Стабильный и прозрачный золь обрабатывали при 70 °С в течение 4 ч до получения влажного геля. Наконец, бинарный гель сушили при температуре 120 °С в течение 6 ч до получения порошкового прекурсора. Порошковый прекурсор нагревали в трубчатой печи для проведения карботермического восстановления при 1500 °С в течение 1 ч в атмосфере аргона. Полученный порошок ZrB_2 с размером кристаллов около 100 нм охлаждали до комнатной температуры.

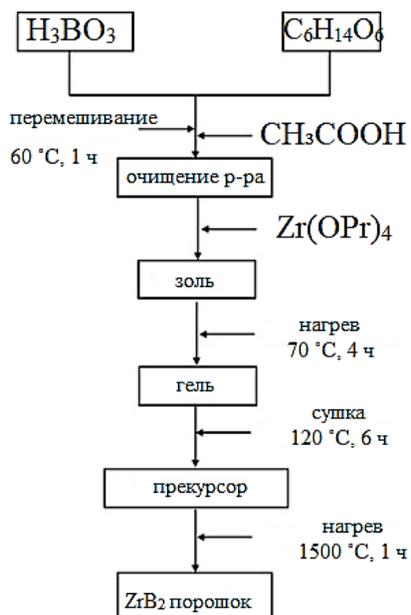


Рисунок 16 – Технологическая схема синтеза частиц ZrB_2 золь-гель методом [90]

В работе [91] синтез композиционных порошков ZrB_2-SiC также проводили методом золь-гель, применяя цирконий *n*-пропоксид ($Zr(OPr)_4$), борную кислоту (H_3BO_3), сахарозу ($C_{12}H_{22}O_{11}$), тетраэтилортосиликат ($SiC_8H_{20}O_4$) и уксусную кислоту ($AcOH$). Уксусная кислота $AcOH$ применялась как химический модификатор и

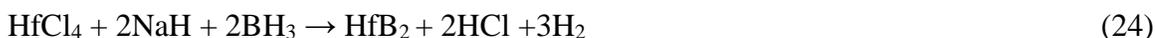
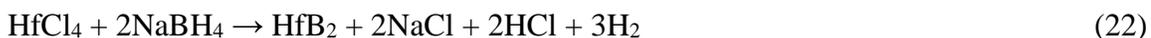
растворитель для контроля гидролиза $Zr(OPr)_4$. Сахарозу $C_{12}H_{22}O_{11}$ выбрали, поскольку она может полностью разлагаться до углерода. Схема процесса аналогична представленной на рисунке 16. В итоге, были получены сферические композиционные порошки ZrB_2-SiC с однородным распределением по размерам.

Еще одной разновидностью получения высокотемпературной керамики является применение полимерных прекурсоров. Например, керамические нановолокна ZrB_2 получали методом электроспиннинга в сочетании с методом полимерного прекурсора. Раствор готовили реакцией полицирконоксана с 2-гидроксibenзиловым спиртом и борной кислотой с последующим добавлением поливинилпирролидона. Пиролиз при температуре $350\text{ }^\circ\text{C}$ помог стабилизировать морфологию волокон, в то время как наноразмерные волокна ZrB_2 получали путем пиролиза волокон-предшественников при температуре $1400\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч в аргоне. В результате средний размер кристаллитов частиц ZrB_2 составлял 25 нм и состав был близок к стехиометрическому [92].

В работе [93] для синтеза нанокompозита $ZrC-ZrB_2$ применяли реакции между $ZrCl_4$, аллиламином, аллил- $MgCl$ и бораном для синтеза подходящих прекурсоров. Полученный прекурсор $ZrNCB$ характеризовался высокой растворимостью и более высоким выходом керамики (68,8 мас.%). Затем данный прекурсор преобразовывался в керамику $ZrC-ZrB_2$ при различных температурах. При температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$ основная фаза керамики была аморфной. С повышением температуры нарастал кристаллизация аморфных фаз и появление пиков от ZrC и ZrB_2 . Авторы [94] описали получение керамических нанокompозитов $ZrC-ZrB_2-SiC$ методом единственного источника-прекурсора (single-source precursor (SSP)) с использованием аллилгидридополикарбосилана (АНPCS), триэтиламинборана (TEAB) и бис(циклопентадиенил)дихлорида циркония (Cp_2ZrCl_2) в качестве исходных материалов.

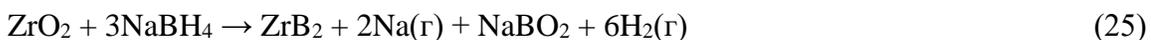
Довольно общеизвестным методом получения порошков ZrB_2 и HfB_2 является методом химического осаждения из газовой фазы. Например, в работе [95] авторы получали наноразмерный порошок ZrB_2 химическим осаждением на графитовые подложки с применением газовой смеси $ZrCl_4$ (в качестве источника циркония), BCl_3 (в качестве источника бора), H_2 и Ar при температуре $1150\text{ }^\circ\text{C}$. Полученный порошок характеризовался размером зерен в диапазоне от $< 1\text{ }\mu\text{м}$ до $10\text{ }\mu\text{м}$, но в тоже время в

порошке присутствовали палочковидные зерна ZrB_2 с размером до 40 мкм. В [96] нанокристаллический гексагональный диборид гафния получали реакцией $HfCl_4$ и $NaBH_4$ при 600 °С в автоклаве по реакциям (22)-(24):



В процессе осаждения при повышении температуры (> 500 °С) начинается разложение $NaBH_4$, затем BH_3 реагирует с $HfCl_4$ (точка кипения = 432 °С) с образованием HfB_2 и HCl и наконец HCl реагирует с NaH с образованием H_2 и $NaCl$. Таким образом, авторами были получены нанокристаллические частицы HfB_2 размером 25 нм с гексагональной структурой.

В работе [97] наноразмерные частицы ZrB_2 получали твердофазной реакцией оксид-боргидрид с применением ZrO_2 и $NaBH_4$ в качестве исходных материалов, которые были смешаны в сухом виде в молярном соотношении для получения полного превращения оксида в борид и термически обработаны при температурах 600-1100 °С. В общем виде процесс синтеза может быть описан следующей реакцией (25):



Наиболее полное превращение ZrO_2 в ZrB_2 наблюдалось при температуре процесса 1100 °С. Также полученный порошок при 1100 °С характеризовался размером зерен около 500 нм.

В общем виде, основными недостатками химических методов получения керамики ZrB_2 и HfB_2 является дорогостоящее сырье, оборудование и необходимость точного контроля процесса.

1.3.2 Получение высокоплотных керамик на боридной, карбидной и силицидной основе

1.3.2.1 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

СВС-компактирование является энергоэффективным и производительным процессом, позволяющим проводить одновременно синтез керамики и ее уплотнение. Суть данной технологии заключается в приложении нагрузки на разогретые волной горения продукты синтеза, находящиеся в вязко-пластичном состоянии. В качестве основных контролируемых параметров СВС-компактирования выступают давление прессования, время задержки и время выдержки, от которых зависит качество плотного продукта, т.к. неправильный выбор значений данных параметров может привести к образованию трещин, пор и других дефектов в материалах [98–100]. Например, в работе [101] с помощью СВС-компактирования получали керамику в системе Zr-B с использованием реакционной пресс-формы, схема которой представлена на рисунке 17. Процесс проводили на гидравлическом прессе. Реакционная пресс-форма диаметром 105 мм помещалась на рабочую поверхность пресса, а его основание было заполнено кварцевым песком, который передавал давление на заготовку и обеспечивал отвод газов, выделяющихся при горении. Поджигающая спираль вводилась через боковые отверстия и касалась боковой поверхности заготовки. Давление прессования прикладывалось на заготовку по истечении определенного времени задержки после окончания процесса горения.

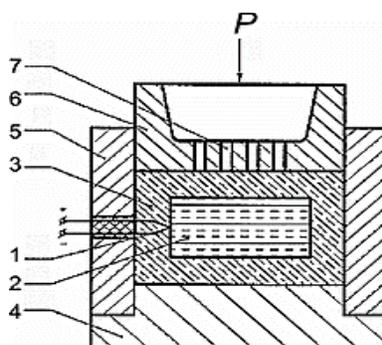


Рисунок 17– Реакционная пресс-форма для производства твердых сплавов методом СВС: 1-иницирующая катушка 1 Вт; 2-шихтовые таблетки; 3-теплоизолятор; 4-поддон пресс-формы; 5-направляющие цилиндры; 6-пуансоны с газоходами, 7-газоходы [101]

В целом технология силового СВС-компактирования довольно широко применяется для получения различных компактных изделий для современных отраслей промышленности: режущих пластин, катодов-мишеней, электродов, валков, штампов, тяг, фильер и др. [101–103].

1.3.2.2 Горячее прессование и искровое плазменное спекание

Наиболее широко распространенным методом консолидации керамик на основе ZrB_2 и HfB_2 является горячее прессование. Схема горячего прессования приведена на рисунке 18. Горячее прессование выполняется в жесткой матрице с одноосным нагружением по вертикальной оси при высоких температурах в инертной среде или вакууме. Выбор температуры процесса зависит от температуры, при которой основной компонент системы может подвергаться пластической деформации. Источником тепла может служить индукционная печь или электрическое поле (этот вариант считается предшественником искрового плазменного спекания).

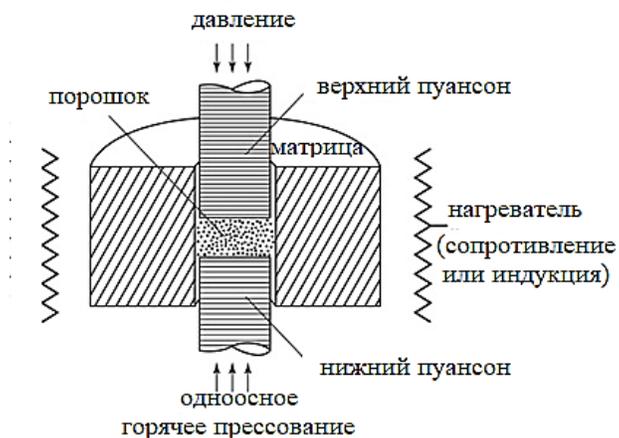


Рисунок 18 – Схема одноосного горячего прессования, при котором давление прикладывается вдоль вертикальной оси графитовыми штампами, а порошок содержится в нагретой матрице [104]

При применении электричества для нагрева повышается скорость нагрева и эффективность процесса горячего прессования. Процесс ведут в графитовых матрицах. Несмотря на то, что в процессе прессования давление прикладывается вдоль вертикальной

оси, на стенку матрицы осуществляется радиальное давление. Дифференциальное напряжение между осевым и радиальным направлениями создает сдвиг, напряжение которого пропорционально приложенному напряжению и который эффективен для связывания частиц. Начальное уплотнение материала при горячем прессовании включает перегруппировку частиц и пластическое течение. По мере того, как прогрессирует уплотнение, ползучесть становится контролируемой за счет диффузии по границам зерен и объемной диффузии. Применение горячего прессования позволяет снизить давление и температуру при консолидации порошков по сравнению с традиционными операциями порошковой металлургии (прессование и спекание), а также позволяет достичь максимальной плотности при более низких температурах. Это приводит к меньшему размеру зерна, что положительно сказывается на свойствах компактной керамики. Основными недостатками данной технологии считаются дорогостоящее оборудование, ограничения по размерам (диаметр менее 400 мм) и загрязнение пресс-формы матрицы. Горячее прессование широко используется для изготовления различных уникальных материалов, в том числе особо хрупких [104, 105].

Горячее прессование ZrB_2 обычно проводят при температуре около 2100 °С и давлении 20-30 МПа, а также при более низкой температуре порядка 1800 °С, но весьма высоком давлении около 800 МПа [106]. Важную роль на процесс прессования керамики ZrB_2 и HfB_2 оказывают спекающие добавки. Для снижения температуры горячего прессования и улучшения механических свойств керамических композитов на основе ZrB_2 и HfB_2 в качестве спекающих добавок часто применяются дисилициды переходных металлов, которые могут образовывать жидкую фазу между зёрнами диборидов и, тем самым, улучшать спекаемость. Типичными агломерационными добавками являются $TaSi_2$, $MoSi_2$, SiC , $ZrSi_2$ [107–109]. В связи с тем, что HfB_2 характеризуется более высокой температурой плавления по сравнению с ZrB_2 , температурные диапазоны процесса горячего прессования керамики на основе HfB_2 даже со спекающими добавками выше, и составляют в основном около 1900-2000 °С [110].

Искровое плазменное спекание (ИПС) можно рассматривать как эволюцию горячего прессования или спекания с помощью электрического сопротивления. Название ИПС наиболее широко используется в литературе, даже с учетом того, что другое название- спекание импульсным электрическим током (СИЭТ) более точное, поскольку

образование плазмы во время спекания данным методом не было продемонстрировано в достаточной мере. В качестве нагрева в ИПС применяется высокий постоянный ток наряду с одноосным приложением давления. Отличия ИПС от ГП заключается в приложении большого количества импульсов за очень короткое время (менее миллисекунд) вместо одного импульса в течение длительного времени. При ИПС давление и температура ниже по сравнению с традиционными методами порошковой металлургии – прессованием и спеканием. В результате этого для консолидации материалов требуются более низкие температуры и времена выдержки, что обеспечивает получение мелкозернистой структуры материала и улучшенные свойства. В проводящих материалах (металлах) при приложении тока возникает эффект джоулева нагрева, а в случае непроводящих материалов (керамика) ток проходит через пуансоны и матрицу (обычно графит). Также еще не ясен механизм образования плазмы. Однако этот метод позволяет формировать материалы с максимальной плотностью и с минимально возможным размером зерна. На рисунке 19 представлена схема ИПС [105].

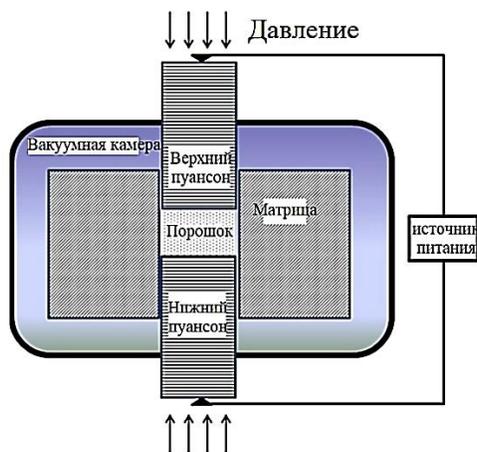


Рисунок 19 – Схема искрового плазменного спекания [105]

Различают быстрое и сверхбыстрое ИПС. В быстрых методах обычно время разряда, плотность тока и напряжение составляют величины порядка нескольких минут, свыше 1 кА/см^2 и десятки вольт соответственно. Сверхбыстрые методы сочетают в себе высокое давление и большие значения плотности тока ($\geq 10 \text{ кА/см}^2$). Напряжение может составлять от нескольких вольт до киловольт [111].

Для ИПС керамики ZrB_2 и HfB_2 также важное значение имеют спекающие добавки.

Например, после ИПС однофазной керамики ZrB_2 (при 2000 °С, 6 мин, 50 МПа) и HfB_2 (при 2100 °С, 5 мин, 50 МПа) значения относительных плотностей составляли 95,8 % и 99,2 % соответственно. В то время как, при добавлении 20 об.% SiC и/или 2 мас.% La_2O_3 значения относительных плотностей увеличились до 99,1 % и 99,9 % при меньших температурах и времени процесса ИПС (для ZrB_2 -20%SiC – 1950 °С и 4 мин; для HfB_2 – 2000 °С и 4 мин) [112]. Добавление 15 об.% $MoSi_2$ к керамике HfB_2 приводило к увеличению относительной плотности от 95,0 до 98,6 % при неизменных параметрах ИПС (1850 °С, 40 МПа, 5 мин) [113]. В работе [114] получали керамику ZrB_2 с различным содержанием $MoSi_2$, $TaSi_2$ и $ZrSi_2$ ИПС при 1200–1650 °С в инертной атмосфере (вакууме) с временем выдержки 3-13 минут, при одноосном давлении спекания 75 МПа.

1.3.2.3 Гибридные технологии

Под гибридными технологиями подразумевается сочетание методов СВС, ГП или ИПС для получения компактной керамики на основе диборидов циркония и гафния. В работе [115] описывается процесс получения композитов ZrB_2 -SiC-ZrC с различным содержанием ZrC (6-20 мас.%) путем механически активированного плазменного синтеза (MASPSyn) на подобие самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и последующего уплотнения этой порошковой смеси с помощью ИПС. Максимально высокая относительная плотность композиции получилась при 15 масс.% ZrC и составляла 99,8 %. В работе [74] были получены плотные композиты HfB_2 -SiC и HfB_2 -HfC-SiC методом СВС из элементов Hf, B_4C , Si с последующим ИПС при температуре 1800 °С, времени 30 мин и приложенном давлении 20 МПа. Относительная плотность композитов HfB_2 -SiC и HfB_2 -HfC-SiC составляла более 99,5 % и 98,5 % соответственно. Еще одним вариантом гибридных технологий является синтез композитов ZrB_2 -SiC, ZrB_2 -SiC-ZrC, ZrB_2 -SiC-ZrN и ZrB_2 -SiC-AlN *in situ* с помощью реакционных ГП и ИПС с применением в качестве сырья Zr, Si, B_4C , BN, Al [116]. S.M.Mousavi и др. [117] получали материалы ZrB_2 -xZrC (x = 20 и 30 мас.%) с помощью последовательных процессов СВС и ИПС с применением смеси порошков Mg/ ZrO_2 / B_2O_3 /C.

1.3.2 Получение керамико-матричных материалов с матрицей на боридной,

карбидной и силицидной основе

Существует большое количество методов изготовления углерод-керамических композитов. Эти методы различаются по агрегатному типу прекурсоров и процессам преобразования этих прекурсоров в керамическую матрицу. В общем виде классификация может быть представлена следующим образом:

а) Золь-гель метод (англ. Sol-Gel Infiltration). Золь-прекурсор подвергается полимеризации в преформе и преобразуется при высокой температуре в керамическую матрицу.

б) Химическая инфильтрация паров (англ. Chemical Vapor Infiltration (CVI)). Газ-прекурсор проникает в армированную преформу и преобразуется в керамику в результате химического разложения.

в) Полимерная инфильтрация и пиролиз (англ. Polymer Infiltration and Pyrolysis (PIP)). В качестве прекурсора выступает металлоорганический полимер с низкой вязкостью, который формирует керамическую матрицу через насыщения преформы в результате пиролиза.

г) Насыщение суспензией (англ. Slurry Infiltration). Прекурсор-суспензия, содержащая мелкие частицы керамики, проникает в преформу и после сушки и высокотемпературной обработки преобразуется в керамику, тем самым формируя матрицу композита.

д) Реактивная инфильтрация расплава (англ. Reactive Melt Infiltration (RMI)). Жидкий металл пропитывает преформу и в результате взаимодействия с материалом преформы формируется керамическая матрица. У данного метода существует еще несколько вариантов:

- Инфильтрация жидкого кремния (англ. Liquid Silicon Infiltration (LSI)). Применяется для формирования матрицы композитов из SiC в результате реакции расплавленного кремния с углеродом преформы;

- Прямое окисление расплава (англ. Direct Melt Oxidation (DIMOX)). Формирование керамической матрицы происходит насыщением окисляемым расплавленным металлом.

е) Комбинированные методы инфильтрации. Часто для получения углерод-

керамических материалов можно встретить совмещение нескольких технологий. Например:

- Химическая инфильтрация паров (CVI) + полимерная инфильтрация и пиролиз (PIP);
- Химическая инфильтрация паров (CVI) + инфильтрация жидкого кремния (LSI);
- Насыщение суспензией + инфильтрация жидкого кремния (LSI);
- Насыщение суспензией + инфильтрация полимеров и пиролиз (PIP);
- Золь–гель метод (Sol-Gel Infiltration) + реактивная инфильтрация расплава (RMI).

1.3.2.1 Золь–гель метод

В общем виде золь-гель метод заключается в насыщении преформы коллоидной суспензией с низкой вязкостью, образующейся осаждением мелких частиц керамики (размер до 100 нм) в жидкости (вода или органических растворитель) (золь), с последующим преобразованием золя в твердое вещество (гель) при нагреве. В работах [118, 119] в качестве прекурсоров для источника циркония применяли оксинитрат циркония $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и *n*-пропоксид циркония $Zr[O(CH_2)_2 CH_3]_4$. Оксинитрат циркония смешивался с ацетилацетон при молярном соотношении 1:1 для улучшения стабильности раствора. Значение pH смешанного раствора доводили до 6,7, используя разбавленный аммиак. Смесь нагревали на водяной бане при 80 °C в течение 1 ч, в результате чего получали золь ZrO_2 . Затем проводили насыщение C/C материала полученным золем в вакууме. После насыщения осуществлялся нагрев с выдержкой при температуре 60 °C в течение 12 ч для образования геля и сушка при 110 °C в течение 2 часов для удаления растворителей. Процедуру насыщения, гелеобразования и сушки повторяли несколько раз для достижения высокого содержания ZrO_2 в композите. После каждого цикла насыщения измеряли прирост веса образца. Наконец, высушенный образец ZrO_2 -гель/C подвергали термообработке в трубчатой печи в атмосфере аргона для проведения карботермического восстановления композита ZrO_2 -гель/C до ZrC/C [118]. Прекурсор *n*-пропоксид циркония перед гидролизом смешивался с уксусной кислотой (HOAc) в молярном соотношении 1: 4 для снижения реакционной способности с H_2O . Пропитанные образцы сушили на воздухе при 130 °C в течение 2 ч с образованием

оксидных гелей. Процесс насыщения и сушки повторяли до четырех раз для достижения более высокого содержания прекурсора ZrO_2 в преформе. После процесса инфильтрации образцы отжигали при температурах до $1600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа в атмосфере проточного аргона для разложения геля и карботермического восстановления MeO_2 с помощью углерода преформы [119]. Часто золь-гель метод применяют в качестве дополнительной операции при получении углерод-керамических материалов. Например, в [59] композиты $C_f/SiC-ZrC-ZrB_2$ получали с помощью комбинированного процесса золь-гель и реактивной инфильтрации расплава. На начальном этапе борсодержащий органический золь вводился в преформу и проводилась термическая обработка с образованием пористой матрицы B_4C-C . Раствор золя представлял собой смесь поливинилового спирта (ПВС) и борной кислоты (H_3BO_3) в деионизированной воде, полученный постоянным перемешиванием при $85\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 12 часов. Насыщение преформы золем осуществлялась в вакууме с последующим пиролизом при $900\text{ }^\circ\text{C}$ и карботермического восстановления при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ для преобразования пористых преформ C_f/B_4C-C . Затем путем насыщения расплавленным $ZrSi_2$ при $1850\text{ }^\circ\text{C}$ и реакции $ZrSi_2$ с B_4C-C получали матрицу $SiC-ZrC-ZrB_2$.

К преимуществам получения углерод-керамических материалов золь-гель методом можно отнести незначительное повреждение армирующего волокна за счет низкой температуры процесса, возможность контроля состава матрицы, низкую стоимость оборудования и обработки, а также возможность получения деталей больших и сложных форм. Недостатки метода заключаются в высокой стоимости золь, полученные УКМ характеризуются низкими механическими свойствами, в результате чего возможно растрескивание матрицы в процессе усадки, а также необходимость проведения нескольких циклов инфильтрации золь-гелем.

1.3.2.2 Полимерная инфильтрация и пиролиз

Метод полимерной инфильтрации и пиролиза включает инфильтрацию полимерного прекурсора с низкой вязкостью в преформу с последующим пиролизом. Обычно полимерные прекурсоры содержат углерод или кремний, но могут содержать также, например, бор. Зачастую этот метод применяют для получения углерод-

керамических материалов с матрицей SiC. Однако, в литературе есть много публикаций, где описано получение многокомпонентных матриц для углерод-керамических материалов методом полимерной инфильтрации и пиролиза. Так в [120] с помощью полимерной инфильтрации и пиролиза получали материалы C/C-ZrB₂-ZrC-SiC. В качестве прекурсоров для ZrC и SiC применяли полимерный органический цирконий POZ и поликарбосилан PCS. Процесс пиролиза проводили в графитовой печи сопротивления при температуре около 1500-1700 °C в течение 1 ч. Процессы инфильтрации и пиролиза повторяли в несколько циклов до достижения плотности композитов C/C-ZrC-SiC примерно 1,7 г/см³. После этого проводили инфильтрацию и пиролиз композитов C/C-ZrC-SiC с использованием полимерного прекурсора ZrB₂. Процесс пиролиза прекурсора ZrB₂ проводили при температуре 1500-1600 °C и выдержке в течение 1-2 ч в атмосфере проточного аргона. Конечная плотность композита C/C-ZrB₂-ZrC-SiC составляла 2,0 г/см³.

В работе [121] в качестве растворителя использовали параксилол (температура плавления 13,2 °C), а поликарбосилан PCS и цирконий содержащий полимер POZ как прекурсоры для образования SiC и ZrC. Полимеры растворяли в параксилоле в массовом соотношении 2:3 до образования гомогенного раствора. Процесс пиролиза проводили при 1600 °C. Процесс полимерной инфильтрации и пиролиза повторяли десять раз, пока композит C/C-SiC-ZrC не достиг плотности 1,90 г/см³. В [63] образцы в виде носовых колпачков из углерод-керамического материала с матрицей HfB₂-SiC получали из раствора органического полимерного прекурсора HfB₂ и поликарбосилана, который диспергировали в диметилбензоле в весовом соотношении 1:1. Затем преформы погружались в прекурсор на 1 час, после чего вынимались и сушились при 373 К в течение 24 часов. Высушенные преформы с прекурсорами подвергали термообработке при 1773-2073 К в течение 2-4 ч в атмосфере Ag. Таким образом было проведено 10 циклов. Конечная плотность композитов составляла 1,94-2,03 г/см³.

Метод полимерной инфильтрации и пиролиза также совмещают с другими методами, например, с реактивной инфильтрацией расплава или химической инфильтрацией паров [122, 123].

К преимуществам полимерной инфильтрации и пиролиза относятся минимальное повреждение армирующего волокна за счет низкой температуры процесса, возможность контроля состава матрицы и микроструктуры, применения различного типа армирующих

фаз. Отрицательной стороной метода является достаточно высокая стоимость и длительность производства, т.к. необходимо многократные циклы инфильтрации-пиролиза, наличие высокой остаточной пористости в углерод-керамических материалах, которая ухудшает механические свойства.

1.3.2.3 Химическая инфильтрация паров

Химическая инфильтрация паров (англ. CVI) изучалась с 1960-х годов как разновидность технологии химического осаждения из газовой фазы (англ. CVD) [124]. Другими названиями данной технологии являются химическое насыщение паром или инфильтрация. Сущность химической инфильтрации паров состоит в размещении включений довольно большого количества матричных керамических материалов в волокнистые преформы за счет диффузии или внешнего давления. При этом матрицы формируются в результате химической реакции, проходящей на поверхности волокна. Конечная остаточная пористость углерод-керамических композитов, изготовленных методом химической инфильтрации паров, может достигать 10-15 %. Метод химической инфильтрации паров подразделяется на пять типов. Наиболее популярным является изотермическая/изобарическая химическая инфильтрация паров, которая проводится при постоянной температуре или давлении, однако, этот вариант достаточно медленный. Другой разновидностью является процесс, проводимый при градиенте температур, когда газ-прекурсор диффундирует от холодной поверхности к горячим внутренним областям. Также возможно проведение процесса химической инфильтрации пара при градиенте давления. В этом случае газ-прекурсор подается при контролируемом принудительном давлении и, таким образом, увеличивается скорость осаждения. Наконец, процесс химической инфильтрации паров может сочетать как градиент температур, так и градиент давлений, что приводит к сокращению времени уплотнения.

Химическая инфильтрация паров обычно используется для получения композитов с матрицей SiC и/или ZrC. Например, в [125] матрицу SiC для углерод-керамических материалов получали из прекурсора метилтрихлорсилана (CH_3SiCl_3), а в качестве газ-носителя выступал водород. Инфильтрацию проводили при температуре 1000 °С, давлении 5 кПа и молярном отношении H_2 к CH_3SiCl_3 1:10. В качестве разбавителя для

замедления скорости химической реакции применялся аргон. Время инфильтрации составляло 240, 320, 400 и 480 ч. В работе [126] для получения C/C–ZrC композитов проводили химическое осаждение из паровой фазы. В качестве прекурсора для образования ZrC и углерода были выбраны органическое цирконий содержащее соединение $[(C_4H_8O) Zr(acac)_2]_n$ и жидкий ксилол (C_8H_{10}). Процесс проводили при различных температурах: 800, 900, 1000 и 1100 °С. Преформу, находящуюся между вспомогательным и основным нагревателем, погружали в раствор жидкого ксилола и прекурсоров. Образцы нагревали до определенной температуры, а весь период осаждения составлял 24 ч. После каждых 4 ч осаждения рассчитывались прирост массы и скорость осаждения. После осаждения полученные образцы термообработывали при 1600 °С в течение 2 часов в среде аргона. В [122] также с помощью процесса химической инфильтрации паров, совмещенным с методом полимерной инфильтрации и пиролиза, получали C/C-ZrC-SiC композиты. Для формирования более сложных многофазных матриц на основе диборидов метод химической инфильтрации паров применяется в совокупности с другими методами.

Основным преимуществом метода химической инфильтрации паров является низкое повреждение армирующих волокон благодаря низким температурам процесса. К недостаткам можно отнести возможность формирования главным образом только карбидных матриц (SiC , C , Si_3N_4 , BN , B_4C , ZrC и др.), высокую стоимость процесса из-за низких скоростей и высоких затрат, высокую остаточную пористость получаемых углерод-керамических материалов на уровне 10-15 %.

1.3.2.4 насыщение суспензией

Метод насыщения суспензией при получении углерод-керамических материалов заключается в диффузии суспензии в пористую армированную преформу. Данный процесс управляется за счет капиллярных сил. Суспензия представляет собой композицию из дисперсных керамических частиц в жидком растворителе, а также может содержать связующие и смачивающие вещества. После насыщения суспензией производится сушка и горячее прессование преформы при высокой температуре и давлении, которые повышают диффузию между керамическими частицами, в результате

чего формируется плотная керамическая матрица композита. Проведение процесса под давлением или в вакууме позволяет увеличить плотность получаемых углерод-керамических материалов.

Чаще всего метод насыщения суспензией применяют в комбинации с другими методами. Например, в [62] для получения композитов C/C-ZrC-SiC-ZrB₂ сначала проводили полимерную инфльтрацию и пиролиз, в результате которого были сформированы C/C-ZrC материалы, а затем их пропитывали суспензией SiC-ZrB₂ в вакууме в течение 15 мин. После этого сосуд с пульпой и композитом помещали в автоклав под давление ~ 4 МПа на 10 ч. Образцы извлекались из автоклава и подвергались пиролизу в печи при 1200 °С в течение 1 ч в азоте. Всего было проведено 4 цикла насыщения суспензией.

К положительным сторонам данного метода можно отнести получение композитов с хорошими механическими свойствами и низкой пористостью. Однако, в процессе насыщения суспензией может происходить повреждение армирующего волокна, также необходимо дорогостоящее оборудование. Кроме того данный метод не позволяет изготавливать крупные детали и детали сложной формы.

1.3.2.4 Инфльтрация расплава

Метод получения углерод-керамических материалов реактивной инфльтрацией расплава подразумевает химическое взаимодействие при высокой температуре между расплавленной керамикой с низкой вязкостью и углеродной матрицей композита.

Наиболее распространенным промышленным способом получения углерод-керамических материалов типа C-SiC является жидкофазная инфльтрация расплавленным кремнием (LSI – liquid silicon infiltration) [127-129]. В этом случае происходит взаимодействие пористой углеродной матрицы с расплавом кремния или сплава на его основе под действием капиллярных сил. В результате такого взаимодействия образуется объёмный каркас на основе карбида кремния и встроенные в него непрореагировавшие углерод, кремний и другие добавки (рисунок 20) [130-136].

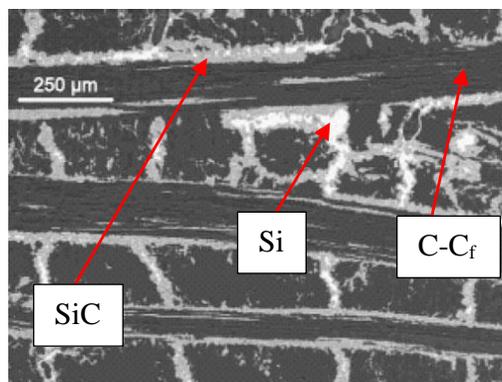


Рисунок 20 – Микроструктура композита, полученного LSI [136]

Обычно в матрице карбида кремния остается не менее 5 % остаточного свободного кремния. Таким образом, за счет инфильтрации кремния и формирования зоны SiC значительно улучшается стойкость композитов C/C к окислению. К тому же, C/C–SiC композиты характеризуются низким коэффициентом теплового расширения, высокой теплопроводностью, высоким модулем упругости, отличной стойкостью к тепловому удару и высокими трибологическими свойствами [136].

Материалы типа C/C-SiC-ZrC, C/C-SiC-HfC и C/C-SiC-ZrC-HfC получают путем инфильтрации расплава смеси порошков Hf, Zr и Si (RMI – Reactive Melt Infiltration) при 1800-1850 °C [137–147]. В общем виде схема механизма формирования таких композитов в процесс RMI приведена на рисунке 21.

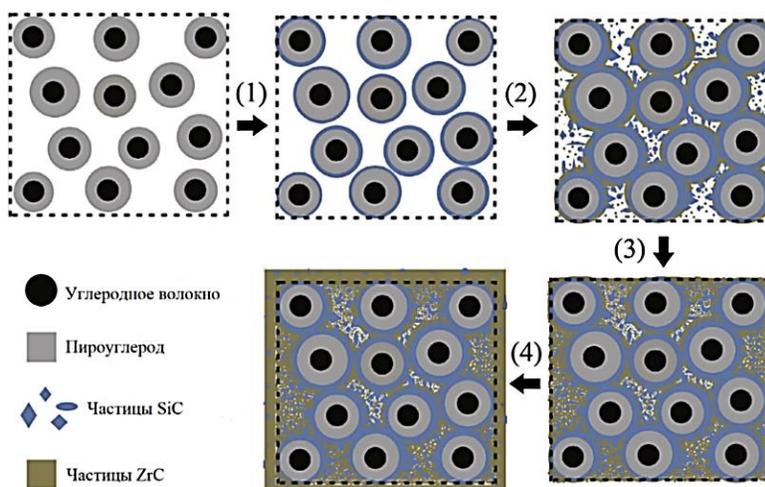


Рисунок 21–Схема структурной эволюции и механизма формирования композитов в процессе RMI [143]

На начальном этапе процесса RMI до температуры 1414 °C происходит диффузии в твердом состоянии с образованием $ZrSi_2$, а выше 1414 °C начинается плавление Si. Некоторое количество жидкого Si продолжает реагировать с Zr, но в тоже время часть Si проникает в пористую заготовку для реакции с углеродной матрицей. В результате того, что жидкий Si имеет низкую вязкость и высокую проницаемость, он хорошо смачивает пироуглерод, образуя сплошной поликристаллический слой SiC вокруг волокон. С дальнейшим повышением температуры происходит плавление $ZrSi_2$ и рост кристаллов SiC. Образующийся расплав характеризуется низким содержанием Zr, поэтому в образце формируются области обогащенные SiC и обедненные ZrC. Дисульфид $ZrSi_2$ будет обедняться кремнием. При достижении температуры плавления Zr, жидкий Zr, благодаря низкому углу смачивания (около 0°), будет проникать в остаточные поры с образованием ZrC. При этом на поверхности и в приповерхностных слоях материала образуются области, обогащенные ZrC и обедненные SiC.

На рисунке 22 приведена микроструктура углеродного волокна после инфильтрации расплава Si-Zr. Из рисунка 22 видно, что в процессе RMI проницаемость жидкого Si больше, чем Zr в расплаве, поэтому при прохождении через углеродную матрицу в первую очередь происходило формирование фазы SiC. После этого в расплаве цирконий реагировал с углеродом, и формирование фазы ZrC происходило вокруг фазы SiC.

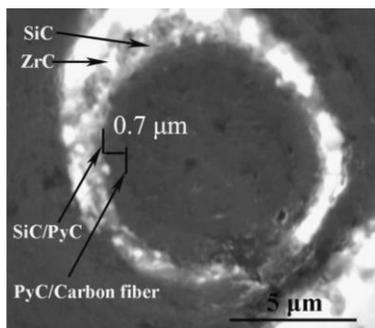


Рисунок 22–Микроструктура углеродного волокна в композите [141]

1.4 Заключение к литературному обзору

Таким образом, анализ литературных данных показал, что эффективным методом получения многокомпонентной тугоплавкой керамики на основе боридов, карбидов и силицидов металлов IV-VI групп периодической системы является СВС, при котором в качестве реагентов можно использовать не только элементные порошки, но и более дешевое и доступное оксидное сырье. Сочетание технологий СВС и ГП/ИПС позволяет получать высокотемпературные керамические материалы с повышенной окислительной стойкостью для создания ответственных изделий.

ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Исходные материалы и составы

В таблице 2 представлены характеристики исходных порошковых материалов, использованных в работе.

Таблица 2 – Характеристики исходных порошков

| Порошок | Марка порошка, ГОСТ / ТУ / производитель | Дисперсность и химический состав |
|-------------------------------|---|----------------------------------|
| Zr | ПЦрК-1 ТУ 48-4-234-84 | 10-15 мкм не менее 99,90% |
| Zr | ПЦЭ-3Р ТУ 95-36-71, ТУ 95 259-99 изменение №2, ТУ 95-259-88 | 30-40 мкм не менее 99,5 % |
| Hf | ГФМ-1 ТУ 48-4-176-85 (97) | 100 мкм не менее 98,7 % |
| Si | Получен размолотом монокристаллов КЭФ-4,5 по ГОСТ 19658-81 | ≤ 63 мкм не менее 99,99 % |
| Mo | ПМ99,95 ТУ 14-22-160-2002 | 5 мкм не менее 99,7 % |
| B | Аморфный черный Б-99А ТУ 1-92-154-90 | ≤ 0,2 мкм не менее 99,00 % |
| ZrO ₂ | ДЦ-1 ТУ 95 2782-2001 | ≤ 20 мкм не менее 99,3 % |
| HfO ₂ | ГфО-1 ТУ 48-4-201-72 | 20-50 мкм не менее 99,8% |
| SiO ₂ | ЧДА ГОСТ 9428-71 | ≤ 63 мкм не менее 98 % |
| MoO ₃ | Ч, ТУ6-09-4471-77 | ≤ 63 мкм не менее 99,0% |
| B ₂ O ₃ | Горно-Химическая Компания «Бор», г. Дальнегорск | 1-2 мм не менее 99,0% |
| Mg | МПФ-3 ГОСТ 6001-79 | 100-150 мкм не менее 99,00 % |

Порошок кремния получали размолотом монокристаллических кремниевых пластин КЭФ-4,5 (100) в шаровой вращающейся мельнице (ШВМ) в течение 8 ч. В качестве размольных тел применяли твердосплавные шары при соотношении масс размалываемого

материала и шаров 1:8. Для получения порошка B_2O_3 также проводилось измельчение крупнозернистого борного ангидрида с размером частиц 1-2 мм в ШВМ при соотношении масс порошка и размольных тел 1:5. Перед приготовлением реакционных смесей порошки сушили в сушильном шкафу ШСВА-2,5-200 при температуре 90-105 °С. Исключением являлся порошок циркония, сушку которого проводили отдельно от остальных порошков при температуре 50 °С. Порошок металлического магния Mg не подвергали сушке.

Состав реакционных смесей рассчитывали для двух схем синтеза гетерофазных СВС-порошков – прямого синтеза из элементов и магнийтермического восстановления из оксидов. При этом, составы смесей подбирались таким образом, чтобы состав конечных продуктов вне зависимости от использованной схемы, был одинаков. Рассчитанные составы реакционных смесей для прямого синтеза и магнийтермического восстановления приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3 – Составы реакционных смесей для получения гетерофазных порошков по схеме прямого синтеза из элементов

| № состава | Состав реакционной смеси, % (масс.) | | | | |
|-----------|-------------------------------------|----|----|----|---|
| | Zr | Hf | Si | Mo | B |
| ZMSB-1 | 61 | - | 20 | 10 | 9 |
| ZMSB-2 | 59 | - | 28 | 11 | 2 |
| HMSB-1 | - | 61 | 20 | 10 | 9 |
| HMSB-2 | - | 59 | 28 | 11 | 2 |

Таблица 4 – Составы реакционных смесей для синтеза гетерофазных порошков по схеме магнийтермического восстановления

| № состава | Состав реакционной смеси, % (масс.) | | | | | |
|-----------|-------------------------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------|
| | SiO ₂ | ZrO ₂ | HfO ₂ | MoO ₃ | B ₂ O ₃ | Mg |
| ZMSB-1 | 16,2 | 29,9 | - | 5,5 | 10,3 | 38,1 |
| ZMSB-2 | 23,0 | 30,5 | | 6,4 | 2,7 | 37,4 |
| HMSB-1 | 16,2 | - | 29,9 | 5,5 | 10,3 | 38,1 |
| HMSB-2 | 23,0 | - | 30,5 | 6,4 | 2,7 | 37,4 |

Взвешивание компонентов реакционных смесей проводилось на лабораторных весах марки ВЕСТА В1505 с точностью до 0,1 г. Реакционные смеси готовили в ШВМ с использованием герметичных барабанов из нержавеющей стали объемом 3 л и твердосплавных размольных тел в виде шаров и цилиндров из сплава ВК6. Соотношение между массой реакционной смеси и массой размольных тел составляло 1:6. Продолжительность смешения – 6 часов. Реакционные смеси, в составе которых присутствовал элементный цирконий Zr, готовили в среде изопропилового спирта марки ОСЧ, который добавляли в барабаны мельницы из расчета 1/3 по объему (на единицу объема смеси – 3 единицы объема спирта). Для удаления изопропилового спирта готовые реакционные смеси сушили в сушильном шкафу на воздухе при температуре 50 °С не менее 24 ч. Остальные реакционные смеси, в том числе для магнийтермического восстановления (содержащие Mg), готовили сухим смешиванием.

2.2 Термодинамический анализ химических реакций и фазовых превращений при СВС, а также фазовой стабильности продуктов синтеза

Значения адиабатических температур горения ($T_{г}^{ад}$), равновесный состав и теплоемкость (C_p) продуктов синтеза, а также изменение энтропии системы (ΔS) при горении реакционных смесей, рассчитанных для обеих схем синтеза, оценивали с использованием специализированного программного обеспечения «THERMO» (ИСМАН, г. Черноголовка) при заданной начальной температуре $T_0 = 298$ К.

Оценку значений свободной энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала – ΔG_T) возможных химических реакций между исходными компонентами реакционных смесей интервале температур 298–2500 К проводили с использованием, online-калькулятора FACTsage, разработанного в Ecole Polytechnique and McGill University (Канада).

Для оценки термодинамической стабильности фазового состава продуктов синтеза использовали 4-х компонентные фазовые диаграммы, построенные с помощью термодинамических баз данных Materials Project API и Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

2.3. Методики экспериментального исследования макрокинетических параметров процесса горения

Исследования кинетики процесса горения элементных реакционных смесей, а именно эксперименты по изучению влияния начальной температуры СВС-процесса на температуру (T_r) и скорость горения (U_r) проводили с использованием уникального исследовательского СВС- реактора, оснащенного системой подогрева образцов. Для исключения окисления образцов эксперименты проводили в среде аргона. Использовали образцы в виде цилиндров диаметром 10 мм и высотой 17–18 мм с относительной плотностью 55–60 %. Температурные профили волны горения снимались в режиме реального времени с использованием W-Re термопары BP5/BP20, которая устанавливалась в отверстие предварительно просверленное в нижней части образца. Максимум на температурном профиле волны горения соответствовал температуре горения T_r исследуемой реакционной смеси. Скорость горения U_r измеряли методом скоростной видеосъемки с помощью камеры WV-BL600 («Panasonic», Япония), оснащенной макрообъективом, при 15-кратном увеличении изображения. На основании полученных экспериментальных зависимостей $T_r(T_0)$ и $U_r(T_0)$ проводили оценку эффективной энергии активации $E_{эфф}$ процесса горения графическим методом путем спрямления полученных данных в координатах $\ln(U_r/T_r)$ от $1/T_r$ в соответствии с уравнением (26):

$$E_{эфф} = 2R \times tg\alpha \quad (26)$$

где R – универсальная газовая постоянная, $tg\alpha$ – определялся графически исходя из результатов спрямления экспериментальных данных в координатах $\ln(U_r/T_r)$ от $1/T_r$.

2.4 Методика определения тепловыделения при горении реакционных смесей

Тепловыделение при горении реакционных смесей измеряли калориметрическим методом с использованием быстродействующего калориметра сжигания «БКС-2Х». В данном калориметре измерение импульсных тепловыделений основано на автоматическом

учете количества выделившейся теплоты на регулярном участке спада теплового потока. Для проведения экспериментов исследуемую смесь помещали в алундовый тигель путем свободной насыпки. Тигель со смесью располагали в токопроводящей ячейке и на токопроводах закрепляли вольфрамовую спираль для поджига, таким образом, чтобы она находилась в контакте с шихтой. Данная конструкция помещалась в калориметрическую бомбу, которая заполнялась аргоном Ar, и прогревалась в печи предварительного нагрева в течении 20 минут при температуре около 35-37 °С. Затем калориметрическую бомбу переносили в измерительную ячейку. В процессе измерений на монитор компьютера выводится изображение хода измерения в реальном времени в виде графической зависимости напряжения от времени. Когда температуры калориметрической бомбы и измерительной ячейки выравниваются, осуществлялся поджиг реакционной смеси путем подачи импульса электрического тока на спираль, и начинается интегрирование сигнала, пропорционально тепловому потоку. Кривая на мониторе возрастает до некоторого максимального значения, а потом происходит ее падение. Величина тепловыделения при горении реакционной смеси рассчитывается программным обеспечением автоматически по максимуму на полученной кривой.

2.5 Методики экспериментальных исследований процессов фазо- и структурообразования при синтезе керамик в режиме горения

2.5.1 Закалка фронта горения в медном клине

Изучение динамики структурных превращений в волне горения проводили методом закалки фронта горения в массивном медном клине [148–150]. Идея данного метода состоит в том, чтобы погасить волну горения и быстро охладить образец, «заморозив» при этом все зоны волны горения с присущей им микроструктурой, химическим и фазовым составом реагентов, промежуточных и конечных продуктов горения. Для получения образца с закаленным фронтом горения реакционную смесь прессовали внутри медного клина до относительной плотности 55-60 %. Затем со стороны основания образца инициировали процесс горения при помощи вольфрамовой спирали. При перемещении фронта горения в направлении вершины клина происходило

постепенное увеличение тепловых потерь, которые в определенный момент (при уменьшении сечения образца) превысили критический уровень, что и привело к погасанию волны горения.

Регулировать уровень теплотерь и скорость охлаждения образца можно путем изменения угла раствора клина или варьированием плотности клиновидного образца из реакционной смеси. При таком подходе время и скорость закалки образца достигает десятые доли секунды и несколько тысяч °C/с.

Для изучения эволюции структуры в процессе горения из образцов с закаленным фронтом изготавливали металлографические шлифы. Исследование микроструктур и химического состава структурных составляющих характерных зон закаленного фронта горения проводили методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) по методике, описанной ниже в данной главе.

2.5.2. Динамическая дифрактография

Метод динамической дифрактографии (ДД) применяли для изучения стадийности фазовых превращений в волне горения. Этот метод позволяет исследовать процессы фазообразования на всех этапах горения от прогрева реакционной смеси до охлаждения продуктов. Сущность метода заключается в регистрации в широком угловом диапазоне дифракционной картины от кристаллических фаз образца, за время сопоставимое со временем протекания фазовых превращений, проходящих в волне горения. Источником рентгеновских лучей служила рентгеновская трубка типа БСВ мощностью 2,5 кВт с высоковольтным источником питания ВИП-50-60. Съёмку проводили с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения с длиной волны $\lambda=1,54178 \text{ \AA}$. Время экспозиции на съёмку одной дифрактограммы варьировали в интервале от 0.25 до 1 секунды. Эксперименты проводили на образцах прямоугольной формы размером $5 \times 10 \times 10 \text{ мм}$ с относительной плотностью 55-60 % в атмосфере гелия He, прозрачной для рентгеновского излучения, при избыточном давлении $(1,5-2) \times 10^5 \text{ Па}$. Коллимированный пучок направлялся на центр образца под углом $\sim 20^\circ$ и освещал площадку сечением около 2 мм^2 . Процесс горения в образце инициировали локально вольфрамовой спиралью. Регистрацию рентгеновских спектров проводили одновременно во всем интервале углов Брегга $2\theta = 20^\circ-70^\circ$ с

использованием однокоординатного позиционно-чувствительного детектора ЛКД-41 (Объединенный Институт Ядерных Исследований, г. Дубна). В результате экспериментов был получен набор дифрактограмм в различные моменты времени: в зоне прогрева, в зоне горения, в зоне догорания (дореагирования), в зоне конечных продуктов. Полученные дифрактограммы обрабатывались с использованием картотеки JCPDS (International Centre for Diffraction Data, США).

2.6 Методики синтеза и консолидации гетерофазных керамических порошков

2.6.1 Прямой синтез из элементов и магнийтермическое восстановление оксидов в режиме рения

Синтез керамических порошков из реакционных смесей осуществляли в специальном промышленном СВС-реакторе марки СВС-8 (ИСМАН, Черногловка) с объемом реакционной камеры 8 л по двум схемам: прямой синтез из чистых элементов и магнийтермическое восстановление оксидного сырья. Перед проведением синтеза элементные реакционные смеси брикетировали до относительной плотности 50-60 % на гидравлическом прессе марки ДА-1532Б в стальных цилиндрических пресс-формах с внутренним диаметром 48 мм и 127 мм в зависимости от необходимой массы конечного продукта. Давление брикетирования составляло 3 и 7 МПа соответственно. Масса одного брикета из реакционной смеси составляла 60 или 500 г в зависимости от выбранного диаметра пресс-формы. В случае применения схемы магнийтермического восстановления оксидов реакционные смеси синтезировали в состоянии свободной насыпки. Масса одной загрузки составляла до 500 г.

Синтез проводили в керамическом контейнере из нитрида бора, представляющем собой полый горизонтальный полуцилиндр. За один цикл синтезировали как один, так и несколько брикетов одновременно, которые размещались в поддоне вертикально. При одновременном размещении нескольких брикетов, их устанавливали в поддон таким образом, чтобы они соприкасались основаниями между собой. Керамический поддон с брикетами устанавливали в рабочую камеру СВС-реактора. Для инициирования процесса горения использовали спираль из вольфрамовой проволоки диаметром 0,5 мм, которая

касаясь боковой поверхности одного из брикетов. Для увеличения начального теплового импульса при поджиге Место касания спирали присыпали «химической печью» марки ССТ6040 массой 5-10 г (в зависимости от размеров синтезируемого брикета), которая представляла собой высокоэкзотермичную смесь порошков титана, сажи и бора, рассчитанную на образование диборида и карбида титана в заданном соотношении при горении.

Синтез брикетов проводили в атмосфере аргона при избыточном давлении в реакционной камере, которое составляло $(3-5) \times 10^5$ Па, что препятствовало разбросу продуктов синтеза в процессе горения и, соответственно, повышало выход годного продукта. Предварительно, после герметизации рабочей камеры СВС-реактора, ее сначала вакууммировали до остаточного давления 10^{-3} Па а затем 2 раза продували аргоном, что обеспечивало наиболее полное удаление кислорода.

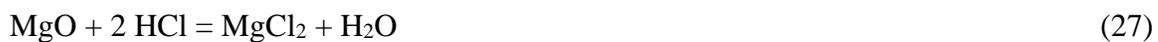
Процесс горения в брикетах из реакционной смеси инициировали путем подачи на вольфрамовую спираль электрического тока силой 40-60 А и напряжением 40-60 В, что приводило к накаливанию спирали и воспламенению «химической печи» и реакционной смеси. В начальный момент горения давление в реакционной камере резко повышалось и затем продолжало плавно расти, что контролировалось по показаниям манометра. Окончание процесса горения также контролировалось по манометру, который показывал стабилизацию давления в реакционной камере. Продолжительность процесса горения (время горения) соответствовала временному отрезку между моментом стабилизации давления в реакционной камере и моментом его резкого увеличения при инициации.

По окончании синтеза в систему водяного охлаждения корпуса СВС-реактора подавалась холодная вода. Охлаждение синтезированного пористого спека до комнатной температуры осуществлялось в рабочей камере СВС-реакторе в течение не менее 1,5 ч. После охлаждения продуктов синтеза из рабочей камеры стравливали избыточное давление аргона, реактор открывали и извлекали поддон с синтезированным продуктом. С поверхности полученного пористого спека механическим образом удаляли остатки прореагировавшей «химической печи».

2.6.2 Получение гетерофазного порошка из продуктов горения

Измельчение продуктов синтеза проводили в две стадии. На 1-й стадии синтезированные спеки дробили в щековой дробилке для получения крупнозернистой фракции с размером частиц до 3 мм, которую затем на 2-й стадии измельчали в ШВМ в барабане с твердосплавной футеровкой. В качестве размольных тел использовали твердосплавные шары из сплава ВК6. Соотношение массы измельчаемого продукта к массе размольных тел составляло 1:5. Измельчение проводили в течение не менее 3-х часов.

В случае использования схемы магнийтермического восстановления полученный гетерофазный порошок представлял собой полупродукт, содержащий помимо целевых фаз (боридов и силицидов циркония/гафния и молибдена) оксид магния и не прореагировавший магний. Поэтому, его подвергали химическому обогащению (отмывке) в водном 36 % растворе соляной кислоты HCl, при взаимодействии с которой шлаковые фазы образовывали водорастворимую соль MgCl₂ по следующим химическим реакциям (27-28):



Процесс химического обогащения проводили порционно. Масса одной порции полупродукта не превышала 200 г. Она помещалась в лабораторный стеклянный стакан объемом 2 л, в который заливали 36 % HCl и дистиллированную воду в соотношении 1:1 по объему. Затем стакан нагревали на водяной бане до 40-50 °С при регулярном перемешивании до полного прекращения химических реакций, о чем свидетельствовало окончание барботации. Продолжительность нагрева составляла около 2-х часов. После охлаждения стакана с осадком целевого продукта из него удаляли маточный раствор. Далее проводили фильтрацию и промывку полученного осадка целевого продукта. Для этого, полученный осадок переливали из стеклянного стакана на двойной фильтр «Синяя лента», предварительно расположенный в воронке Бюхнера, которая находилась на колбе Бунзона с подведенным к ней водоструйным насосом. Промывку проводили горячей водой (при температуре – 60-80 °С) до нейтральной реакции промывных вод (pH 6,0-7,0), что контролировалось лакмусовым индикатором. Сушку гетерофазных порошков после

фильтрации и промывки проводили в сушильном шкафу марки ШСВА-2,5-200 при температуре 100 ± 20 °С в течение не менее 10 ч.

Классификацию полученных гетерофазных СВС-порошков проводили с использованием виброгрохота марки ПЭ-6800 через сито с сеткой 0040 (с размером ячеек 40 мкм) при частоте вертикальных колебаний – не менее 50 Гц. Порошки, полученные прямым синтезом из элементов, классифицировали сразу после 2-й стадии измельчения в ШВМ. А порошки, полученные магнийтермическим восстановлением, после химического обогащения и сушки. Для дальнейших исследований использовали фракцию гетерофазного СВС-порошка с размером частиц менее 40 мкм.

2.6.3 Горячее прессование

Консолидацию гетерофазных СВС-порошков осуществляли методом горячего прессования (ГП) на установке DSP515 SA (Dr.Fritsch Sondermaschinen GmbH, Германия) в графитовой пресс-форме с внутренним диаметром 50 мм. Процесс проводили в вакууме при остаточном давлении около 50-100 Па. Внутреннюю поверхность матрицы пресс-формы обкладывали графитовой бумагой, а поверхность графитовых пуансонов смазывали суспензией на основе h-BN, что предотвращало их взаимодействие с гетерофазным СВС-порошком при высокотемпературных изотермических выдержках. Для каждого состава гетерофазного СВС-порошка была проведена оптимизация режимов ГП в интервале температур 1200-1400 °С, давлений 30-50 МПа и времен выдержек 5-15 мин. Критерием оптимальности выбранного режима являлось минимально возможное значение остаточной пористости ($P_{ост}$) консолидированных образцов при отсутствии трещин и других дефектов.

Нагрев со скоростью 50 °С/мин и приложение давления осуществлялись по следующей схеме:

- до температуры 700 °С давление составляло 20 МПа;
- в интервале температур от 700 до 800 °С давление постепенно увеличивали с 20 до 30 МПа;
- увеличение температуры с 800 °С до 1250-1350 °С (в зависимости от состава гетерофазного СВС-порошка) при давлении 30 МПа.

После окончания изобаротермической выдержки давление снижали до 20 МПа и полученный консолидированный образец охлаждали до комнатной температуры внутри матрицы графитовой пресс-формы. Затем рабочую камеру заполняли воздухом и производили выпрессовку полученного компактного образца.

2.7 Методики экспериментальных исследований

2.7.1 Определение интервалов плавления смесей

Эксперименты по определению интервалов плавления (температуры начала плавления – $T_{н.пл.}$ и температуры полного расплавления – $T_{расплава}$) смесей проводили методом крутильных колебаний с использованием высокотемпературного исследовательского комплекса для измерения вязкости расплавов (вискозиметра) [151]. В качестве объектов исследования применяли порошковые смеси, состоящие из порошков Zr и Si в эвтектическом соотношении (Zr-Si)_{эвт} и легирующих добавок гетерофазных порошков в системах ZrB₂/HfB₂-ZrSi₂/HfSi₂-MoSi₂. Содержание СВС-порошков варьировалось в интервале 30-90 %. Для исследований брали цилиндрические образцы диаметром 16 мм, высотой 33 мм, массой до 50 г, полученные холодным прессованием порошковых смесей. Образцы помещались в алундовые тигли. Подвесная система с тиглем встраивалась внутрь корпуса водоохлаждаемого кожуха и нагревателя, как показано на рисунке 23.

Перед проведением эксперимента проверяли нулевое положение светового луча лазера на регистрационной шкале. Нагрев, плавление и поддержание необходимой температуры исследуемого образца в тигле осуществлялись при помощи печи сопротивления с бифилярным графитовым нагревателем. Температуру контролировали с использованием термопары ВР-5/20, колпачок которой помещался на расстоянии 2-3 мм от дна тигля. Эксперименты по измерению логарифмического декремента затухания колебаний расплава осуществляли в атмосфере высокочистого гелия марки Б (чистота – 99,99 %) при давлении $(0,1-0,5) \times 10^5$ Па. Скорость нагрева составляла 5 °С/мин. При достижении температуры 1350 °С, близкой к началу плавления, тиглю с исследуемым образцом, подвешенному на вольфрамовой нити диаметром 0,12 мм внутри

водоохлаждаемого кожуха с нагревателем, сообщались крутильные колебания относительно вертикальной оси путем создания дополнительного вращающего магнитного поля. Анализ амплитуды колебаний подвесной системы производился посредством регистрации положения лазерного луча на фотодиодной линейке.

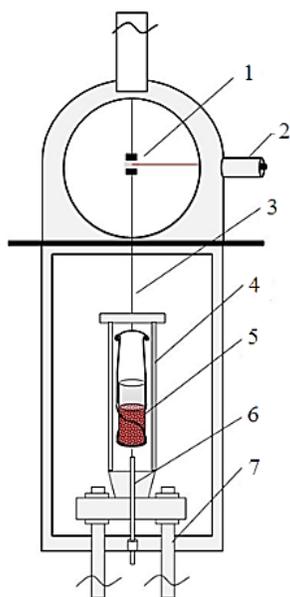


Рисунок 23 – Схема нагреваемой камеры вискозиметра: 1 – зеркало; 2 – лазерный модуль; 3 – подвес из вольфрамовой нити; 4 – резистивный графитный нагреватель; 5 – тигель с исследуемым образцом; 6 – термопара ВР-5/20; 7 – токоподвод

2.7.2 Рентгеноструктурный фазовый анализ

Для качественного и количественного анализа фазового состава гетерофазных СВС-порошков, компактных керамических ГП-образцов, слитков, полученных переплавом порошковых прекурсоров, а также полученных образцов керамики-матричных композиционных материалов применялся метод дифракции рентгеновских лучей с использованием дифрактометра марки ДРОН-4 (АО «НПП «БУРЕВЕСТИК», Россия). Съемку рентгеновских спектров проводили с использованием монохроматического $\text{CuK}\alpha$ -излучения с длиной волны $1,5418 \text{ \AA}$ в интервале углов Брегга $2\theta = 10-110^\circ$. Съемка велась по точкам с шагом $0,1^\circ$ при времени экспозиции на каждую точку съемки 4 с.

Полученные дифрактограммы обрабатывались с использованием картотеки JCPDS (International Centre for Diffraction Data, США).

2.7.3 Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, микрорентгеноспектральный анализ

Морфологию полученных гетерофазных СВС-порошков, а также микроструктуру компактных керамических ГП-образцов, слитков, полученных переплавом порошковых прекурсоров, и керамико-матричных композиционных материалов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа S-3400N (Hitachi High-Technology Corporation, Япония), оснащенного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром «NORAN X-Ray System 7» (Thermo Scientific, США). Съемку проводили с использованием режимов детектирования как вторичных, так и обратноотраженных электронов, при увеличениях от 100 до 5000 крат в зависимости от размеров структурных составляющих того или иного объекта исследования. СЭМ исследования гетерофазных керамических СВС-порошков проводили в состоянии свободной насыпки на токопроводящем углеродном двухстороннем скотче. Консолидированные ГП образцы керамики, полученные переплавом слитки и образцы керамико-матричных материалов после инфильтрации расплава исследовали на поперечных шлифах, запрессованных в токопроводящую углеродсодержащую смолу, подготовленных с использованием комплекса для пробоподготовки фирмы Struers (Дания). Экспериментальные исследования проводили при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Для исследований тонкой структуры и идентификации нанодисперсных выделений в консолидированной ГП-керамике и углерод-керамических композиционных материалах использовали метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Образцы для исследований тонкой структуры в виде фольги изготавливали с помощью двухлучевого микроскопа ЛВ-4500 (Jeol, Япония), предназначенного для управляемого локального травления и контролируемой резки сфокусированным ионным пучком (ФИП). Прибор объединяет в себе растровый электронный микроскоп и растровый ионный микроскоп, оснащенный дополнительной системой локального нанесения Pt и C для защиты приповерхностных слоев от разрушения и аморфизации в процессе резки ионным пучком.

Исследования тонкой структуры образцов методом ПЭМ проводилась на микроскопе марки JEM 2100 (Jeol, Япония) с термоэмиссионным катодом из гексаборида лантана. Дополнительно данный микроскоп оснащен детектором X-Max (Oxford Instruments, Великобритания) для изучения химического состава материалов.

2.7.4 Определение гранулометрического состава порошков методом дифракции лазерного излучения

Исследование гранулометрического состава полученных композиционных СВС-порошков осуществляли на лазерном анализаторе размера частиц «Analysette 22 MicroTec Plus» (Dr. Fritsch, Германия). Данный прибор производит измерение с использованием двух лазеров: полупроводникового лазера с излучением зеленого цвета для измерения мелких частиц и полупроводникового инфракрасного лазера для измерения линейного размера крупных частиц. Для проведения измерений исследуемую пробу порошка засыпали в предварительно очищенную кювету с водой, после чего полученная суспензия подвергалась ультразвуковому диспергированию в течение 2 минут при мощности ультразвукового преобразователя 60 Вт. Затем диспергирования суспензия из ультразвуковой ванны подавалась в измерительную ячейку, где лазерная система производила измерение линейных размеров частиц. Прибор в автоматическом режиме проводил измерения гранулометрического состава одной пробы 5 раз с 2-х минутным интервалом на ультразвуковое диспергирование. В результате измерений программное обеспечение автоматически строило интегральную зависимость распределения частиц порошка по размерам в виде функции $Q=f(D)$ (где D – линейный размер измеряемых частиц, Q – объемная доля частиц, размер которых меньше текущего).

2.7.5 Определение плотности и пористости образцов методами гидростатического взвешивания и гелиевой пикнометрии

Плотность компактных керамических ГП-образцов измеряли методом гидростатического взвешивания (ГОСТ 25281) на аналитических весах марки AND1 GR-202 с точностью измерения до 10^{-4} г. В начале проводили измерение массы образца на

воздухе до и после закрытия пор защитной пленкой вазелина, а затем с защитной пленкой в дистиллированной воде. Гидростатическую плотность рассчитывали по формуле (31):

$$\rho_{\Gamma} = \rho_{\text{в}} \cdot M_1 / (M_2 - M_3), \quad (31)$$

где ρ_{Γ} – гидростатическая плотность образца, г/см³; $\rho_{\text{в}}$ – плотность воды (1 г/см³); M_1 – масса образца на воздухе, г; M_2 – масса образца на воздухе, покрытого защитной пленкой, г; M_3 – масса образца, покрытого защитной пленкой в воде, г.

Истинную плотность компактных образцов измеряли с помощью гелиевого пикнометра марки Micromeritics «AccuPyc 1340» (Австрия). Измерение объема проводилось в специальной калиброванной камере, наполненной гелием. В процессе анализа газ проникал в самые мельчайшие поры образца, который вытеснял объем газа, равный объему только истинно твердой фазы. При введении массы образца, прибор вычислял его плотность.

Остаточная пористость компактных образцов рассчитывалась исходя из значений относительной плотности по формулам (32-33):

$$\rho_{\text{отн}} = 100\% \cdot (\rho_{\Gamma} / \rho_{\text{и}}) \quad (32)$$

$$P_{\text{ост}} = 100\% - \rho_{\text{отн}} \quad (33)$$

где $P_{\text{ост}}$ – объемная доля пор, %; $\rho_{\text{отн}}$ – относительная плотность образца, %; ρ_{Γ} – значение гидростатической плотности образца, г/см³; $\rho_{\text{и}}$ – истинная плотность материала, измеренная с использованием гелиевого пикнометра, г/см³.

2.7.6 Определение теплофизических характеристик консолидированной керамики

Теплоемкость компактных образцов, полученных горячим прессованием гетерофазных СВС-порошков, измеряли с использованием дифференциального сканирующего калориметра «Netzsch DSC 204 F1» (Германия). Образцы представляли

собой диски диаметром 12,7 мм и толщиной 1,5 мм. Для определения теплоемкости проводили нагрев пустого тигля, тигля с сапфировым эталоном и тиглей с исследуемыми образцами до 300 °С со скоростями нагрева и охлаждения 5 °С/мин, а обработку полученных данных и определение значений теплоемкости выполняли с помощью программы «Proteus Analysis 6». Температуропроводность образцов определяли на приборе LFA447 («Netzsch», Германия) при $T = 25$ °С в соответствии с ГОСТ 8.140 и 8.141. Теплопроводность была рассчитана исходя из полученных экспериментальных значений теплоемкости и температуропроводности по формуле (34):

$$\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot \rho, \quad (34)$$

где λ — теплопроводность, Вт/(м×К); α — температуропроводность, м²/с, C_p — удельная теплоемкость, Дж/(кг×К); ρ — плотность, кг/м³.

2.7.7 Определение стойкости к высокотемпературному окислению

2.7.7.1 Статическое высокотемпературное окисление консолидированной керамики

Кинетику окисления компактных ГП-образцов из гетерофазных СВС-порошков проводили с использованием электропечи марки СШОЛ 1.1,6/12-МЗ. Образцы представляли собой пластины размером 10×10×5 мм, грани которых предварительно были отполированы на установке «Rotorol-21» фирмы Struers и подвергнуты ультразвуковой очистке в изопропиловом спирте. Образцы помещали в алундовые тигли, которые, для идентичности условий эксперимента, устанавливались в печи на одну платформу. Исследования проводили при температуре 1200 °С. Продолжительность эксперимента составляла 30 часов. Степень окисления образцов оценивали гравиметрическим методом по привесу на аналитических весах фирмы AND1 марки GR-202 с точностью 10⁻⁴ г. взвешивание образцов проводили в течение первого часа окисления через каждые 15 мин, затем через каждый час в последующие 4 ч испытаний, и далее через каждые 5 ч. Для этого по истечении заданного промежутка времени тигли с образцами извлекали из печи и охлаждали до комнатной температуры.

2.7.7.2 Окисление керамико-матричных материалов в условиях динамического воздействия высокоэнтальпийного газового потока

Эксперименты по окислению полученных керамико-матричных композиционных материалов проводили в лаборатории исследований теплофизических свойств материалов и покрытий АО «Композит». Для проведения исследований использовался приборный комплекс, состоящий из плазмотрона марки УПИМ-200 (Россия), пирометра спектральных отношений марки Термоконт-ТЦ5С6М (Россия) и термовизора марки Тандем VS415 (Россия). Испытания проводили на двух различных типах образцов. Первый тип представлял собой цилиндр диаметром 22 мм и высотой 40 мм, а образцы второго типа представляли собой втулки с внешним и внутренним диаметром 20 и 30 мм, соответственно, и высотой 40 мм. Цилиндрические образцы устанавливались в специальный держатель из углеродного материала на определенном расстоянии от среза сопла плазмотрона. А образцы в виде втулок крепились специальным прижимным устройством непосредственно к срезу сопла плазмотрона. При этом положение образца регулировалось таким образом, чтобы его ось совпадала с центральной осью сопла плазмотрона, что обеспечивало равномерность воздействия высокотемпературного газового потока на образец. В таблице 5 приведены основные параметры газодинамических испытаний цилиндрических образцов керамико-матричных композиционных материалов, которые обеспечивали плотность теплового потока на фронтальную поверхность образцов 3,3-6,5 МВт/м².

Таблица 5 – Параметры процесса высокотемпературного воздействия газового потока

| Наименование параметра | Значение |
|--|-----------|
| Расход рабочего газа, л/мин | 60 |
| Расход обжигающего газа, л/мин | 100 |
| Давление рабочего газа, бар | 4 |
| Давление обжигающего газа, бар | 1 |
| Ток дуги, А | 240-350 |
| Напряжение дуги, В | 260 |
| Расстояние между соплом и образцом, мм | 80 |
| Плотность теплового потока, МВт/м ² | 3,5 – 6,5 |
| Длительность высокотемпературного воздействия, с | 50 - 300 |

По результатам газодинамических испытаний строили зависимости температуры на поверхности контакта исследуемых образцов с высокоэнтальпийным потоком окислительного газа от продолжительности испытаний и плотности теплового потока. Исходя из данных об изменении массы и линейных размеров образцов до и после испытаний рассчитывали линейную и массовую скорости уноса материала. Кроме того, в процессе испытаний в реальном времени производили съемку термограмм, которые демонстрировали распределение температурных полей на поверхности образцов керамики-матричных композиционных материалов в любой момент испытаний.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ ГОРЕНИЯ, ФАЗО- И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ЭЛЕМЕНТНОМ СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОФАЗНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ Zr-Si-Mo-B. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ГЕТЕРОФАЗНЫХ СВС-ПОРОШКОВ

3.1 Результаты термодинамического анализа

3.1.1 Адиабатическая температура горения и равновесный состав продуктов СВС реакций. Термодинамический анализ возможных химических реакций и фазовых превращений при СВС

Расчетные значения адиабатической температуры горения ($T_{ад}$) для элементных реакционных смесей и равновесный состав продуктов синтеза в системе Zr-Si-Mo-B при данной температуре представлены в таблице 6. В случае прямого синтеза из элементов $T_{ад}$ находилась в интервале 2300-2443 К. Наибольшее значение $T_{ад}$ достигалось для реакционной смеси, при горении которой образуется большее количество ZrB_2 (состав ZMSB-1), что связано с наибольшим вкладом реакций образования диборида в общее тепловыделение в системе. Равновесный состав продуктов химических реакций включает фазы ZrB_2 , Zr_5Si_3 , $ZrSi$, $MoSi_2$ и чистые Zr и Si, которые находятся в жидком агрегатном состоянии при $T_{ад}$. Однако, следует учитывать, что по мере охлаждения будет происходить эволюция фазового состава и микроструктуры продуктов синтеза, а, следовательно, состав конечных продуктов будет отличен от приведенного в таблице 6.

Таблица 6 – Расчетные адиабатические температуры горения и равновесный состав продуктов синтеза в системах Zr-Si-Mo-B, а также их термодинамические характеристики

| № состава | $T_{г}^{ад}$, К | C_p , Дж/К | ΔS , Дж/К | Состав продуктов, мас. % | | | | | | |
|-----------|------------------|--------------|-------------------|--------------------------|--------------------------|---|---------------------------|-----------|--------------|-----------|
| | | | | ZrB ₂ (тв) | MoSi ₂ (ж) | Zr ₅ Si ₃ (тв) | MoSi ₂ (тв) | Si (ж) | ZrSi (тв) | Zr (ж) |
| ZMSB-1 | 2443 | 69,6 | 182,0 | 45,7 | 15,8 | 23,5 | - | 11,2 | - | 3,8 |
| ZMSB-2 | 2300 | 61,1 | 161,9 | 11,0 | 12,3 | - | 5,3 | 6,1 | 65,3 | - |

Результаты расчета свободной энергии Гиббса (ΔG_T) возможных химических реакций, протекающих при элементном синтезе керамики в системе ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$, в интервале температур 298-2500 К приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Результаты расчета ΔG_T химических реакций при получении ZMSB-1 и ZMSB-2 по схеме элементного синтеза

| T, К | $Zr+2B \rightarrow ZrB_2$ | $Zr+2Si \rightarrow ZrSi_2$ | $Mo+2Si \rightarrow MoSi_2$ |
|------|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | ΔG_T , кДж/моль | | |
| 298 | -318,2 | -168,2 | -131,3 |
| 1000 | -307,3 | -165,2 | -130,0 |
| 1500 | -296,2 | -160,2 | -128,3 |
| 2000 | -283,3 | -154,6 | -107,6 |
| 2100 | -280,5 | -153,5 | -101,2 |
| 2200 | -276,9 | -151,6 | -94,9 |
| 2300 | -273,1 | -149,4 | -88,5 |
| 2400 | -269,1 | -147,2 | -82,1 |
| 2500 | -265,1 | -145,0 | -75,8 |

Из представленных результатов видно, что во всем интервале температур с термодинамической точки зрения, наиболее выгодным является протекание химической реакции образования ZrB_2 , для которой значения ΔG_T составляют от -318,2 до -265,1 кДж/моль и уменьшаются с ростом температуры. Для химических реакций образования силицидов из элементов значения ΔG_T несколько ниже и составляют от -168,2 до -145,0 кДж/моль для $ZrSi_2$, и от -131,3 до -75,8 кДж/моль для $MoSi_2$. Следовательно, в волне горения образование ZrB_2 должно протекать в первую очередь.

3.1.2 Анализ фазовой стабильности продуктов синтеза

Стабильность фазового состава СВС-керамики оценивали при помощи 4-х компонентной фазовой диаграммы, построенной с использованием термодинамических баз данных Materials Project и Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), которая

представлена на рисунке 24.

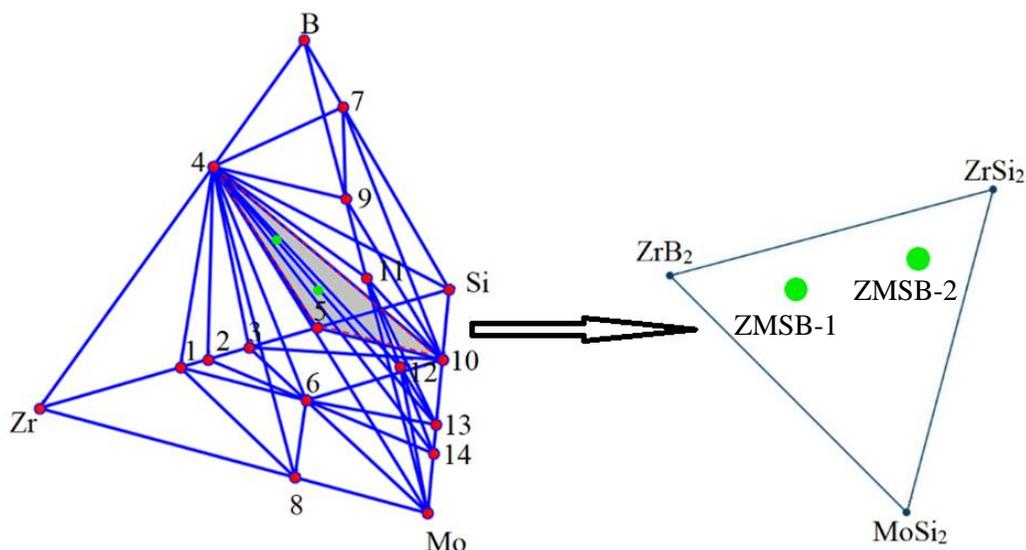


Рисунок 24 – Четырехкомпонентная фазовая диаграмма Zr-Mo-Si-B и её разрез с номинальным фазовым составом керамики

На диаграмме красными точками обозначены стабильные фазы, а синие линии между точками показывают, что данные фазы могут сосуществовать в равновесии при комнатной температуре. В таблице 8 представлены расчетные значения энтальпии образования фаз в рассматриваемой 4-х компонентной системе.

Таблица 8– Энергия образования фаз в системе Zr-Mo-Si-B

| Точка | Фаза | ΔH_{298} , кДж/моль |
|-----------|----------------------------------|-----------------------------|
| 1 | Zr ₂ Si | -226 |
| 2 | Zr ₃ Si ₂ | -427 |
| 3 | ZrSi | -180 |
| 4 | ZrB₂ | -287 |
| 5 | ZrSi₂ | -189 |
| 6 | ZrSiMo | -208 |
| 7 | SiB ₃ | -16 |
| 8 | ZrMo ₂ | -37 |
| 9 | MoB ₂ | -124 |
| 10 | MoSi₂ | -142 |
| 11 | MoB | -95 |
| 12 | Mo ₅ SiB ₂ | -306 |
| 13 | Mo ₅ Si ₃ | -301 |
| 14 | Mo ₃ Si | -115 |

Из представленной на рисунке 24 диаграммы видно, что основные фазы ZrB_2 (точка 4), $ZrSi_2$ (точка 5), и $MoSi_2$ (точка 10), входящие в состав исследуемой керамики, принадлежат одному концентрационному треугольнику, а значит могут сосуществовать в равновесии друг с другом. В непосредственной близости от данного концентрационного треугольника ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ находится фаза $ZrSi$, энергия образования которой составляет -180 кДж/моль и сопоставима с энергией образования фазы $ZrSi_2$, которая равна -189 кДж/моль. Соответственно, в составе продуктов горения можно ожидать образование моносилицида $ZrSi$. Кроме того, в составе продуктов возможно образование фазы Mo_5Si_3 , энергия образования которой составляет -301 кДж/моль и значительно превышает энергию образования $MoSi_2$ равную -142 кДж/моль. Это также должно привести к присутствию свободного Si в составе продуктов.

3.2 Результаты исследований тепловыделения и макрокинетики процесса горения

Полученные экспериментальные данные по определению тепловыделения (Q) при горении элементных реакционных смесей в системе Zr-Si-Mo-B представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Состав реакционных смесей для синтеза керамических порошков и количество теплоты (Q), выделяющееся при их сгорании

| Состав | Содержание компонентов, % масс. | | | | Q, Дж/г |
|--------|---------------------------------|----|----|---|---------|
| | Zr | Si | Mo | B | |
| ZMSB-1 | 61 | 20 | 10 | 9 | 1722 |
| ZMSB-2 | 59 | 28 | 11 | 2 | 1147 |

Из представленных в таблице данных видно, что тепловыделение при горении сильно зависит от содержания бора в составе исследуемой реакционной смеси, т.е. от вклада химической реакции образования диборида ZrB_2 , энтальпия образования которого составляет $\Delta H_{298} = -287$ кДж/моль. Уменьшение содержания бора с 9 % до 2 % приводит к снижению тепловыделения с 1772 до 1147 Дж/г за счет преобладания химических реакций образования силицидов $ZrSi_2$, $ZrSi$ и $MoSi_2$ с низкими тепловыми эффектами ΔH_{298} ,

которые, соответственно, составляют -189, -180 и -142 кДж/моль. При наименьшем содержании бора в реакционной смеси содержание силицидных фаз в составе продуктов синтеза составляет 60-80 %.

Экспериментальные кинетические зависимости $T_r(T_0)$ и $U_r(T_0)$ для реакционных смесей, рассчитанных на образование керамических порошков в системе ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$, имеют линейный характер, что предполагает единый механизм горения для каждой из смесей в исследуемом диапазоне T_0 (рисунок 25).

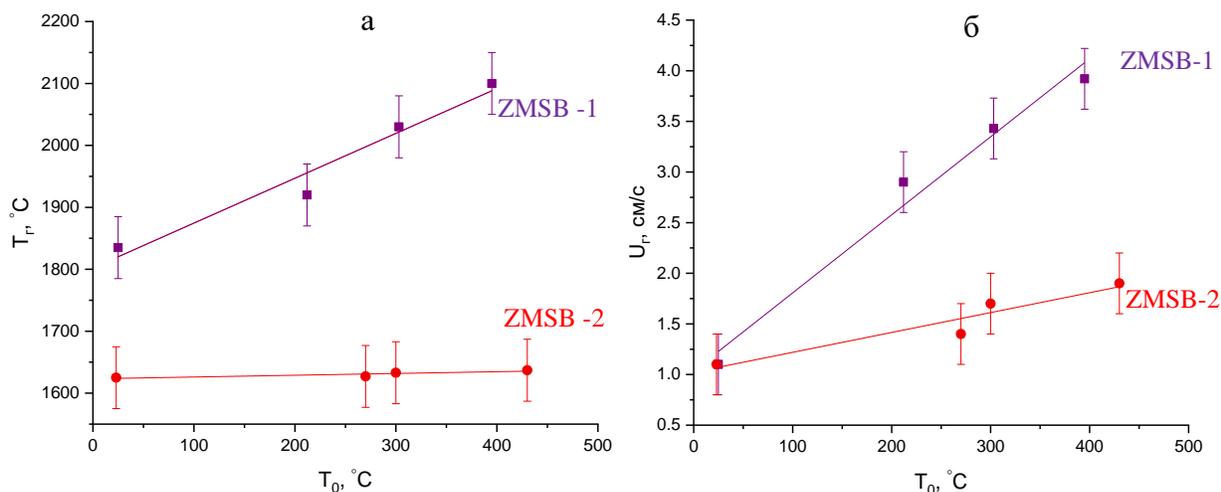


Рисунок 25 – Зависимости температуры T_r (а) и скорости U_r (б) горения смесей в системе Zr - Si - Mo - B от начальной температуры T_0

Увеличение T_0 до 430 °C для смеси состава ZMSB-1 (с содержанием бора 9 %) приводит к росту T_r в среднем на 300 °C. При горении данной реакционной смеси экспериментальные значения T_r достигают 1830-2110 °C. Это приводит к образованию в зоне горения значительного количества расплава за счет плавления Si ($T_{пл} = 1414$ °C), Zr ($T_{пл} = 1855$ °C) и контактного плавления эвтектик $Zr-Si$ ($T_{пл.э.} = 1370$ °C) и $Mo-Si$ ($T_{пл.э.} = 1400$ °C). Следовательно, образование диборида ZrB_2 в основном будет происходить по механизму растворения-кристаллизации. В тоже время T_r реакционной смеси состава ZMSB-2 (с содержанием бора 2 %) практически не зависит от начальной температуры СВС-процесса T_0 , что характерно для СВС-систем, при горении которых происходит плавление продуктов химического взаимодействия. В данном случае T_r составляет 1620 °C, что соответствует $T_{пл}$ силицида $ZrSi_2$, образующегося во фронте горения по механизму

реакционной диффузии. Наиболее чувствительной характеристикой к повышению T_0 является скорость горения U_T , значения которой увеличиваются для рассматриваемых реакционных смесей в 1,5-3 раза с ростом начальной температуры с 25 до 430 °С. Так, U_T для реакционной смеси ZMSB-1 (с содержанием бора 9 %) возрастает с 1,3 до 3,8 см/с, а для смеси ZMSB-2 (с содержанием бора 2 %) – с 1,2 до 1,7 см/с. С увеличением T_0 химические реакции в реакционных смесях протекают с меньшими кинетическими затруднениями. Аналогичное влияние на T_T и U_T оказывает увеличение содержания бора в составе реакционной смеси, что также связано с увеличением вклада реакции образования ZrB_2 в общее тепловыделение в системе.

На основе полученных экспериментальных данных произведена оценка эффективной энергии активации ($E_{эфф}$) процесса горения реакционных смесей Zr-Si-Mo-B по полулогарифмической зависимости, построенной в координатах $\ln(U_T/T_T)$ от $1/T_T$, представленной на рисунке 26. Рассчитанные значения $E_{эфф}$ процесса горения для реакционных смесей обоих исследуемых составов близки и варьируются в диапазоне 40-49 кДж/моль, что подтверждает определяющее влияние на кинетику горения в данной системе химических превращений, протекающих через жидкую фазу.

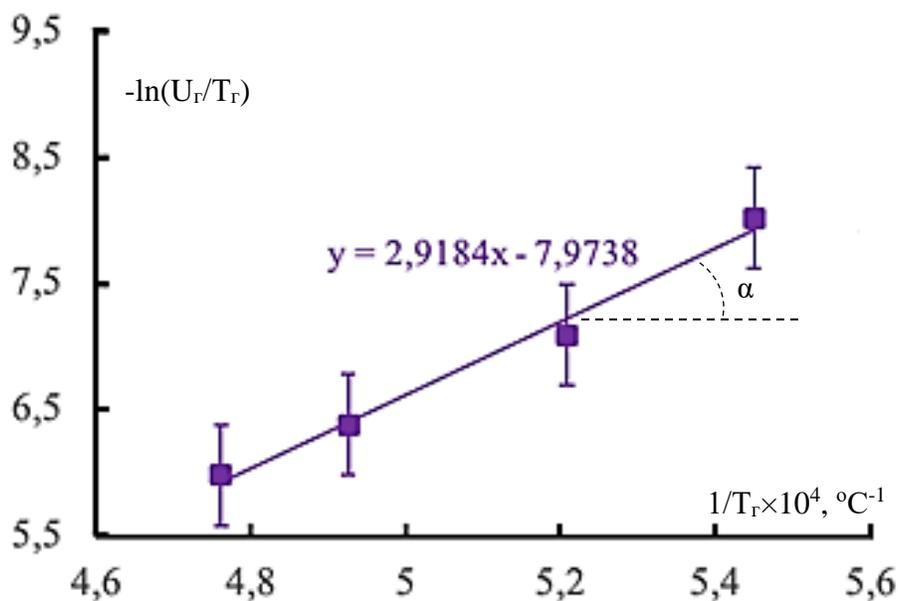


Рисунок 26 – Полулогарифмическая зависимость скорости горения от обратной температуры горения для реакционной смеси состава ZMSB-1 с содержанием бора 9 %

3.3 Исследование механизмов фазо- и структурообразования керамики в процессе горения

Исследования механизма фазообразования при горении реакционных смесей в системе Zr-Si-Mo-B методом динамической дифрактографии проводили на примере смеси состава ZMSB-1 с наибольшим содержанием бора. Выборочная последовательность дифрактограмм, снятая при сгорании данной реакционной смеси с временным разрешением 0,5 с, представлена на рисунке 27.

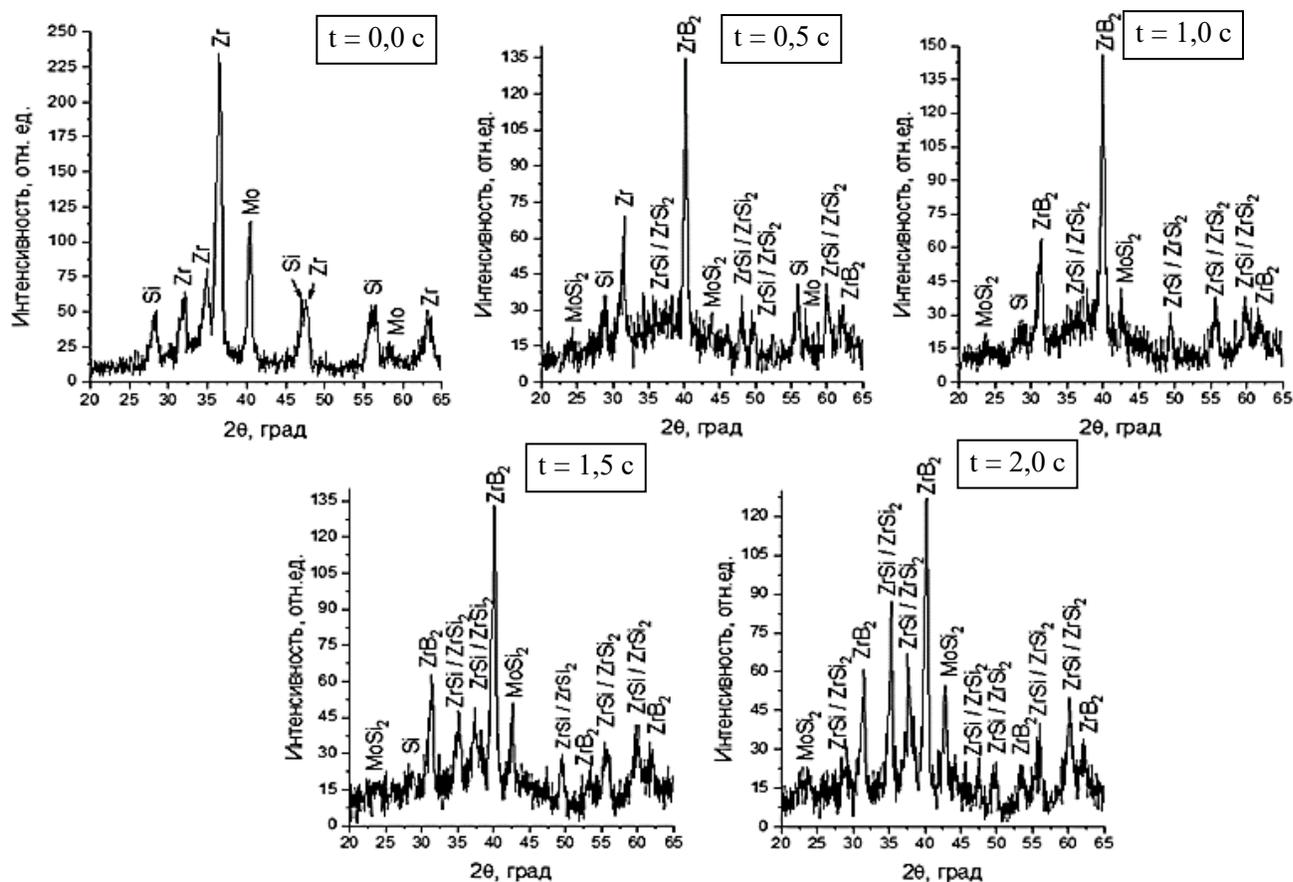


Рисунок 27 – Выборочная последовательность дифрактограмм, полученная методом динамической дифрактографии (время экспозиции 0,5 с) при горении реакционной смеси состава ZMSB-1

В начальном состоянии дифрактограмма ($t = 0,0$ с) содержит линии, соответствующие исходным компонентам реакционной смеси Zr, Si и Mo, имеющим кристаллическую

структуру. Отсутствие самостоятельных линий бора связано с его аморфным состоянием, поэтому он не видим для рентгеновского излучения. На дифрактограмме, снятой спустя 0,5 с, после прохождения волны горения, интенсивности линий исходных компонентов значительно снижается, что свидетельствует об их не полном расплавлении в данный момент времени. Также на данной дифрактограмме появляются линии, соответствующие фазам ZrB_2 , $ZrSi_2$, $ZrSi$ и $MoSi_2$, которые и формируют состав конечного продукта синтеза. Сразу после прохождения фронта горения наиболее высокая интенсивность линий на дифрактограмме наблюдалась для фазы диборида ZrB_2 , что позволило сделать предположение о том, что он формируется в первую очередь в волне горения за время, не превышающее 0,5 с, и с очень маленьким временным отрывом от других силицильных соединений. Далее с течением времени ($t = 1,0-2,0$ с) интенсивность линий перечисленных фаз увеличивается, что говорит о росте их концентраций, а линии исходных компонентов полностью исчезают в следствии их полного расплавления и химического взаимодействия с образованием конечных продуктов.

Для исследований механизма структурообразования при горении элементных реакционных смесей в системе $Zr-Si-Mo-B$, закалку фронта горения проводили для смеси состава ZMSB-2 с минимальным содержанием бора – 2 %. Закалить фронт горения для смеси ZMSB-1 с содержанием бора 9 % не удалось даже при минимальном угле раствора медного клина и повышенной относительной плотности сжигаемого брикета. Это связано со значительно более высоким тепловыделением в результате протекания химического взаимодействия циркония с бором с образованием ZrB_2 , которое является определяющим при горении такой смеси. Результаты исследований характерных зон закаленного фронта горения для реакционной смеси состава ZMSB-2 представлены на рисунке 28. На рисунке 28а показана микроструктура исходной реакционной смеси в зоне прогрева перед фронтом горения. Она состоит из светло-серых частиц Zr и Mo схожей морфологии и темно-серых частиц кремния осколочной формы, в промежутках между которыми распределены высокодисперсные частицы бора черного цвета. На рисунке 28б пунктирной линией показан фронт горения, слева от которого находится зона исходных компонентов, а справа – зона горения. Формирование в зоне горения кремниевого расплава, насыщенного Zr и B , приводит к кристаллизации первичных высокодисперсных зерен ZrB_2 (рисунок 28 в).

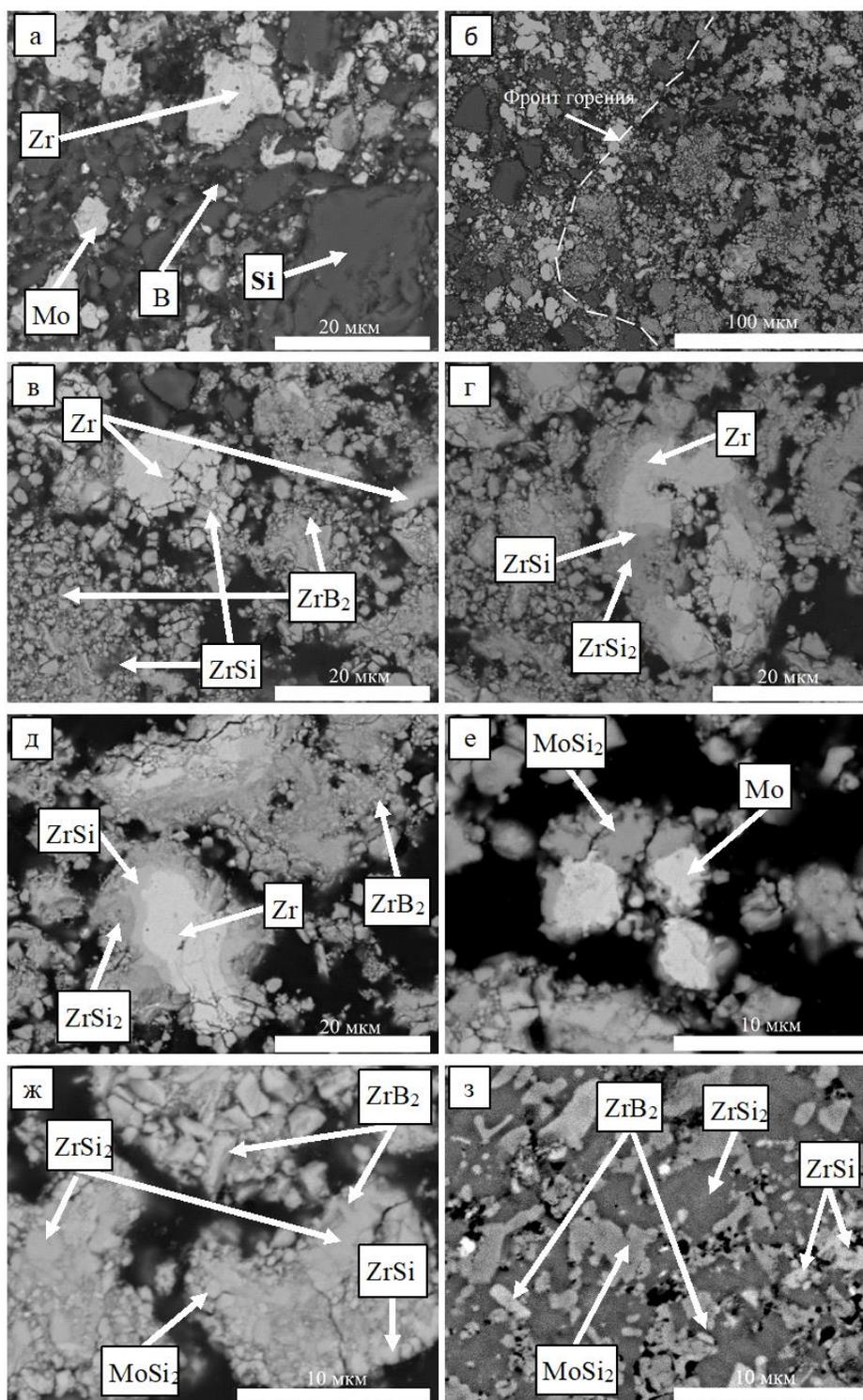


Рисунок 28 – Микроструктура характерных зон образца с закаленным фронтом горения (состав ZMSB-2): а – исходная смесь в зоне прогрева; б – фронт горения; в,г – зона сразу за фронтом горения, д, е – зона на расстоянии ~100-150 мкм за фронтом горения; ж – зона догорания; з – конечный продукт

Одновременно с этим расплав на основе Si растекается по поверхности твердых не расплавившихся частиц Zr, что приводит к образованию слоя промежуточного продукта ZrSi на их поверхности по механизму реакционной диффузии (рисунок 28г,д). ZrSi₂ образуется по мере насыщения расплава цирконием, что лимитируется его диффузией через слой промежуточного моносилцида ZrSi. Зерна MoSi₂ формируется аналогичным образом, но без образования каких-либо промежуточных продуктов на поверхности частиц молибдена и на некотором удалении (~100-150 мкм) за фронтом горения (рисунок 28е). По мере продвижения к зоне догорания наблюдается существенный рост зерен ZrB₂ и полное дореагирование металлического Zr с образованием ZrSi₂ и ZrSi (рисунок 28ж). Микроструктура конечных продуктов горения состоит из вытянутых зерен гексагональной фазы ZrB₂, а также включений MoSi₂ и ZrSi, распределенных в матрице из ZrSi₂.

3.4 Морфология, гранулометрический и фазовый составы гетерофазных керамических СВС- порошков

Результаты исследований морфологии и гранулометрического состава гетерофазных СВС-порошков в системе ZrB₂-ZrSi₂-MoSi₂ представлены на рисунке 29 в виде фотографий структуры и дифференциальных и интегральных кривых распределения частиц по размерам. Полученные гетерофазные СВС-порошки, вне зависимости от состава реакционной смеси, состоят из композиционных частиц полиэдрической формы, включающих зерна различных фаз, и характеризуются высокой дисперсностью, обладают схожей морфологией и близким гранулометрическим составом с одномодальным распределением частиц по размерам. Средний размер частиц полученных гетерофазных СВС-порошков составляет 7,4-9,9 мкм, при этом их максимальный размер не превышает 35 мкм. Также следует отметить, что размер 50 % частиц, содержащихся в порошке, не превышает 6,7 мкм (Приложение А-Г).

Основными фазовыми составляющими порошков являются дисилицид циркония ZrSi₂ с орторомбической кристаллической решеткой, диборид циркония ZrB₂ с гексагональной кристаллической решеткой и низкотемпературные тетрагональные модификации силицидов циркония и молибдена α -ZrSi и α -MoSi₂.

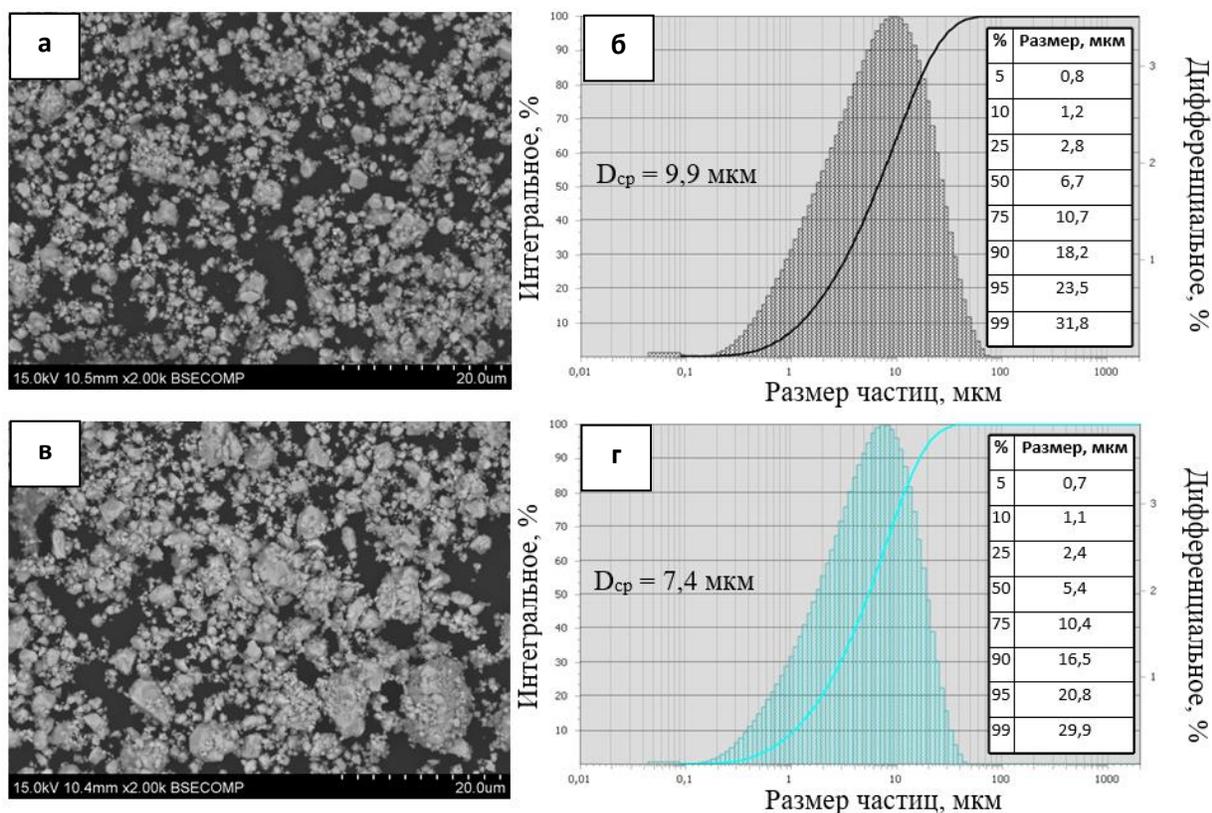


Рисунок 29 – Морфология (а,в) и гранулометрический состав (б,г) порошков, полученных по схеме прямого синтеза из элементов: ZMSB-1 (а,б) и ZMSB-2 (в,г)

Фазовый состав гетерофазного CBC-порошка ZMSB-1, полученного из реакционной смеси с наибольшим содержанием бора, включает до 50% ZrB_2 , а также фазы $ZrSi_2$ и $MoSi_2$. При этом моносилицид $ZrSi$ в составе продуктов не зафиксирован. При снижении концентрации бора в составе реакционной смеси, соответственно, снижается доля ZrB_2 . Порошок ZMSB-2 содержит в 2,5 раза меньше фазы диборида циркония и в 2 раза больше $ZrSi_2$ при близком количестве $MoSi_2$. Помимо основных фаз в данном порошке присутствует не более 11 % промежуточной фазы моносилицида $ZrSi$. По-видимому, это связано с неполным протеканием химических реакций в процессе горения. Кроме того, причиной этого может являться наличие небольшого избытка Zr, образующегося при формировании меньшего количества ZrB_2 , в составе реакционной смеси по отношению к Si. Основу в данном порошке ZMSB-2 составляют силициды, суммарная концентрация которых равна 80 %. Таким образом, соотношение содержания фаз ZrB_2 и $ZrSi_2$ в полученных гетерофазных CBC-порошках ZMSB-1/ ZMSB-2 составляет

2,5/1 и 1/1,5, соответственно.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ ГОРЕНИЯ, ФАЗО- И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ЭЛЕМЕНТНОМ СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОФАЗНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ Hf-Si-Mo-B. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ГЕТЕРОФАЗНЫХ СВС-ПОРОШКОВ

4.1 Результаты термодинамического анализа

4.1.1 Адиабатическая температура горения и равновесный состав продуктов СВС реакций. Термодинамический анализ возможных химических реакций и фазовых превращений при СВС

Расчетные значения адиабатической температуры горения ($T_{ад}$) для элементарных реакционных смесей в системе Hf-Si-Mo-B и равновесный состав продуктов синтеза при данной температуре представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Расчетные адиабатические температуры горения и равновесный состав продуктов синтеза в системе Hf-Si-Mo-B, а также их термодинамические характеристики

| № состава | $T_{Г}^{ад}$, К | C_p , Дж/К | ΔS , Дж/К | Состав продуктов, мас. % | | | | | |
|-----------|---------------------|-----------------|----------------------|--------------------------|---------------------------|--|-----------|------------|------------|
| | | | | HfB ₂ (ТВ) | MoSi ₂ (ТВ) | Mo ₂ B ₅ (ТВ) | Si (ж) | Hf (ТВ) | Si (ТВ) |
| HMSB-1 | 2119 | 57,8 | 149,1 | 67,8 | 7,9 | 6,5 | 17,8 | - | - |
| HMSB-2 | 1619 | 47,2 | 100,5 | 19,5 | 17,7 | - | - | 41,4 | 21,4 |

Наибольшее значение $T_{ад}$ (2119 К) достигается для смеси состава HMSB-1 с содержанием бора 9 %, при горении которой образуется большее количество HfB₂, реакция образования которого из элементов является наиболее экзотермичной, по сравнению с другими возможными реакциями между исходными компонентами в исследуемой системе. Снижение концентрации бора до 2 % в составе реакционной смеси (состав HMSB-2) приводит к падению $T_{ад}$ до 1619 К. Следует отметить, что значения $T_{ад}$ в данной системе оказались ниже, по сравнению с таковыми для системы Zr-Si-Mo-B. Наиболее вероятной причиной этого является использование значительно более

крупнозернистого порошка гафния, средний размер частиц которого в 5-7 раз превышает размер частиц исходного порошка циркония. Соответственно, реакционная поверхность смесей с Hf значительно ниже, что также будет приводить к снижению их скорости горения.

Равновесный состав продуктов горения при $T_{ад}$ в данной системе включает, в качестве основных, фазы HfB_2 и $MoSi_2$, а также небольшое количество высшего борида Mo_2B_5 , который обладает широкой областью гомогенности и относительно невысокой температурой плавления равной 2140 °С, по сравнению с другими боридами. Кроме того, в равновесном составе продуктов синтеза присутствует большое количество непрореагировавших исходных компонентов Hf и Si. При данных температурах практически все фазы находятся преимущественно в твердом состоянии. При охлаждении продуктов синтеза с $T_{ад}$ до комнатной температуры возможны изменения фазового состава продуктов. Так, в составе продуктов горения реакционной смеси HMSB-2 можно ожидать образования силицидов гафния, например, $HfSi_2$, а в составе продуктов горения смеси HMSB-1 увеличения концентрации дисилицида молибдена $MoSi_2$.

Результаты расчета свободной энергии Гиббса (ΔG_T) возможных химических реакций, протекающих при элементном синтезе керамики в системе HfB_2 - $HfSi_2$ - $MoSi_2$, в интервале температур 298-2500 К приведены в таблице 11. Однако, следует учесть, что в базе данных online калькулятора FACTSage, используемого для расчетов ΔG_T , отсутствуют термодинамические данные для реакции образования дисилицида гафния $HfSi_2$ из элементов. Соответственно, расчет ΔG_T для данной реакции не проводился. Кроме того, такие данные отсутствуют и в доступных литературных источниках.

Из представленных результатов видно, что во всем интервале температур наиболее термодинамически выгодной является газотранспортная реакция образования HfB_2 с участием летучего субоксида B_2O_2 , образующегося в волне горения при наличии примесного кислорода, для которой значения ΔG_T в интервале температур 298-2300 К составляют от -1326,6 до -336,2 кДж/моль. После начала плавления бора при 2348 К, наиболее термодинамически выгодной становится химическая реакция образования HfB_2 из элементов, ΔG_T которой в интервале температур 2400-2500 К составляет от -307,7 до -299,8 кДж/моль, что превышает значения ΔG_T газотранспортной реакции в данном интервале температур (от -271,3 до -245,1 кДж/моль).

Таблица 11 – Результаты расчета ΔG_T основных химических реакций при получении керамики составов HMSB-1 и HMSB-2 элементным синтезом

| Т, К | Hf+3B ₂ O ₂ → HfB ₂ +2B ₂ O ₃ | Hf+2B → HfB ₂ | Mo+2Si → MoSi ₂ |
|------|--|--------------------------|----------------------------|
| | ΔG_T , кДж/моль | | |
| 298 | -1326,6 | -332,2 | -131,3 |
| 1000 | -916,6 | -324,3 | -130,0 |
| 1500 | -665,4 | -318,7 | -128,3 |
| 2000 | -425,9 | -313,2 | -107,6 |
| 2100 | -394,3 | -311,9 | -101,2 |
| 2200 | -365,6 | -310,5 | -94,9 |
| 2300 | -336,2 | -309,1 | -88,5 |
| 2400 | -271,3 | -307,7 | -82,1 |
| 2500 | -245,1 | -299,8 | -75,8 |

Таким образом, результаты расчетов свободной энергии Гиббса ΔG_T , позволяют сделать вывод о том, что с большой вероятностью в исследуемой системе Hf-Si-Mo-B в первую очередь будет происходить образование HfB₂ сначала по газотранспортной реакции с участием субоксида B₂O₂, а затем за счет прямого взаимодействия между Hf и B. Значения ΔG_T химической реакции образования MoSi₂ из элементов значительно ниже и составляют от -131,3 до -75,8 кДж/моль в данном интервале температур, а, следовательно, она наименее выгодна с термодинамической точки зрения и будет протекать в последнюю очередь.

Однако, в интервале температур от 298 К до расчетных значений адиабатических температур горения T_{ад}, для реакционных смесей Hf-Si-Mo-B, которые составляют 1619-2119 К, наиболее вероятно протекание газотранспортной химической реакции с образованием HfB₂.

4.1.2 Анализ фазовой стабильности продуктов синтеза

По аналогии с системой Zr-Si-Mo-B стабильность фазового состава продуктов синтеза и данной системе оценивали при помощи 4-х компонентной фазовой диаграммы,

построенной с использованием термодинамических баз данных Materials Project и Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), которая представлена на рисунке 30. Здесь же, для наглядности, приведены значения энергии (энтальпии) образования фаз, формирующихся в рассматриваемой 4-х компонентной системе.

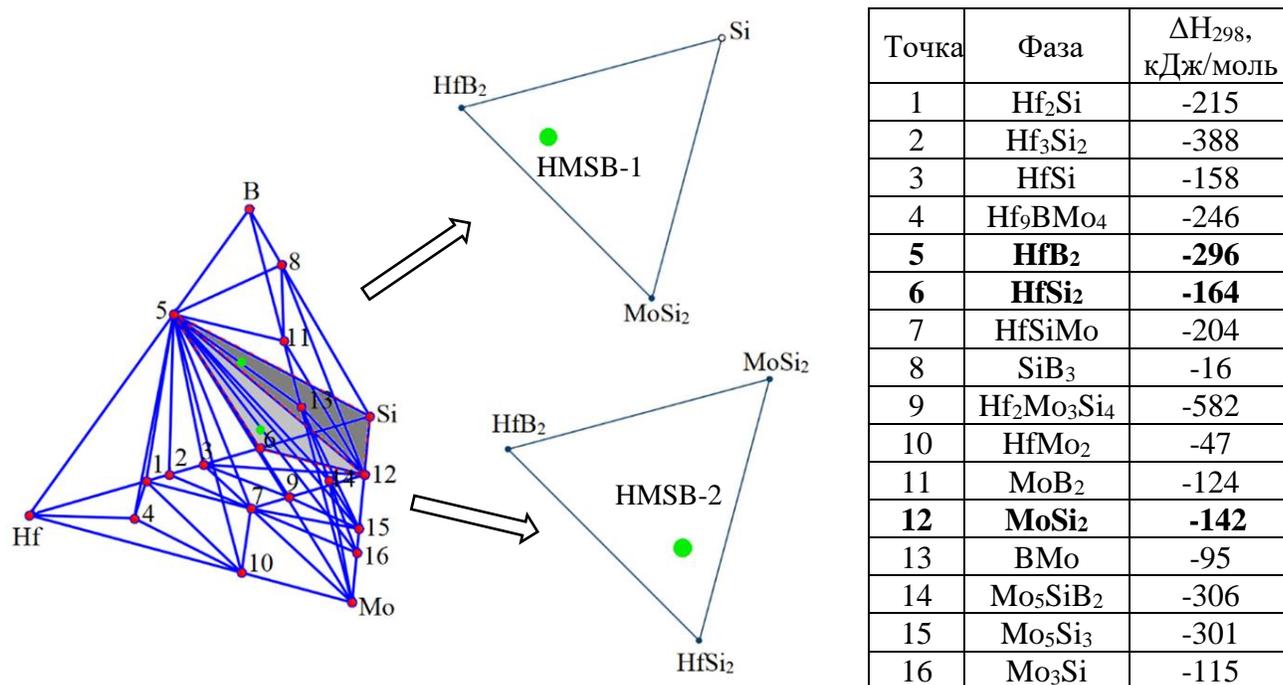


Рисунок 30 – Четырехкомпонентная фазовая диаграмма Hf-Mo-Si-B и ее разрез с номинальными фазовыми составами керамики

В отличие от системы Zr-Si-Mo-B исследуемые составы керамики находятся в разных концентрационных треугольниках. Для состава HMSB-2 в непосредственной близости к концентрационному треугольнику HfB₂-HfSi₂-MoSi₂ находится фаза моносилицида HfSi (точка 3 на рисунке 30), энергия образования которого составляет -158 кДж/моль, и сопоставима с таковой для HfSi₂ (-164 кДж/моль). Таким образом, расчет показывает возможность образования HfSi наряду с HfSi₂. Однако в реальных условиях, когда в реакционной смеси присутствует избыток кремния по отношению к гафнию, образование моносилицида HfSi в составе конечных продуктов маловероятно. Также вблизи данного концентрационного треугольника находится сложное тройное соединение Hf₂Mo₃Si₄ (точка 9 на рисунке 30), обладающее наибольшей энтальпией образования

$\Delta H_{298} = -582$ кДж/моль в рассматриваемой системе, что также предполагает возможность его образования в составе продуктов. Однако, отсутствие данного соединения в составе продуктов может быть связано с недостаточным содержанием Мо в реакционной смеси для его образования. Состав HMSB-1 находится внутри концентрационного треугольника HfB₂-MoSi₂-Si в области, прилегающей к фазе HfB₂. Для данного состава реакционной смеси образование других фаз, не входящих в рассматриваемый концентрационный треугольник, в процессе горения маловероятно.

4.2 Результаты исследований тепловыделения и макрокинетики процесса горения

Полученные экспериментальные данные по определению тепловыделения (Q) при горении элементных реакционных смесей в системе Hf-Si-Mo-B представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Состав реакционных смесей для синтеза керамики и количество теплоты (Q), выделяющееся при их сгорании

| Состав | Содержание компонентов, % масс. | | | | Q, Дж/г |
|--------|---------------------------------|----|----|---|---------|
| | Hf | Si | Mo | B | |
| HMSB-1 | 61 | 20 | 10 | 9 | 836 |
| HMSB-2 | 59 | 28 | 11 | 2 | 514 |

Так же, как и для системы Zr-Si-Mo-B, тепловыделение при горении реакционных смесей в системе Hf-Si-Mo-B сильно зависит от содержания бора, т.е. от вклада химической реакции образования бориды HfB₂ ($\Delta H_{298} = -296$ кДж/моль). Уменьшение содержания бора с 9 до 2 % приводит к снижению Q в 1,6 раза за счет преобладания химических реакций образования силицидов HfSi₂ и MoSi₂ с низким тепловым эффектом ΔH_{298} равным -164 кДж/моль и -142 кДж/моль соответственно, суммарное содержание которых в составе продуктов синтеза составляет до 80 %.

Следует отметить что при сгорании реакционных смесей в системе Hf-Si-Mo-B выделяется в 2 раза меньшее количество теплоты (Q = 514-836 Дж/г), чем при горении

смесей Zr-Si-Mo-B ($Q = 1147-1722$ Дж/г), несмотря на то, что в составе продуктов горения обеих систем образуется одинаковое количество ZrB_2 и HfB_2 (50-60 %), теплоты образования ΔH_{298} которых практически одинаковы и составляют -287 и -296 кДж/моль. Такое различие в величине тепловыделения связано в первую очередь с разным мольным содержанием ZrB_2 и HfB_2 в продуктах синтеза, а также с различной дисперсностью исходных порошков Hf и Zr, средний размер частиц которых отличается в 5-7 раз.

Экспериментальные макрокинетические зависимости $T_r(T_0)$ и $U_r(T_0)$ для реакционных смесей в системе Hf-Si-Mo-B, рассчитанных на образование керамики в системе $HfB_2-HfSi_2-MoSi_2$ представлены на рисунке 31. По аналогии с системой Zr-Si-Mo-B, полученные экспериментальные зависимости для данной системы также имеют линейный характер, что также позволяет сделать предположение о едином механизме горения в исследуемом диапазоне $T_0 = 20-470$ °С.

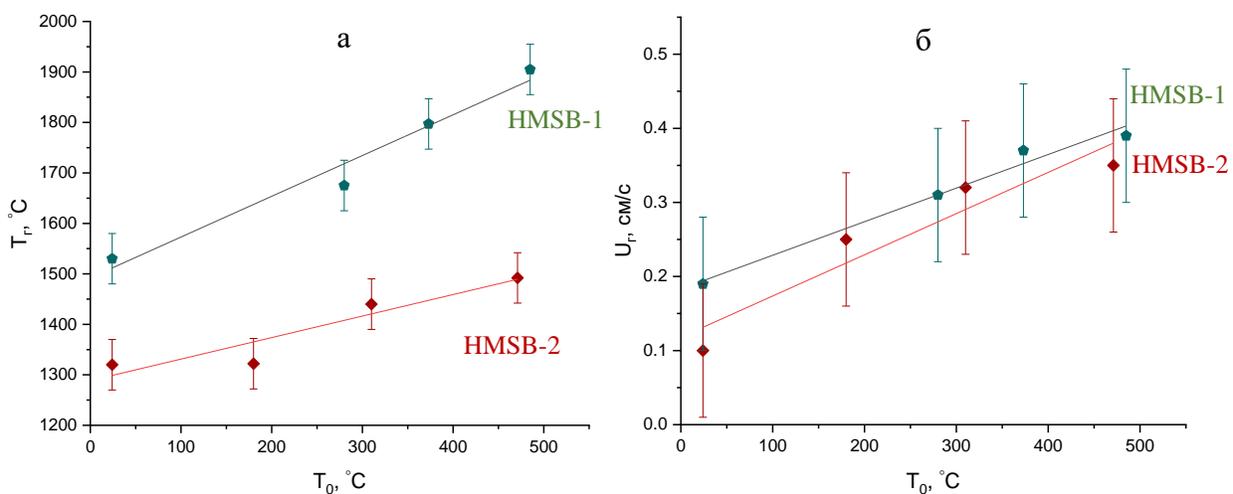


Рисунок 31 – Зависимости температуры T_r (а) и скорости U_r (б) горения смесей в системе Hf-Si-Mo-B от начальной температуры T_0

Температура горения T_r реакционных смесей Hf-Si-Mo-B варьируется в диапазоне от 1330 до 1910 °С, и несколько ниже по сравнению с T_r для смесей на основе Zr, которая составляет 1620-2110 °С (рисунок 25). Поэтому образование жидкой фазы в волне горения данной системы на основе Hf связано с плавлением эвтектики Hf-Si ($T_{пл} = 1330$ °С), а также Si ($T_{пл} = 1414$ °С) и эвтектики Mo-Si ($T_{пл} = 1400$ °С) при повышении T_0 . Кроме того, в данной системе U_r реакционных смесей на порядок ниже и составляют 0,12-0,38 см/с,

что также связано со значительным уменьшением реакционной поверхности при использовании крупнозернистого порошка Нf. Полученные экспериментальные зависимости имеют традиционный вид: при повышении начальной температуры СВС-процесса T_0 наблюдается прямопропорциональный рост T_r и U_r . Так, для реакционной смеси HMSB-1 увеличение T_0 с 20 до 470 °С приводит к увеличению T_r с 1525 до 1900 °С, а U_r при этом растет с 0,19 до 0,38 см/с. Аналогичное увеличение U_r наблюдается и для состава HMSB-2. Однако, температура горения T_r смеси HMSB-2 с меньшим содержанием бора значительно ниже по сравнению с T_r смеси HMSB-1 и составляет 1330-1465 °С.

На основе полученных экспериментальных значений T_r и U_r произведена оценка эффективной энергии активации ($E_{эфф}$) процесса горения по зависимости $\ln(U_r/T_r)$ от $1/T_r$ (рисунок 32).

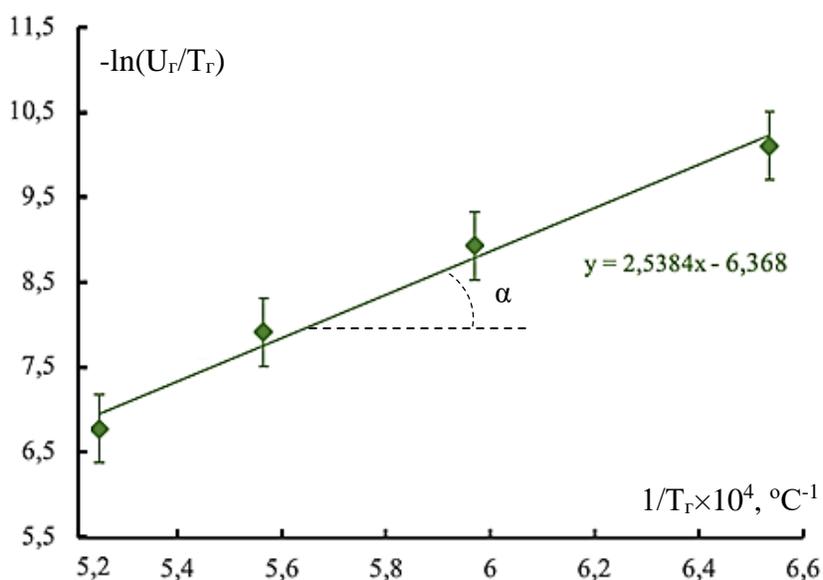


Рисунок 32 – Полулогарифмическая зависимость скорости горения от обратной температуры горения для реакционной смеси состава HMSB–1

В данном случае $E_{эфф}$ также характеризовалась низкими значениями – 42 кДж/моль для состава HMSB-1 и 36 кДж/моль для состава HMSB-2, что также предполагает определяющее влияние жидкофазных процессов на кинетику горения в исследуемой системе.

4.3 Исследование механизма фазообразования керамики в процессе горения

Исследование механизма фазообразования при горении в системе Hf-Si-Mo-B проводили на примере реакционной смеси HMSB-1, с наибольшим содержанием бора. На рисунке 33 представлена выборочная последовательность дифрактограмм, снятая при сгорании данной смеси с временным разрешением 0,25 с.

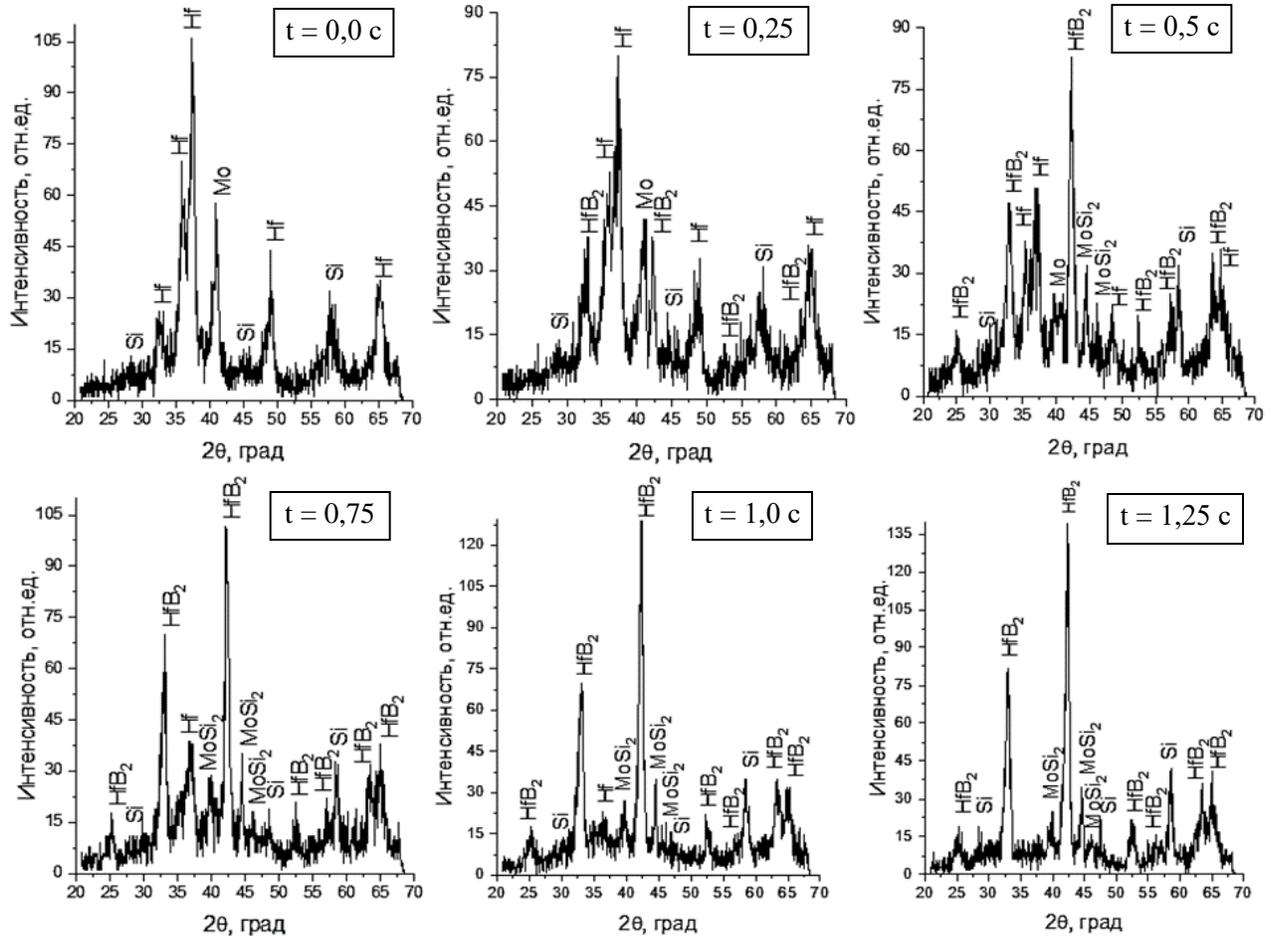


Рисунок 33 – Выборочная последовательность дифрактограмм, полученная методом динамической дифрактографии (время экспозиции 0,25 с) при горении реакционной смеси HMSB-1

В исходном состоянии ($t = 0,0$ с) дифрактограмма содержит линии исходных компонентов Hf, Mo и Si. Спустя 0,25 с интенсивности линий исходных компонентов несколько снижаются и на дифрактограмме появляются линии, соответствующие HfB₂

($t = 0,25$ с). В данной системе первичные кристаллы HfB_2 образуются в зоне прогрева перед фронтом горения по газотранспортному механизму, когда легко летучий оксид B_2O_3 хемосорбируется на поверхности частиц гафния. Спустя еще $0,25$ с ($t = 0,5$ с) интенсивность линий HfB_2 значительно увеличивается и появляются самостоятельные линии, соответствующие дисилициду MoSi_2 , что свидетельствует о прохождении фронта горения в данный промежуток времени. Во фронте горения происходит контактное плавление эвтектик Hf-Si и Mo-Si , а также частиц Si . По мере насыщения образующегося расплава на основе кремния гафнием и бором происходит выделение вторичных зерен HfB_2 по механизму растворения-кристаллизации. Параллельно с этим расплав растекается по поверхности твердых частиц Mo и образует дисилицид MoSi_2 . Далее с течением времени ($t = 0,75-1$ с) интенсивность линий, соответствующих HfB_2 и MoSi_2 , увеличивается, что свидетельствует об увеличении содержания данных фаз. Самостоятельные линии Hf исчезают только спустя $0,75$ с после прохождения фронта горения ($t = 1,25$ с), что связано с полным расплавлением наиболее крупных частиц. В этот же момент времени происходит формирование конечного состава продуктов, который включает фазы HfB_2 , MoSi_2 и Si .

4.4 Морфология, гранулометрический и фазовый составы гетерофазных керамических СВС- порошков

На рисунке 34 представлены результаты исследований морфологии и гранулометрического состава гетерофазных СВС-порошков в системе $\text{HfB}_2\text{-HfSi}_2\text{-MoSi}_2$. Из представленных фотографий видно, что полученные СВС-порошки представляют собой совокупность композиционных частиц полиэдрической формы, включающих зерна различных фаз, и характеризуются высокой дисперсностью, обладают схожей морфологией и близким гранулометрическим составом с одномодальным распределением частиц по размерам. Средний размер частиц данных СВС порошков составил $6,0-6,6$ мкм, что немного ниже по сравнению с СВС-порошками в системе $\text{ZrB}_2\text{-ZrSi}_2\text{-MoSi}_2$, средний размер частиц которых составляет $7,4-9,9$ мкм. Это может быть связано с меньшими температурами, развиваемыми в волне горения реакционных смесей Hf-Si-Mo-B , что обеспечивает меньшую линейную скорость роста зерен. Максимальный размер

агломератов в составе полученных СВС- порошков не превышал 30 мкм, а размер 50 % частиц составлял менее 4,7 мкм. При этом, следует отметить, что морфология и гранулометрический состав полученных гетерофазных СВС-порошков практически не зависят от состава реакционной смеси по аналогии с системой ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ (Приложение А-Г).

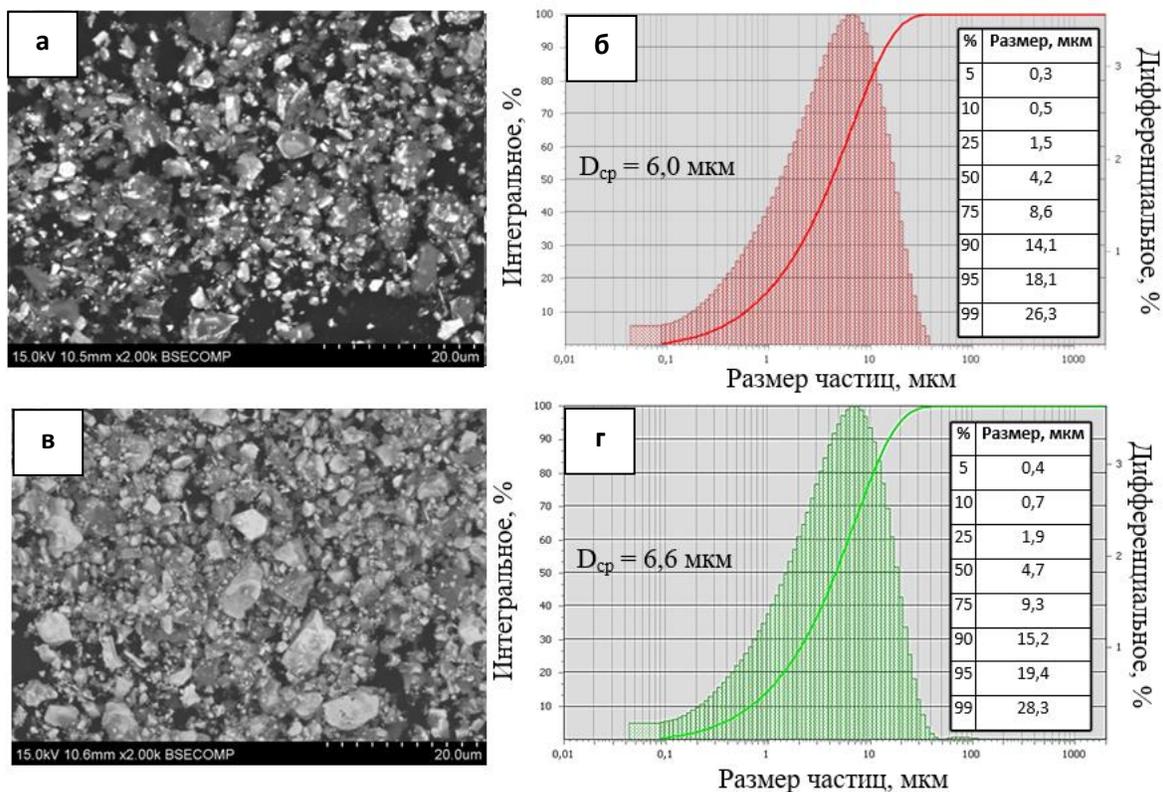


Рисунок 34 – Морфология (а,в) и гранулометрический состав (б,г) порошков, полученных по схеме прямого синтеза из элементов: HMSB-1 (а,б) и HMSB-2 (в,г)

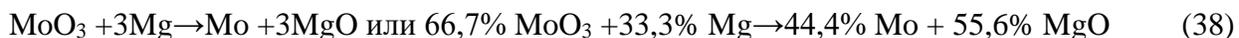
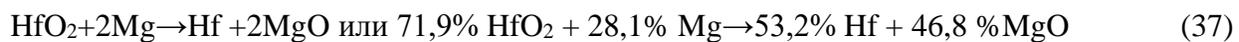
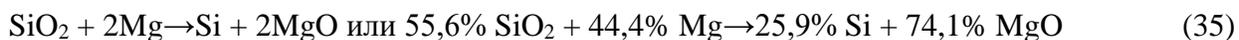
При наибольшем содержании бора в реакционной смеси HMSB-1, основной фазой в порошке является HfB_2 , содержание которого достигает 61 %, а роль связующих фаз играют $MoSi_2$ и Si . Отличительной особенностью состава HMSB-1 является низкое содержание $HfSi_2$, что связано с практически полным расходом гафния на образование HfB_2 при содержании бора в смеси 9 %. С уменьшением концентрации бора в реакционной смеси состава HMSB-2 до 2 % основной фазой в порошках становится дилицид $HfSi_2$, а доля HfB_2 снижаются почти в 3,5 раза. Содержание $MoSi_2$ практически

не зависит от состава реакционной смеси и варьируется в диапазоне 20-24 %. Периоды решеток фаз в составе СВС-порошков практически соответствуют табличным значениям.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ГЕТЕРОФАЗНЫХ ПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МАГНИЙТЕРМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ОКИСДОВ

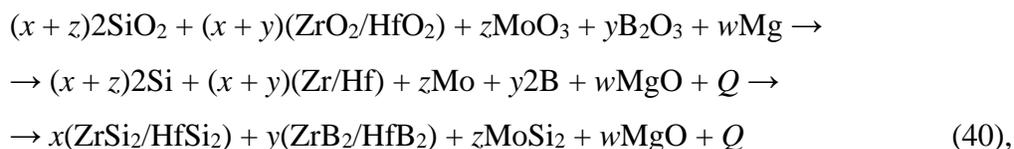
5.1 Особенности синтеза керамических гетерофазных порошков магнийтермическим восстановлением оксидов

Для синтеза гетерофазных керамических порошков по схеме магнийтермического восстановления расчет составов реакционных смесей проводили с учетом двухстадийного взаимодействия в системе, когда на первой стадии происходило восстановления оксидов по реакциям (35–39), а на второй химическое реагирование восстановленных компонентов между собой, как при использовании схемы прямого элементного синтеза.



Соотношение между исходными компонентами подбиралось таким образом, чтобы обеспечить варьирование концентраций элементов после восстановления в следующих диапазонах: 59-61 % Zr/Hf, 20-28 % Si, 10-11 % Mo и 2-9 % B. Это обеспечивало получение гетерофазных СВС-порошков с фазовым составом, аналогичным составу порошков, получаемых прямым синтезом из элементов.

В общем виде схема магнийтермического синтеза гетерофазных СВС-порошков описывается формулой (40):



где x, y, z, w – коэффициенты, зависящие от заданного состава конечного продукта; Q – теплота, выделяющаяся в результате протекания химических реакций, Дж/моль.

В таблице 13 представлены составы реакционных смесей, параметры процесса горения (адиабатическая температура $T^{ад}$ и массовая скорость горения $U_{г}^m$), а также выход целевого продукта η .

Таблица 13 – Составы исходных реакционных смесей, параметры горения и выход целевого продукта при использовании схемы магнийтермического восстановления

| № состава | Содержание исходных компонентов в реакционной смеси, % | | | | | | $T^{ад}$, К | $U_{г}^m$, г/с | η , % |
|-----------|--|------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------|--------------|-----------------|------------|
| | SiO ₂ | ZrO ₂ | HfO ₂ | MoO ₃ | B ₂ O ₃ | Mg | | | |
| ZMSB-1 | 16,2 | 29,9 | - | 5,5 | 10,3 | 38,1 | 2120 | 9,4 | 34 |
| ZMSB-2 | 23,0 | 30,5 | - | 6,4 | 2,7 | 37,4 | 2060 | 8,3 | 35 |
| HMSB-1 | 16,2 | - | 29,9 | 5,5 | 10,3 | 38,1 | 2119 | 9,3 | 31 |
| HMSB-2 | 23,0 | - | 30,5 | 6,4 | 2,7 | 37,4 | 1750 | 8,4 | 34 |

Результаты термодинамических расчетов показали, что значения адиабатических температур горения для данных реакционных смесей варьируются в интервале 1750-2120 К. Экспериментально определенные значения массовых скоростей горения также довольно велики и варьируются в пределах 8,3-9,4 г/с. Из полученных данных видно, что значения $T^{ад}$ и $U_{г}^m$ слабо зависят от состава реакционной смеси. Кроме того, следует отметить, что значения $T^{ад}$ для составов ZMSB-1/ZMSB-2 в случае прямого синтеза из элементов (2300-2443 К) выше по сравнению с $T_{ад}$ смесей при магнийтермическом восстановлении (2060-2120 К). А для смесей HMSB-1/HMSB-2 значения $T_{ад}$ сопоставимы при использовании обеих схем синтеза и составляют 1619-2119 К в зависимости от состава. Выход целевого продукта при магнийтермическом восстановлении – гетерофазного СВС-порошка боридно-силицидной керамики составляет 31-35 % вне зависимости от состава исходной реакционной смеси.

Результаты расчета свободной энергии Гиббса (ΔG_T) возможных химических реакций, протекающих при горении реакционных смесей ZrO₂-SiO₂-MoO₃-B₂O₃-Mg и

HfO₂-SiO₂-MoO₃-B₂O₃-Mg, представлены в таблице 14. При этом необходимо также учитывать ΔG_T химических реакций, которые могут протекать в системе между восстановленными элементами, которые аналогичны представленным в таблицах 7 и 11, приведенным в главах 3 и 4.

Таблица 14 – Результаты расчета ΔG_T химических реакций при получении керамики магнийтермическим восстановлением

| Т, К | ZrO ₂ +2Mg → Zr+2MgO | HfO ₂ +2Mg → Hf+2MgO | MoO ₃ +3Mg → Mo+3MgO | SiO ₂ +2Mg → Si+2MgO | B ₂ O ₃ +3Mg → 2B+3MgO |
|------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--|
| | ΔG_T , кДж/моль | | | | |
| 298 | -98,7 | -50,1 | -1039,6 | -282,1 | -514,9 |
| 1000 | -79,9 | -26,9 | -987,9 | -257,7 | -472,5 |
| 1500 | -65,0 | -6,7 | -943,8 | -237,0 | -436,1 |
| 2000 | -46,9 | +15,8 | -892,6 | -214,9 | -396,5 |
| 2100 | -43,3 | +20,9 | -881,7 | -209,9 | -388,4 |
| 2200 | -40,4 | +26,0 | -870,7 | -204,8 | -380,2 |
| 2300 | -37,8 | +31,2 | -859,5 | -199,6 | -372,0 |
| 2400 | -35,2 | +36,6 | -848,1 | -194,4 | -363,8 |
| 2500 | -32,7 | +42,2 | -836,7 | -189,2 | -355,5 |

Сопоставление между собой значений ΔG_T возможных химических реакций, представленных в таблицах 7, 11 и 14 показало, что наиболее термодинамически выгодным является прямой синтез из элементов. Изменение свободной энергии Гиббса ΔG_T реакций восстановления Zr/Hf из оксидов при комнатной температуре составляют -98,7 и -50,1 кДж/моль, что значительно ниже ΔG_T химических реакций (от -332,2 до -131,3 кДж/моль) при данной температуре, протекающих при элементном синтезе. При магнийтермической схеме наиболее термодинамически выгодны реакции восстановления MoO₃ и B₂O₃, однако их содержание в реакционных смесях значительно ниже по сравнению с ZrO₂/HfO₂.

5.2 Морфология, микроструктура, фазовый и гранулометрический состав гетерофазных керамических СВС- порошков

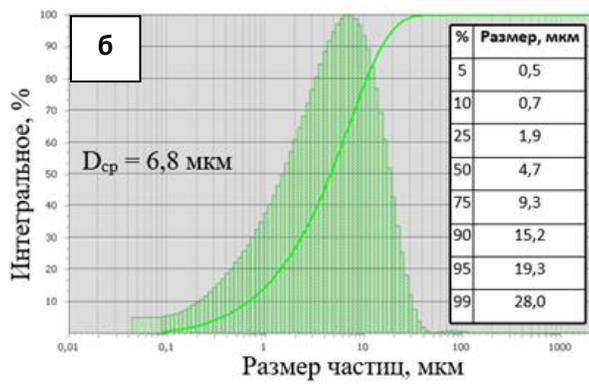
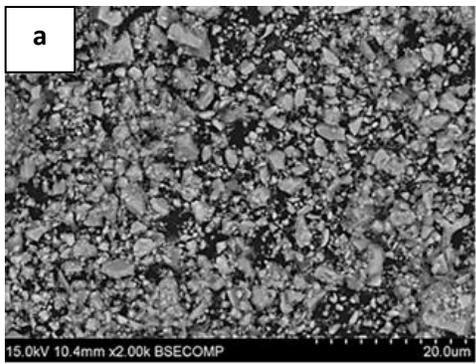
На рисунке 35 приведены фотографии микроструктуры гетерофазных СВС-порошков, полученных магниитермическим восстановлением из оксидов, позволяющие оценить морфологию и размер частиц, а также кривые гранулометрического состава, характеризующие их распределение по размерам.

Морфология и гранулометрический состав магниитермических порошков практически идентичны данным характеристикам порошков, полученных по схеме прямого синтеза из элементов. Они также представляют собой совокупность высокодисперсных частиц полиэдрической формы близкой к округлой и характеризуются гомогенной микроструктурой. Дифференциальные кривые их гранулометрического состава демонстрируют нормальное распределение частиц по размерам только с одним максимумом. Максимальный размер частиц синтезированных порошков равен 23,2-28,0 мкм, а средний составляет 5,6–6,8 мкм, что также сопоставимо с размером порошков, полученных из элементных реакционных смесей (Приложение А-Г).

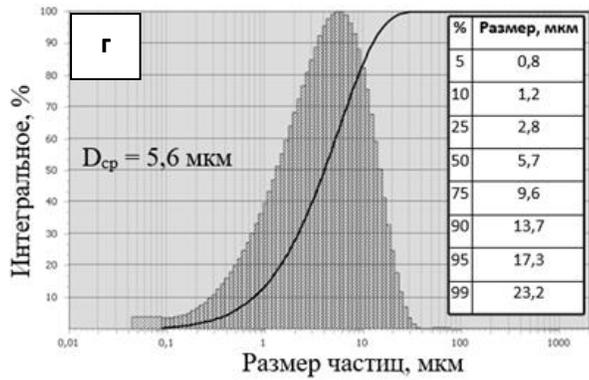
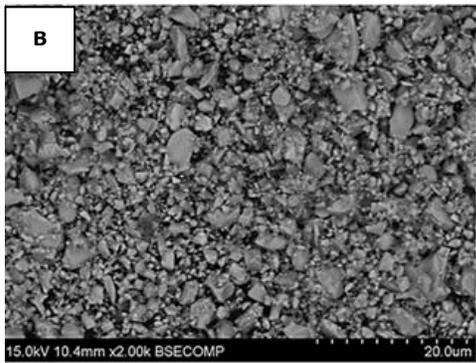
Равновесный состав продуктов магниитермического синтеза в исследуемых системах представлен в таблице 15.

Таблица 15 – Равновесный состав продуктов магниитермического синтеза

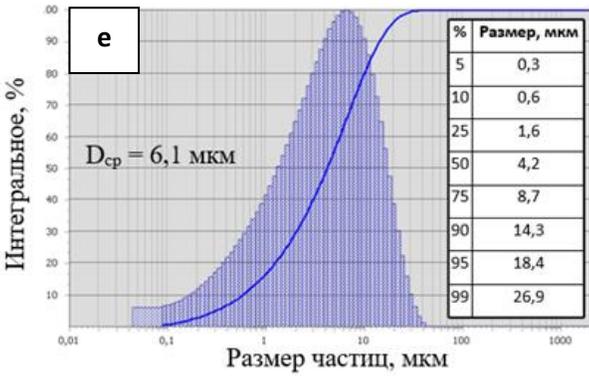
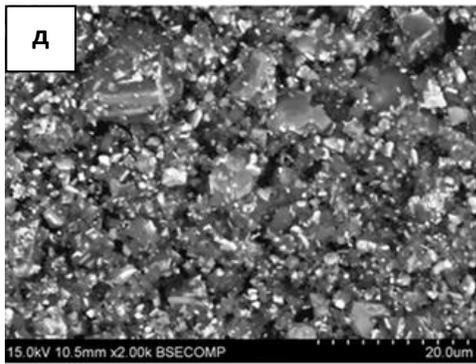
| Обозначение состава | Состав продуктов при T ^{ад} , % | | | | | |
|------------------------|--|-------------------|---------------------------------|------|----|-----|
| | ZrB ₂ | MoSi ₂ | Zr ₅ Si ₃ | ZrSi | Si | MgO |
| ZMSB-1 | 16 | 6 | 23 | - | - | 55 |
| ZMSB-2 | 4 | 7 | - | 39 | 7 | 43 |
| | HfB ₂ | MoSi ₂ | HfO ₂ | Mg | Si | MgO |
| HMSB-1 | 14 | 4 | - | - | 11 | 71 |
| HMSB-2 | 8 | 6 | 23 | 11 | 8 | 44 |



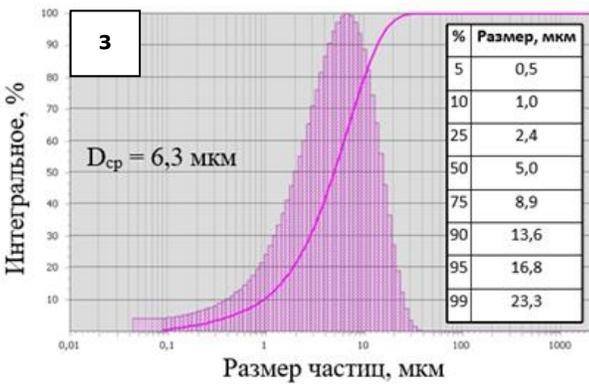
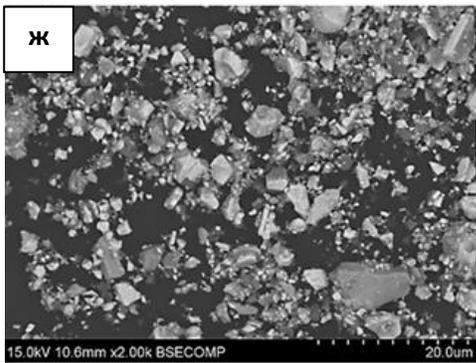
Дифференциальное, %



Дифференциальное, %



Дифференциальное, %



Дифференциальное, %

Рисунок 35 – Морфология (а, в, д,ж) и гранулометрический состав (б, г, е, з) гетерофазных СВС-порошков, полученных магнийтермическим восстановлением из оксидов: ZSMB-1 (а, б); ZSMB-2 (в, г); HSMB-1 (д, е); HSMB-2 (ж, з)

Основным отличием в расчетных и экспериментальных фазовых составах порошков ZMSB-1 и ZMSB-2 является наличие силицидов $ZrSi_2$ и $ZrSi$ вместо Zr_5Si_3 . Соединение Zr_5Si_3 является метастабильным и существует в узком интервале температур. Его распад происходит при 1745 °С по эвтектоидной реакции [152]:



Температурная область существования фазы Zr_5Si_3 ограничивается интервалом 1745-2180 °С, и ее наличие в продуктах синтеза возможно только при чрезвычайно быстром охлаждении, а также при определенном соотношении $Zr:Si$ (3:2; 5:3; 2:1) [153], т.е. при применении смесей, обогащенных цирконием. Реакции образования моносилицида $ZrSi$ и дисилицида $ZrSi_2$ характеризуются близкими значениями энергий Гиббса ΔG_T при температуре горения (-153,0 и -151,6 кДж/моль), поэтому можно считать, что они протекают параллельно. К тому же, на наличие в порошке фаз $ZrSi$ и $ZrSi_2$ также оказывает влияние соотношение $Zr:Si$. Например, при соотношении 1:2 основной фазой является $ZrSi_2$, а при 1:1 наблюдается формирование этих двух фаз в равных количествах [153]. Однако, в данной работе рассматривается многокомпонентная система, в которой Zr и Si также участвуют в формировании борида циркония и силицида молибдена, и следует учитывать разное сродство исходных оксидов к кислороду, а, следовательно, и разные скорости их восстановления до чистых компонентов. Все перечисленные аспекты затрудняют установление точных соотношений между компонентами в волне горения, а значит и точного состава конечных продуктов.

Фазовый состав гетерофазных СВС-порошков ZMSB-1 и ZMSB-2 в основном состоит из фаз ZrB_2 , $ZrSi_2$, $ZrSi$ и $MoSi_2$, концентрации которых варьируются в зависимости от состава реакционной смеси. В данных порошках по сравнению с порошками, полученными по элементной схеме синтеза, отмечается повышенное содержание промежуточной фазы $ZrSi$, концентрация которой увеличивается с 0-9 % до 12-32 %. Это приводит к закономерному снижению концентрации дисилицида $ZrSi_2$ с 36-54 % до 21-37 %. Кроме того, порошки содержат до 5 % высокотемпературной модификации оксида ZrO_2 . Вероятно, это связано с гетерогенностью исходных порошковых смесей и не полным восстановлением оксида ZrO_2 в процессе горения,

который при нагреве свыше 1170 °С переходит из моноклинной в тетрагональную модификацию, а при нагреве выше 2000 °С — в кубическую [154]. Известно, что кубическая модификация ZrO_2 является нестабильной [155], но данное структурное состояние может быть стабилизировано в присутствии MgO [156], который образует с ZrO_2 твердый раствор замещения с кубической решеткой, стабильный при всех температурах.

Основными фазами в магнийтермических порошках HMSB-1 и HMSB-2 являются HfB_2 , $HfSi_2$, $MoSi_2$ и Si . Порошок, синтезированный из реакционной смеси состава HMSB-1, не содержит дисилицида $HfSi_2$, основной фазой (около 63 %) является HfB_2 . Основной фазой в порошке HMSB-2 является $HfSi_2$ (более 56 %). Помимо указанных фаз в продуктах присутствуют $MoSi_2$ и 8-19 % свободного кремния. Сравнение равновесных составов, рассчитанных при $T^{ад}$, с экспериментальными фазовыми составами, синтезированных СВС-порошков, показало, что в процессе охлаждения продуктов синтеза происходит довосстановление HfO_2 , увеличение доли фаз HfB_2 и $MoSi_2$, а также образование $HfSi_2$ (состав HMSB-2). В данных порошках РФА не зафиксировал присутствия оксида HfO_2 .

Таким образом, результаты РФА магнийтермических СВС-порошков позволяют сделать вывод о том, что их фазовый состав близок к порошкам, полученным элементным синтезом. Для порошков в системе ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ основными отличиями являются увеличенное содержание промежуточной фазы $ZrSi$ и наличие оксида ZrO_2 . Фазовые составы порошков в системе HfB_2 - $HfSi_2$ - $MoSi_2$ полученные по обеим схемам синтеза практически идентичны.

На рисунке 36 приведены наиболее детальные фотографии микроструктуры гетерофазных СВС-порошков на примере системы HfB_2 - $HfSi_2$ - $MoSi_2$, полученных магнийтермическим восстановлением. Микроструктура СВС-порошка состава HMSB-1 состоит из относительно крупных зерен $MoSi_2$, в которых расположены субмикронные вытянутые зерна HfB_2 . Помимо указанных фаз в структуре присутствуют округлые выделения кремния. Порошок состава HMSB-2, помимо вышеперечисленных структурных составляющих, содержит большое количество зерен полиэдрической формы фазы $HfSi_2$, формирующихся на этапе вторичного структурообразования при взаимодействии восстановленного Hf с кремниевым расплавом.

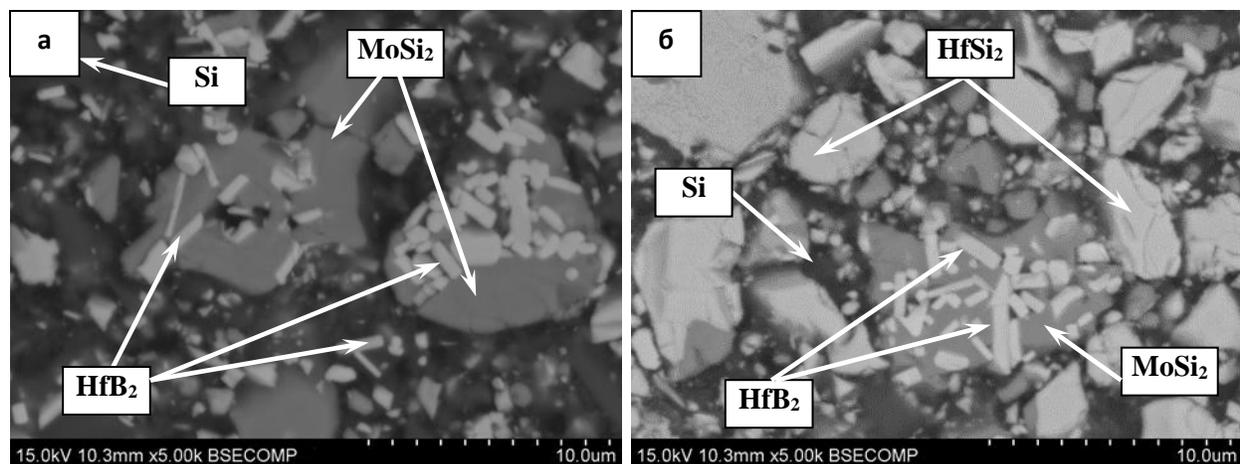


Рисунок 36 – Микроструктуры гетерофазных СВС- порошков составов HMSB-1 (а) и HMSB-2 (б)

Механизм фазообразования и выделения HfB_2 в волне горения многокомпонентной системы Mo-Hf-Si-B в случае синтеза из элементов изучены в работе [157]. Схожий механизм может быть реализован в волне горения на второй стадии магнийтермического синтеза. На первой стадии процесса протекает восстановление оксида HfO_2 магнием. Поэтому в случае магнийтермического синтеза приоритетным становится механизм кристаллизации фазы HfB_2 из кремниевого расплава, пересыщенного гафнием и бором.

В целом, можно сделать вывод, что данные микроструктурных исследований согласуются с данными РФА.

ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОНСОЛИДИРОВАННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $ZrB_2-ZrSi_2-MoSi_2$ и $HfB_2-HfSi_2-MoSi_2$ И КЕРАМИКО-МАТРИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

6.1 Оптимизация режимов горячего прессования. Фазовый состав, микроструктура и тонкая структура консолидированной керамики на основе гетерофазных керамических СВС- порошков. Физические и теплофизические свойства

В качестве критерия для определения оптимальности режима горячего прессования (ГП) гетерофазных СВС-порошков было выбрано минимальное значение остаточной пористости $P_{ост}$ консолидированного образца при отсутствии расслоенных трещин и дефектов. Эксперименты по оптимизации режимов ГП (поиску оптимальных значений температуры, давления и времени изобаротермической выдержки) проводили с использованием гетерофазных СВС-порошков в обеих исследуемых системах $ZrB_2-ZrSi_2-MoSi_2$ и $HfB_2-HfSi_2-MoSi_2$, полученных магниитермическим восстановлением.

На рисунке 37 представлены экспериментальные зависимости $P_{ост}$ консолидированных образцов от параметров процесса ГП гетерофазных СВС-порошков в системе $ZrB_2-ZrSi_2-MoSi_2$. Зависимость $P_{ост}$ от температуры ГП носит экстремальный характер с минимумом (2,7 %) при $T = 1350$ °С. Увеличение температуры ГП до 1400 °С приводит к росту $P_{ост}$ до 8 %, что связано с выдавливанием некоторого количества жидкой фазы из объема образца, которая, вероятно, образуется в результате плавления эвтектики $ZrSi_2-Si$ (1370 °С). Некоторое количество Si может находиться в составе СВС-порошка в аморфном состоянии, невидимом для рентгеновского излучения. Кроме того, такое увеличение приводит к рекристаллизации зерен и, следовательно, росту структурных составляющих компактных керамических образцов, что видно из рисунка 38. При увеличении давления с 30 до 50 МПа (при фиксированных значениях температуры – 1350 °С и времени – 5 мин.) происходит увеличение остаточной пористости образца, что, вероятно, связано с наиболее интенсивным выдавливанием некоторого количества жидкой фазы. При увеличении продолжительности ГП с 5 до 15 мин (при фиксированных значениях температуры – 1350 °С и давления – 30 МПа) происходит снижение остаточной

пористости образца с 2,7 до 1 %, что связано с более полным протеканием усадочных процессов при увеличении длительности изотермической выдержки.

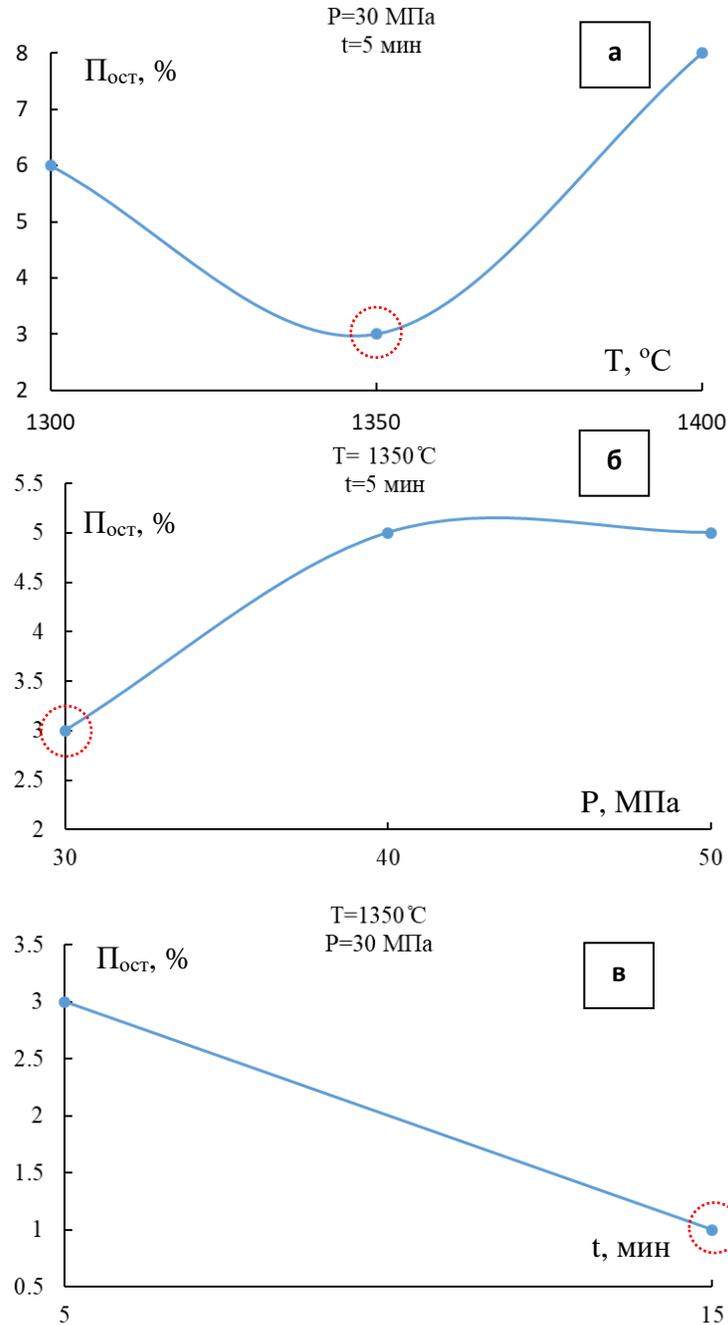


Рисунок 37 – Зависимости остаточной пористости $\text{П}_{\text{ост}}$ консолидированных образцов состава ZMSB-2 от температуры (а), давления (б) и времени (в) горячего прессования

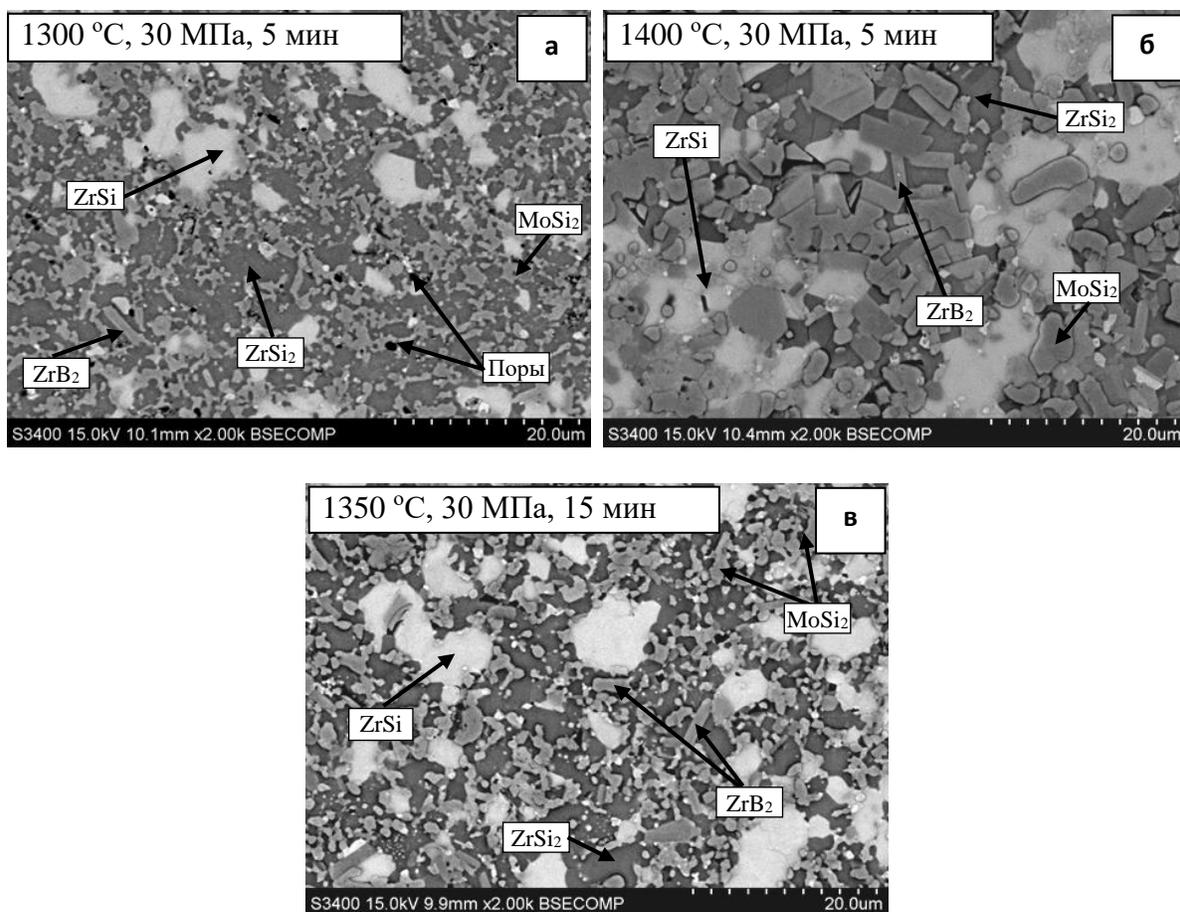


Рисунок 38 – Микроструктуры образцов керамики состава ZMSB-2, консолидированной при 1300 °C (а), 1400 °C (б) и на оптимальных режимах ГП при 1350 °C (в)

Установленные оптимальные режимы консолидации гетерофазных СВС-микророшков в системе ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ ($T = 1350$ °C; $P = 30$ МПа; $t = 15$ мин) позволили получить компактные СТКМ с дисперсной однородной структурой, включающей вытянутые зерна ZrB_2 , овализованные зерна $MoSi_2$, и включения фазы $ZrSi$, распределенные в связке из $ZrSi_2$

Зависимости $P_{ост}$ от температуры и давления при ГП гетерофазного СВС-порошка состава HMSB-1 в системе HfB_2 - $MoSi_2$ -Si, представленные на рисунке 39, носят аналогичный характер. Для достижения минимальной $P_{ост}$ (1,1 %) при ГП, оптимальные значения температуры и давления составили 1250 °C и 30 МПа. Дальнейшее увеличение данных характеристик приводит к образованию эвтектического расплава $MoSi_2$ -Si и его интенсивному выдавливанию из объема образца, что значительно увеличивает $P_{ост}$ до 12-15 %. Структура консолидированных образцов практически не зависит от температуры

горячего прессования и представлена высокодисперсными игольчатыми зернами HfB_2 , распределенными в двухфазной матрице, состоящей из MoSi_2 и Si (рисунок 39).

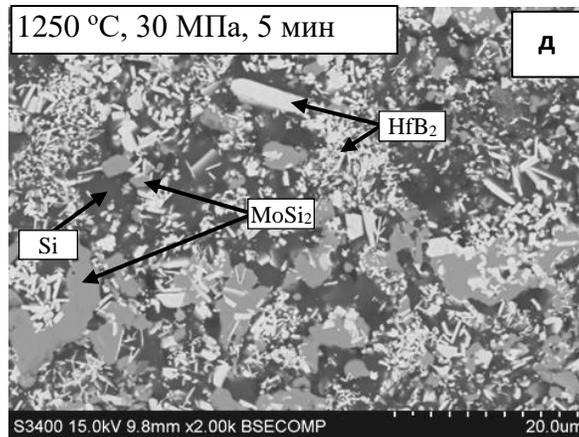
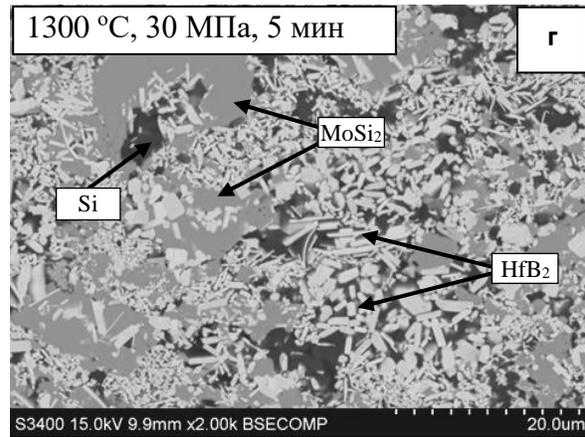
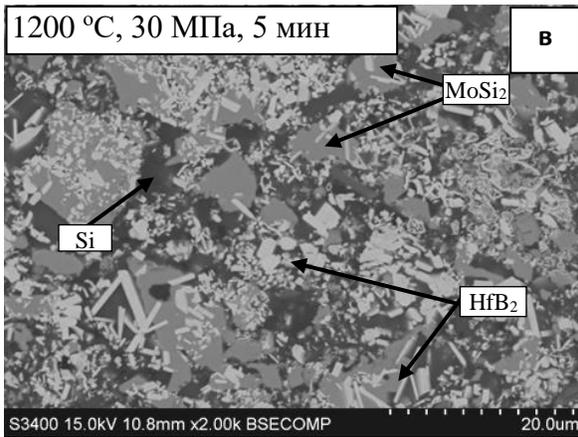
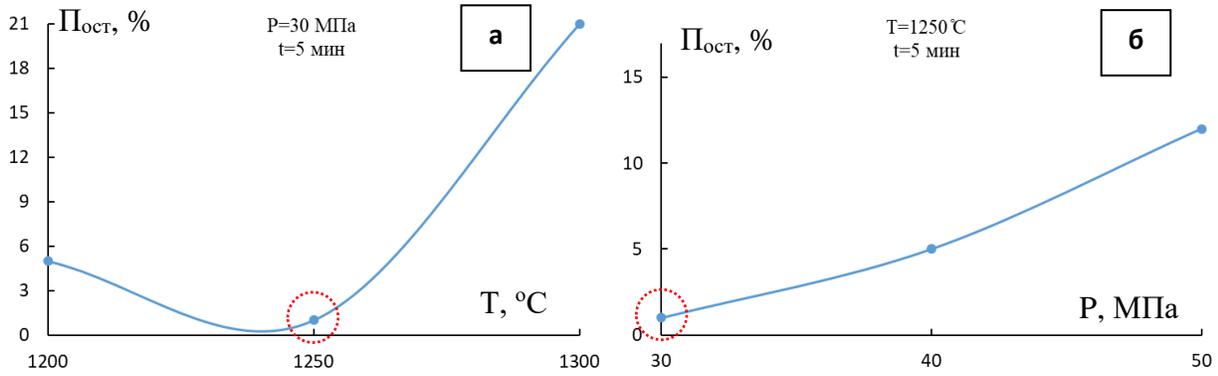


Рисунок 39 – Зависимости остаточной пористости $\text{П}_{\text{ост}}$ консолидированных образцов от температуры (а) и давления (б) горячего прессования и микроструктуры образцов состава HMSB-1, консолидированных при 1200 °C (в), 1300 °C (г) и на оптимальных режимах ГП при 1250 °C (д)

Установлено, что фазовые составы компактных ГП-образцов в основном схожи с составами исходных гетерофазных СВС-порошков. Основными фазами в образцах являются ZrB_2 , $ZrSi_2$ и $MoSi_2$, а также моносилицид $ZrSi$, содержание которого в 2 раза ниже, чем в исходных СВС-порошках. Уменьшение содержания $ZrSi$ в компактной керамике связано с переходом системы в равновесное состояние в процессе изотермической выдержки при температуре ГП 1350 °С. В образцах, полученных из магнийтермических порошков, присутствует 3-5 % $ZrSiO_4$. Вероятно, данное соединение, образуется при взаимодействии ZrO_2 , содержащегося в исходных порошках, с SiO_2 , который также может находиться в СВС-порошках в аморфном состоянии в виде высокодисперсных включений, невидимых для РФА и неразличимых в структуре. Наличие аморфного SiO_2 может быть связано с неполным восстановлением исходного оксида при магнийтермическом синтезе.

На рисунке 40 представлены микроструктуры ГП-образцов керамики, консолидированных на оптимальном режиме с использованием СВС- порошков в системе ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$, полученных по различным схемам синтеза. Консолидированные ГП-образцы керамики характеризуются достаточно однородной структурой, которая практически не зависит от использованной схемы получения СВС-порошка. Основными структурными составляющими ГП-образцов вне зависимости от состава исходного СВС-порошка являются дисперсные вытянутые зерна ZrB_2 размером 1-6 мкм, округлые зерна $MoSi_2$ сопоставимого размера и относительно крупные включения $ZrSi$ размером до 15 мкм, распределенные в матрице из $ZrSi_2$. Наиболее крупнозернистая структура наблюдается у образцов, полученных из СВС-порошков с наибольшим содержанием силицидов (составы ZMSB-2), что, по-видимому, может быть связано с наиболее интенсивным протеканием процесса коалесценции силицидных зерен.

Фотографии тонкой структуры керамических ГП-образцов составов ZMSB-1 и ZMSB-2, полученные методом ПЭМ при разных увеличениях в виде светлопольных изображений, представлены на рисунке 41. Идентификацию состава структурных составляющих проводили точечным микрорентгеноспектральным анализом. Единственным недостатком использованного метода оказалась трудность определения стехиометрического состава силицидов циркония, присутствующих в образцах в виде двух различных соединений $ZrSi$ и $ZrSi_2$. Основными структурными составляющими

керамики являются зерна ZrB_2 размером 1-2 мкм, $ZrSi_2/ZrSi$ и $MoSi_2$ размером 2-4. Внутри зерен силицидов молибдена и циркония были обнаружены наноразмерные выделения округлой формы размером от 50 до 300 нм, представляющие собой эвтектические колонии $ZrSi_2-MoSi_2$. Установлено, что в зернах $MoSi_2$ содержится цирконий, а в зернах $ZrSi_2$ молибден, что может быть связано либо с распадом пересыщенного твердого раствора $(Mo,Zr)Si_2$ и выделением избыточной фазы силицида циркония, либо с расслоением эвтектики $ZrSi_2-MoSi_2$.

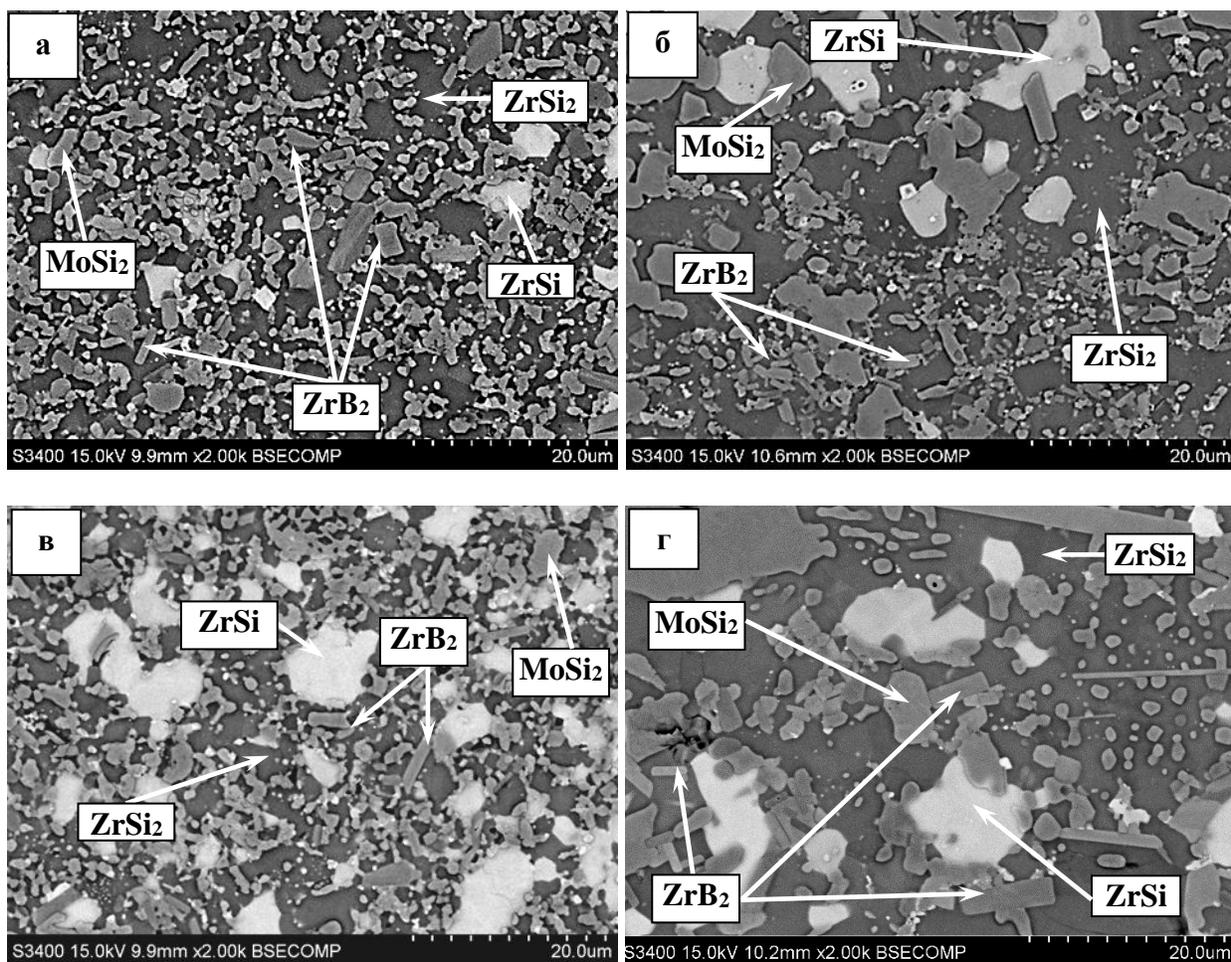


Рисунок 40 – Микроструктура консолидированной керамики составов ZMSB-1 (а, в) и ZMSB-2 (б, г), полученной из элементарных (а, б) и магнийтермических (в, г) порошков

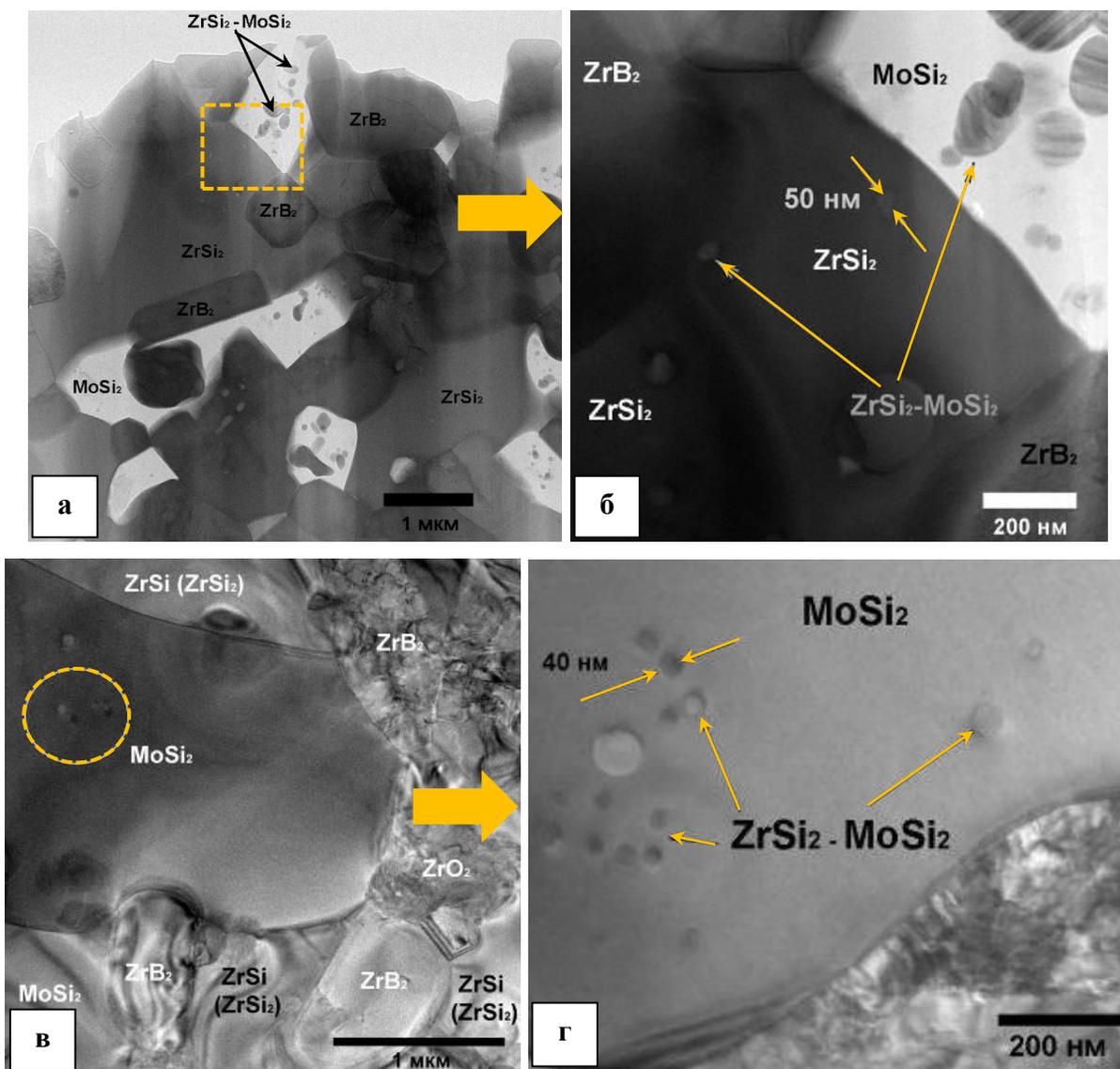


Рисунок 41 – Светлопольные изображения тонкой структуры консолидированных ГП-образцов ZMSB-1(а,б) и ZMSB-2 (в,г), полученные с использованием ПЭМ.

В результате сопоставления фазовых составов данных ГП-образцов и исходных гетерофазных СВС-порошков установлено, что они обладают идентичными фазовыми составами, а небольшие различия в содержании фаз находятся в пределах погрешности метода РФА. Таким образом, основными фазами в данных ГП-образцах являются HfB_2 , HfSi_2 , MoSi_2 и Si . Основой ГП-образца состава HMSB-1 является HfB_2 , содержание которого достигает 60 %, и он также не содержит дисилицида HfSi_2 . Основной фазой в ГП-образце состава HMSB-2 является HfSi_2 с содержанием 55 %. Помимо указанных фаз в

полученных образцах присутствуют 21-22 % MoSi_2 и 8-17 % свободного кремния. Значительных изменений периодов решетки фаз также не установлено.

На рисунке 42 представлены микроструктуры ГП-образцов керамики, консолидированных на оптимальном режиме с использованием магнийтермических СВС-порошков в системе HfB_2 - HfSi_2 - MoSi_2 .

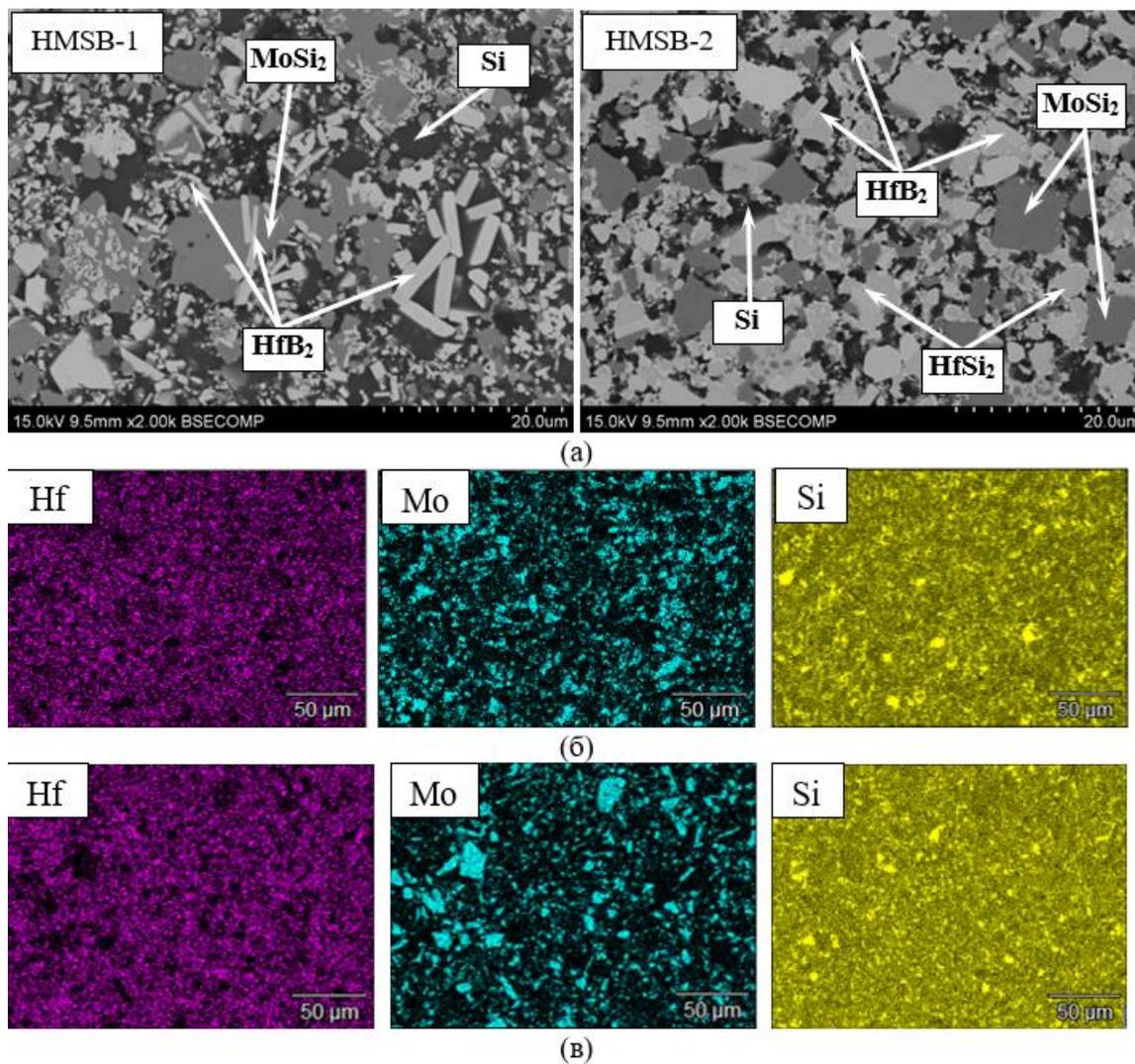


Рисунок 42 – Микроструктура консолидированной керамики (а), карты распределения элементов в ГП-образцах составов HMSB-1 (б) и HMSB-2 (в), полученных из магнийтермических порошков

ГП керамика состава HMSB-1 включает три основные структурные составляющие: 1) светло-серые зерна HfB_2 прямоугольной вытянутой формы с размером в продольном направлении от 0,5-1 мкм до 8-10 мкм; 2) серые зерна MoSi_2 полиэдрической формы размером до 10 мкм; 3) темно-серую кремниевая матрицу. Образец состава HMSB-2 с наименьшим содержанием бора имеет явно выраженную зеренную структуру, основной составляющей которой являются светло-серые полиэдрические зерна HfSi_2 размером до 8 мкм. Остальные компоненты структуры аналогичны керамике состава HMSB-1. Исходя из карт распределения элементов, представленных на рисунке 42б,в, полученные ГП-образцы керамики обладают высокой однородностью элементного состава. Однако в ГП-образце состава HMSB-2 встречаются относительно крупные скопления Mo.

В таблице 16 приведены некоторые свойства компактных керамических ГП-образцов в исследуемых системах $\text{ZrB}_2\text{-ZrSi}_2\text{-MoSi}_2$ и $\text{HfB}_2\text{-HfSi}_2\text{-MoSi}_2$.

Таблица 16 – Свойства горячепрессованной керамики

| Образец / состав | Характеристика образца | | | | |
|-------------------------------|--|--|----------------------|----------------------|---------|
| | $\rho_{\text{гидр}}$, Г/см ³ | $\rho_{\text{рист}}$, Г/см ³ | П _{ост} , % | λ , Вт/(м×К) | HV, ГПа |
| из элементных порошков | | | | | |
| ZMSB-1 | 5,3 | 5,4 | 1,3 | - | 11,2 |
| ZMSB-2 | 5,3 | 5,5 | 2,5 | - | 10,4 |
| из магнийтермических порошков | | | | | |
| ZMSB-1 | 5,3 | 5,4 | 1,0 | 74 | 11,0 |
| ZMSB-2 | 5,3 | 5,5 | 2,6 | 65 | 10,8 |
| HMSB-1 | 5,1 | 5,2 | 1,7 | 87 | 12,6 |
| HMSB-2 | 6,0 | 6,1 | 1,1 | 62 | 11,7 |

Оптимизация основных технологических параметров горячего прессования, позволила получить высокоплотную компактную керамику с остаточной пористостью $P_{\text{ост}}$ на уровне 1,0-2,6 %, которая характеризуется твердостью по Виккерсу 10,4-12,6 ГПа и достаточно высокой теплопроводностью в интервале 62-87 Вт/(м×К). Последнее обеспечивается наличием в составе ГП-образцов боридов $\text{ZrB}_2/\text{HfB}_2$ и дисилицида MoSi_2 , обладающих высокими теплофизическими свойствами. Теплопроводность образцов с

большим содержанием боридов ZrB_2/HfB_2 (составы ZMSB-1 и HMSB-1) несколько выше по сравнению с образцами, в которых основными фазами являются силициды $ZrSi_2/ZrSi/HfSi_2$ (составы ZMSB-2 и HMSB-2).

6.2 Исследование интервалов плавления смесей, содержащих гетерофазные СВС-порошки. Фазовый состав и микроструктура слитков

Одним из перспективных направлений применения разработанных гетерофазных СВС-порошков в системах $ZrB_2-ZrSi_2-MoSi_2$ и $HfB_2-HfSi_2-MoSi_2$ является их использование в технологии получения керамики-матричных композиционных материалов. Это обуславливает необходимость исследований интервалов плавления исходных порошковых прекурсоров. Настоящий раздел посвящен исследованию интервалов плавления базовой эвтектической смеси $(Zr-Si)_{эвт}$ в зависимости от содержания гетерофазного СВС-порошка, а также изучению фазового состава и структуры полученных слитков. Методика данных экспериментов описана в главе 2.

На рисунке 43 представлена экспериментальная зависимость температуры и логарифмического декремента затухания крутильных колебаний от времени для эвтектической смеси $(Zr-Si)_{эвт}$ без разбавления гетерофазным СВС-порошком.

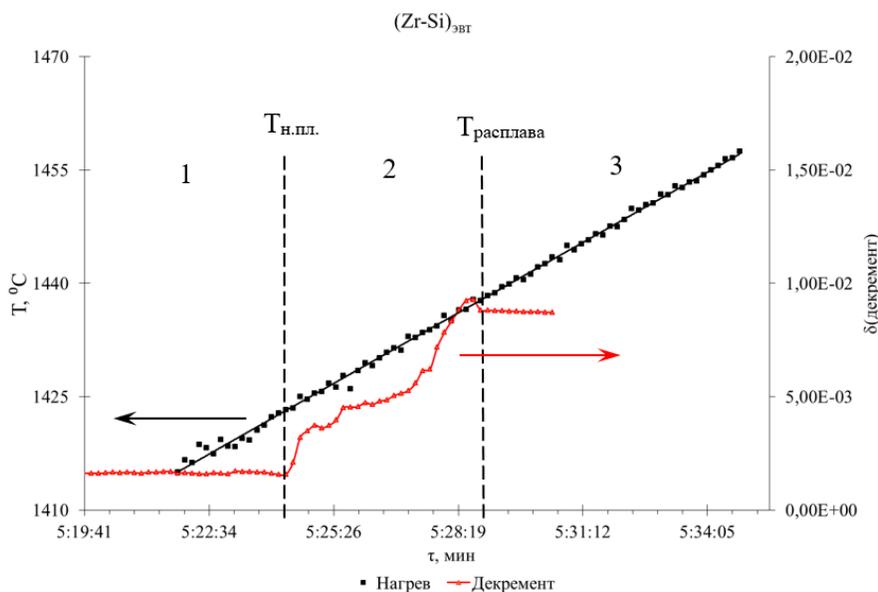


Рисунок 43 – Зависимость температуры и логарифмического декремента затухания крутильных колебаний от времени процесса для базовой смеси $(Zr-Si)_{эвт}$

Полученную зависимость визуально можно разделить на 3 области. В конце 1-й области кривая декремента затухания крутильных колебаний начинает возрастать, что связано с началом плавления исследуемого состава при температуре ~ 1420 °С, которая с учетом погрешности измерений соответствует температуре плавления кремния (1415 °С). В области 2 одновременно присутствуют жидкая фаза (расплав на основе Si) и твердая составляющая (не растворившиеся частицы Zr). Рост кривой декремента затухания в данной области связан с постепенным растворением твердых частиц в расплаве. На границе между областями 2 и 3 рост декремента прекращается при температуре порядка 1440 °С, которая соответствует полному расплавлению исследуемого состава. Соответственно в области 3 присутствует только расплав. Таким образом, интервал плавления базовой смеси $(\text{Zr-Si})_{\text{эвт}}$ составляет 1420-1440 °С. Наличие оксидной пленки на поверхности частиц Zr препятствует контактному плавлению Si и Zr, а, следовательно, образованию эвтектического расплава при температуре 1370 °С. Поэтому появление расплава наблюдается только при достижении температуры плавления Si.

На рисунке 44 представлены зависимости температуры и логарифмических декрементов затухания крутильных колебаний от времени, полученные для комплексных смесей с добавлением 50 % гетерофазных СВС-порошков в системе $\text{ZrB}_2\text{-ZrSi}_2\text{-MoSi}_2$.

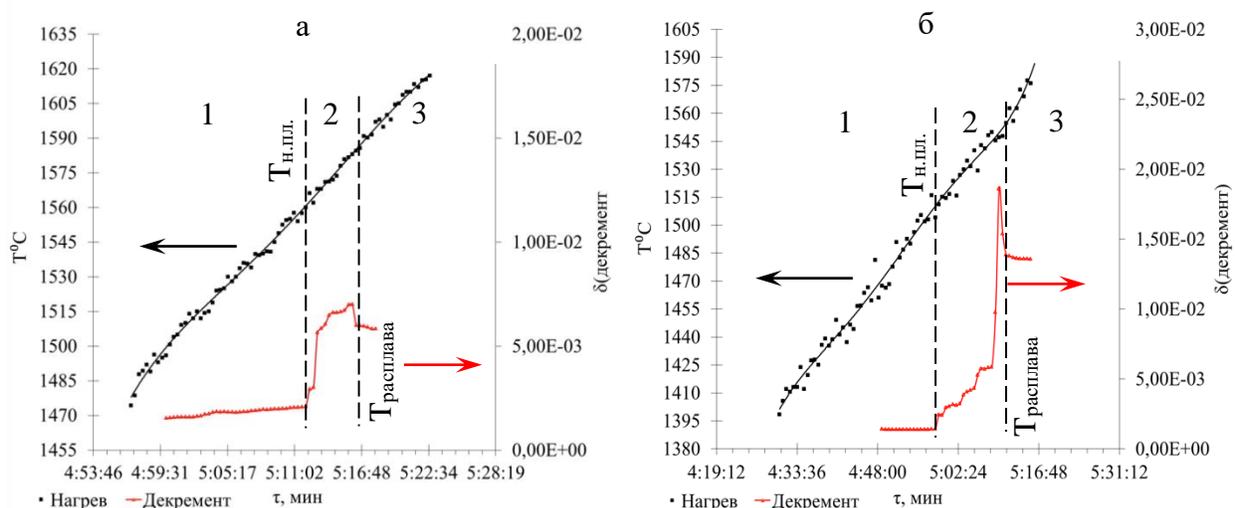


Рисунок 44 – Зависимость температуры и логарифмического декремента затухания крутильных колебаний от времени для смесей: $(\text{Zr-Si})_{\text{эвт}} + 50\% \text{ ZMSB-1}$ (а); $(\text{Zr-Si})_{\text{эвт}} + 50\% \text{ ZMSB-2}$ (б)

Рост декремента затухания начинается при более высоких температурах по сравнению с базовой эвтектической смесью. Это свидетельствует о повышении температуры начала плавления при разбавлении базового состава гетерофазным СВС-порошком. Так, $T_{н.пл.}$ комплексной смеси с добавкой 50 % ZMSB-1, основой которого является тугоплавкий ZrB_2 , составляет 1565 °С, а $T_{н.пл.}$ смеси, разбавленной ZMSB-2 на основе силицидов $ZrSi_2$ и $ZrSi$ чуть ниже и равна 1510 °С. Температуры полного расплавления композиционных смесей с добавками ZMSB-1 и ZMSB-2 составляют 1585 °С и 1550 °С, соответственно.

На рисунке 45 приведены аналогичные зависимости для смесей, содержащих гетерофазные порошки в системе HfB_2 - $HfSi_2$ - $MoSi_2$ в количестве 50 %.

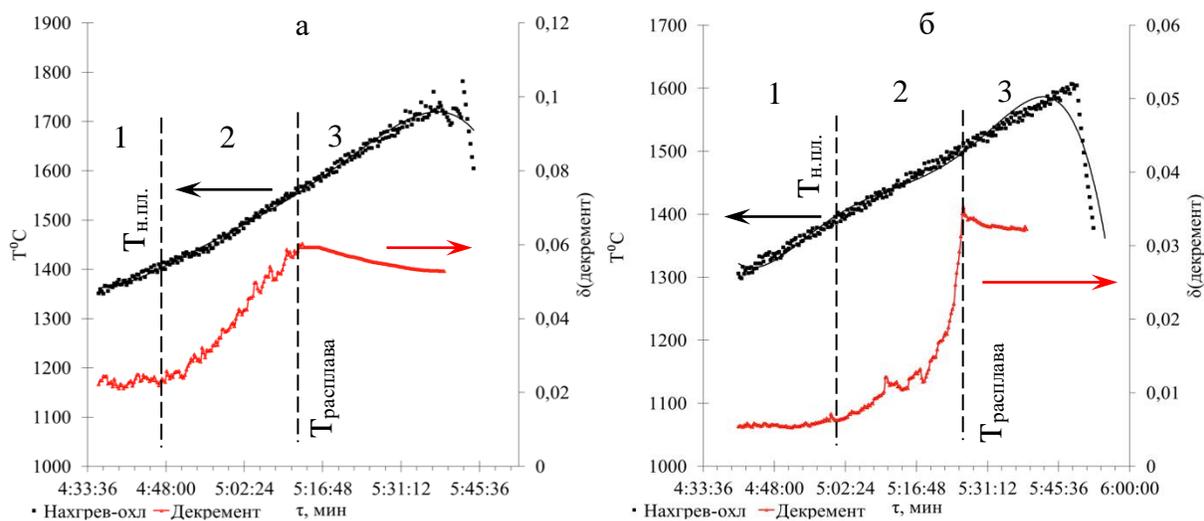


Рисунок 45 – Зависимость температуры и логарифмического декремента затухания крутильных колебаний от времени для смесей:

$(Zr-Si)_{эвт} + 50\% \text{ HMSB-1}$ (а) и $(Zr-Si)_{эвт} + 50\% \text{ HMSB-2}$ (б)

В данном случае $T_{н.пл.}$ близки к значению, установленному для базовой смеси $(Zr-Si)_{эвт}$, и практически не зависят от соотношения концентраций борида HfB_2 и силицида $HfSi_2$ в составе гетерофазного СВС- порошка. $T_{н.пл.}$ смеси с добавкой композиции на основе HfB_2 (HMSB-1) составила 1420 °С, а $T_{н.пл.}$ смеси в которой содержится большее количество $HfSi_2$ (HMSB-2) составила 1400 °С. Отсутствие влияния гафний содержащей

добавки на $T_{н.пл.}$ связано с наличием в его составе свободного кремния в количестве 8-19 %, который плавится вместе с базовой смесью, что приводит к увеличению количества расплава на начальном этапе. Температуры полного расплавления для данных комплексных смесей, содержащих порошки HMSB-1 и HMSB-2 в системе HfB_2 - $HfSi_2$ - $MoSi_2$, составляют 1550 °C и 1500 °C, соответственно. Это позволило сделать вывод о более широком температурном интервале плавления по сравнению со смесями с добавкой ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$.

Аналогичные эксперименты проведены для других составов с добавкой гетерофазных СВС-порошков в количестве $X=30, 75$ и 90 %. На рисунке 46 представлены зависимости температуры начала плавления ($T_{н.пл.}$) и полного расплавления ($T_{расплава}$) от степени разбавления базового состава. Увеличение концентрации добавок ZMSB-1 и ZMSB-2 приводит к монотонному росту $T_{н.пл.}$ и $T_{расплава}$ (рисунок 46а). При этом для смесей добавкой СВС-порошка состава ZMSB-1, основой которого является тугоплавкий ZrB_2 , интервал плавления $T_{н.пл.} - T_{расплава}$ смещается в область более высоких температур. При добавлении 30 % СВС-порошка ZMSB-1 соотношение между Zr и Si меняется с 10 ат. % Zr и 90 ат. % Si на 18 ат. % Zr и 82 ат. % Si. Такое изменение соотношения приводит к увеличению $T_{н.пл.}$ с 1420 °C до 1520 °C в соответствии с линией ликвидуса на равновесной диаграмме состояния Si-Zr, данная область которой представлена на рисунке 47.

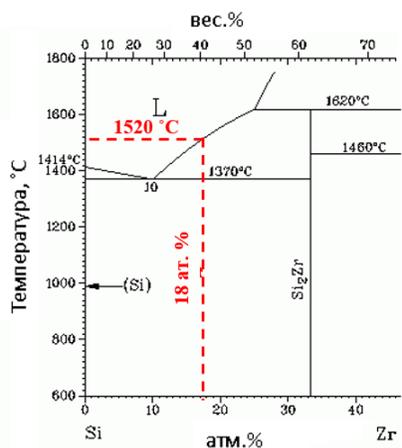


Рисунок 47 – Диаграмма состояния Si-Zr с указанием соотношения Zr с Si в смеси с добавлением 30 % гетерофазного СВС-порошка состава ZMSB-1

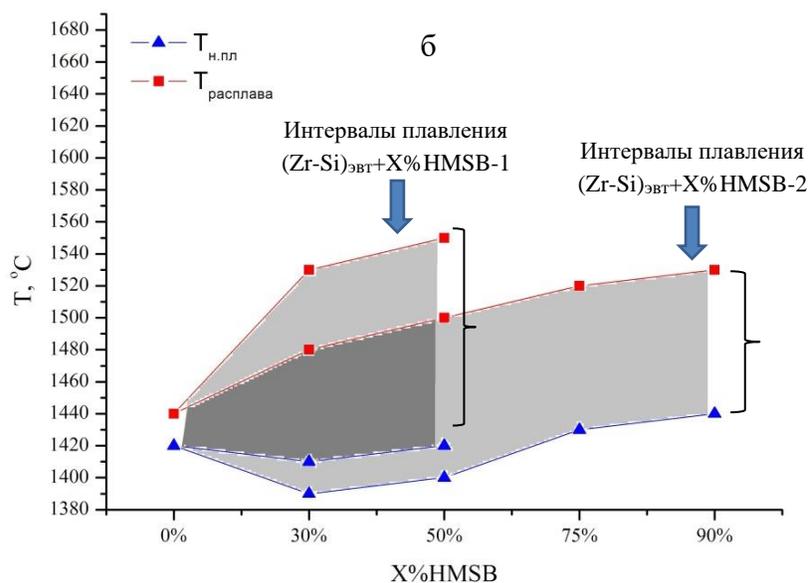
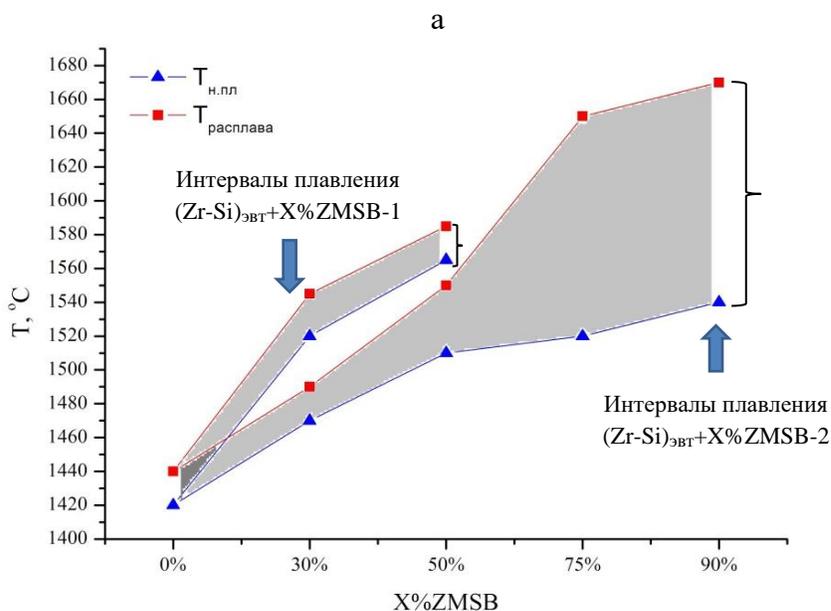


Рисунок 46 – Зависимости температуры начала плавления ($T_{н.пл}$) и полного расплавления ($T_{расплава}$) от состава смеси с СВС-порошком: (а) $(Zr-Si)_{эвт}+X\%ZMSB-1$ и $ZMSB-2$; (б) $(Zr-Si)_{эвт}+X\%HMSB-1$ и $HMSB-2$

Значения $T_{н.пл}$ для смесей, содержащих гетерофазный СВС-порошок $ZMSB-2$, основой которого являются силициды $ZrSi_2$ и $ZrSi$, также возрастают с увеличением степени разбавления от 30 до 90 %. Однако плавление данных комплексных смесей начинается при более низких температурах. Это связано с большим содержанием кремния в составе СВС-порошка $ZMSB-2$, а, следовательно, его введение в состав смеси в

идентичном количестве в меньшей степени изменяет соотношение между Zr и Si. Температуры полного расплавления $T_{расплава}$ смесей с ZMSB-1 и ZMSB-2 в количестве до 50 % превышают соответствующие $T_{н.пл}$ всего на 20-40 °С, что позволяет сделать вывод о довольно узком интервале плавления данных составов. Увеличение содержания СВС-порошка состава ZMSB-2 до 75 и 90 % приводит к расширению интервала плавления, когда $T_{расплава}$ выше $T_{н.пл}$ на 150 °С за счет увеличения концентрации тугоплавких фаз. Комплексные смеси с добавлением СВС-порошка ZMSB-1 в количестве 75 и 90 % расплавить не удалось даже при нагреве до 1800 °С.

На рисунке 46б представлены зависимости $T_{н.пл}$ и $T_{расплава}$ от содержания гетерофазного СВС-порошка на основе $HfB_2-HfSi_2-MoSi_2$ в составе комплексной эвтектической смеси $(Zr-Si)_{эвт.}$. В отличие от смесей с добавлением СВС-порошков $ZrB_2-ZrSi_2-MoSi_2$ введение порошков HMSB-1 и HMSB-2 не приводит к росту $T_{н.пл}$, а, напротив, ее значения снижаются. Наиболее вероятной причиной этого является наличие свободного кремния в составе гетерофазных СВС-порошков HMSB-1 и HMSB-2. Кроме того, свой вклад вносит эвтектика $HfSi_2-Si$, температура плавления которой составляет 1330 °С [158]. Комплексные смеси, содержащие гетерофазные СВС-порошки на основе $HfB_2-HfSi_2-MoSi_2$, обладают широкими температурными интервалами плавления: $T_{расплава}$ выше $T_{н.пл}$ на 100-120 °С. Однако они расположены при более низких температурах по сравнению с таковыми для смесей с добавлением СВС-порошков ZMSB-1 и ZMSB-2.

Результаты исследований фазового состава слитка, полученного после переплава базовой эвтектической смеси $(Zr-Si)_{эвт.}$ без разбавления гетерофазным СВС-порошком, представлены на рисунке 47 в виде дифрактограммы, снятой методом РФА. Здесь же приведена фотография микроструктуры полученного слитка. Данный образец является двухфазным, его микроструктура состоит из темно-серой Si матрицы, в которой располагаются светло-серые вытянутые зерна силицида $ZrSi_2$ шириной от 5 до 30 мкм длиной от 20-30 мкм до 770 мкм.

На рисунках 48 и 49 в обобщенном виде представлены результаты качественного анализа фазового состава слитков, полученных после переплава комплексных смесей, содержащих гетерофазные СВС-порошки в обеих исследуемых системах.

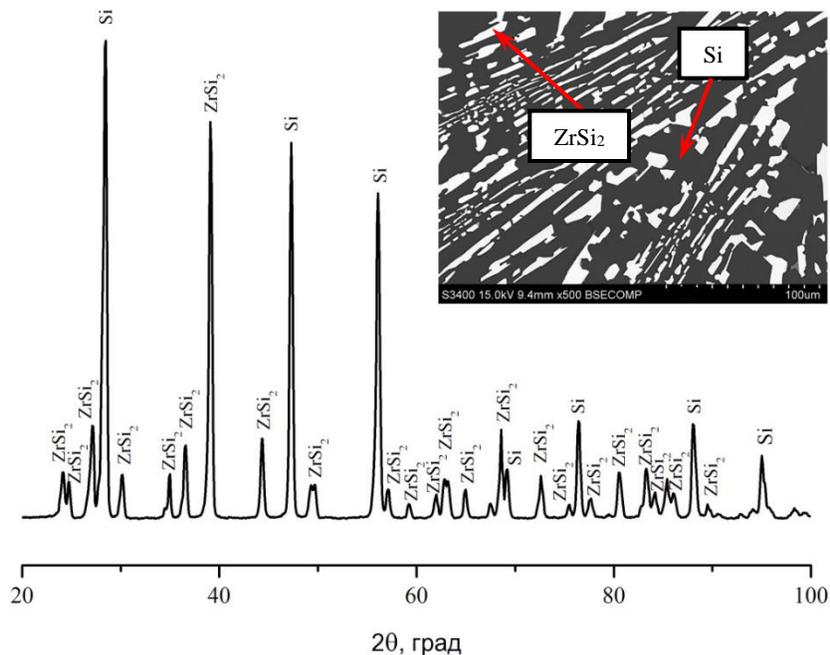


Рисунок 47 – Дифрактограмма и микроструктура слитка из базовой смеси $(Zr-Si)_{эвт}$

В результате разбавления смеси $(Zr-Si)_{эвт}$ гетерофазными СВС-порошками составов ZMSB-1 и ZMSB-2 на дифрактограммах помимо пиков от $ZrSi_2$ и Si появляются также пики, соответствующие фазам ZrB_2 , $MoSi_2$ и $ZrSi$ (рисунок 48). На дифрактограммах образцов, содержащих 30 и 50 % ZMSB-1, интенсивность пиков Si при углах Брегга $2\theta = 28.4^\circ, 47.3^\circ, 56.1^\circ, 69.1^\circ$ и 76.4° (PDF № 89-5012) не изменяется, в то время как в образцах с содержанием 30-90 % ZMSB-2 наблюдается снижение интенсивностей данных пиков при указанных углах 2θ . Для фазы ZrB_2 интенсивность пиков пропорционально зависит от степени разбавления комплексной смеси $(Zr-Si)_{эвт}$ гетерофазным СВС-порошком, что, например, видно на дифрактограммах при углах $2\theta = 25.2^\circ, 32.6^\circ, 41.7^\circ, 51.8^\circ, 58.3^\circ, 62.5^\circ, 64.5^\circ, 68.4^\circ, 74.2^\circ$ и 81.7° (PDF № 89-3930). Большинство линий, соответствующих основным силицидным фазам, совпадают. Идентификация фаз $ZrSi_2$ и $MoSi_2$ проводилась по характерным для них линиям при углах Брегга $2\theta = 24.7^\circ, 34.7^\circ$ и 82.2° (PDF № 89-4194) и $2\theta = 39.7^\circ, 57.4^\circ$ и 62.5° (PDF № 89-0900), соответственно. В составе образца, содержащего 90 % гетерофазного СВС-порошка состава ZSMB-2, также обнаружено присутствие фазы моносилицида $ZrSi$ по характерным линиям на дифрактограмме при $2\theta = 38.9^\circ, 43.6^\circ$ и 63.9° (PDF № 89-2594).

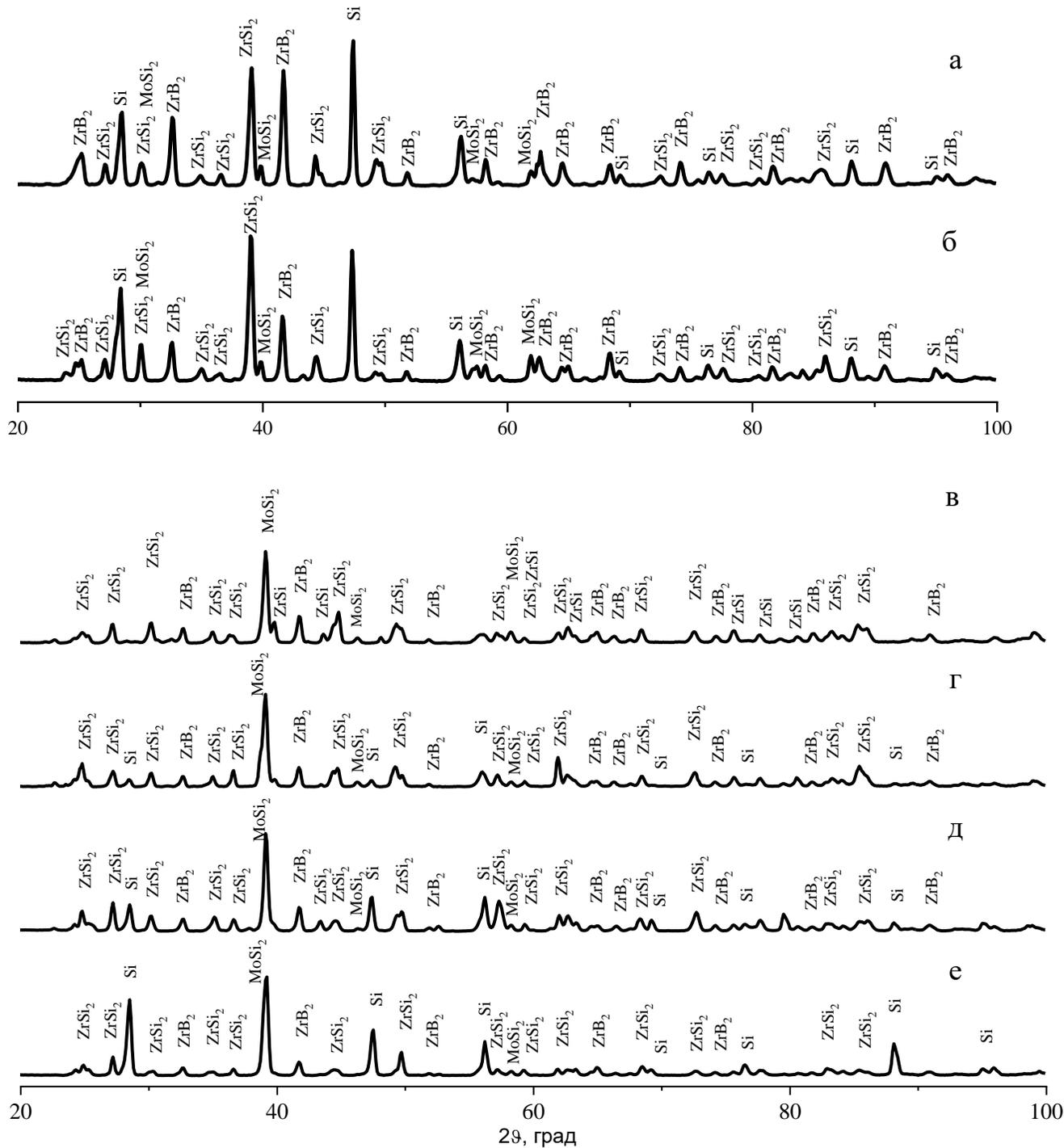


Рисунок 48 – Дифрактограммы слитков, полученных переплавом смесей $(\text{Zr-Si})_{\text{ЭВТ}} + X \% \text{ZMSB-1}$: (а) $X = 50\%$; (б) $X = 30\%$ и $(\text{Zr-Si})_{\text{ЭВТ}} + X \% \text{ZMSB-2}$: (в) $X = 90\%$; (г) $X = 75\%$; (д) $X = 50\%$; (е) $X = 30\%$

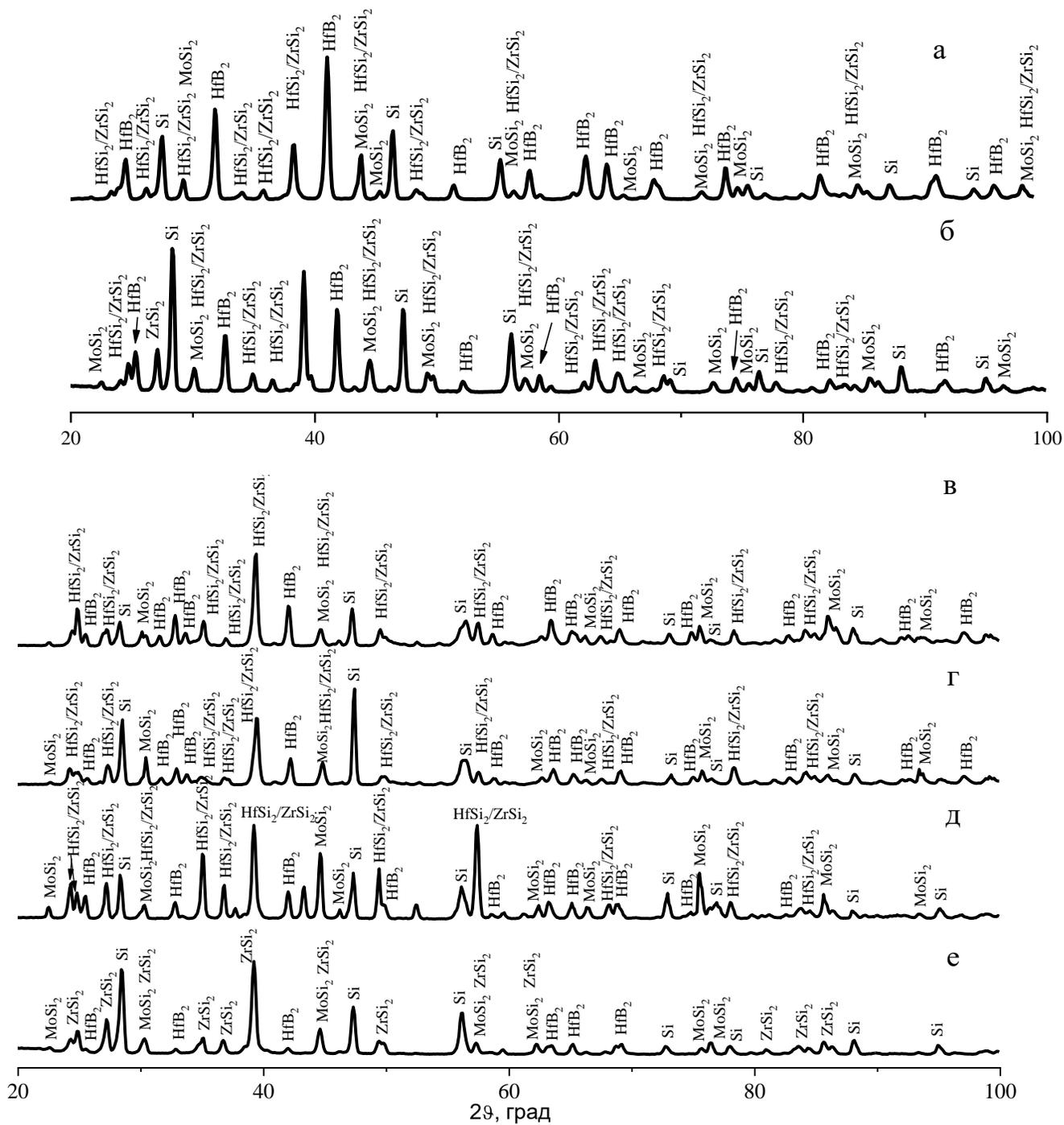


Рисунок 49 – Дифрактограммы слитков, полученных переплавом смесей $(\text{Zr-Si})_{\text{ЭВТ}} + X \% \text{HMSB-1}$: (а) $X = 50\%$; (б) $X = 30\%$ и $(\text{Zr-Si})_{\text{ЭВТ}} + X \% \text{HMSB-2}$: (в) $X = 90\%$; (г) $X = 75\%$; (д) $X = 50\%$; (е) $X = 30\%$

В результате разбавления смеси $(\text{Zr-Si})_{\text{эвт}}$ гетерофазными СВС-порошками составов HMSB-1 и HMSB-2 на дифрактограммах помимо пиков от ZrSi_2 и Si появляются также пики, соответствующие фазам HfB_2 и MoSi_2 (рисунок 49). Кроме того, в составе образцов должен присутствовать дисилицид HfSi_2 , однако линии данной фазы полностью совпадают с линиями ZrSi_2 . Соответственно достоверно определить методом РФА какая из фаз $\text{HfSi}_2/\text{ZrSi}_2$ и в каком соотношении присутствуют в образце не представляется возможным. С увеличением содержания гетерофазных СВС-порошков происходил рост интенсивности пиков, соответствующих фазе HfB_2 (например, при $2\theta = 42.1^\circ$ (PDF № 89-3651)).

В таблице 17 в обобщенном виде представлены результаты количественного фазового анализа слитков, полученных после переплава как базовой эвтектической смеси $(\text{Zr-Si})_{\text{эвт}}$, так и комплексных смесей, содержащих гетерофазные СВС-порошки в исследуемых системах.

Фазовый состав слитка из эвтектической смеси включает 31 % силицида циркония ZrSi_2 и 69 % элементного кремния. Увеличение содержания гетерофазных СВС-порошков приводит к росту доли боридных $\text{ZrB}_2/\text{HfB}_2$ и силицидных $\text{ZrSi}_2/\text{HfSi}_2/\text{MoSi}_2$ фаз и снижению содержания кремния. Соотношение боридных и силицидных фаз зависит от состава и количества вводимого гетерофазного СВС-порошка. Так введение ZMSB-2 в количестве от 30 до 90 % приводит к увеличению доли фазы ZrSi_2 от 41 до 59 %, а содержание ZrB_2 при этом увеличивается до 15 %. Введение тугоплавкой добавки ZMSB-1 в количестве до 50 % практически не влияет на содержание силицидных фаз, но приводит к заметному росту доли фазы ZrB_2 . Введение порошка HMSB-2 в количестве от 30 до 90 % не оказывает влияния на суммарное содержание силицидных фаз $\text{HfSi}_2 / \text{ZrSi}_2$, которое составляет 41-45 %. Однако соотношение концентраций данных силицидов различается. С ростом степени разбавления гетерофазным СВС-порошком HMSB-2 происходит рост концентрации HfSi_2 , являющегося основной фазой в составе данного порошка, и, соответственно, снижение содержания ZrSi_2 . Как было отмечено ранее, количественный анализ содержания данных фаз затруднен, т.к. они обладают близкими параметрами решетки.

Таблица 17 – Фазовый состав слитков из смесей, содержащих гетерофазные СВС-порошки

| Состав образца | Содержание фаз, вес. % | | | | |
|--|------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----|
| | ZrB ₂ | ZrSi ₂ | ZrSi | MoSi ₂ | Si |
| Базовая смесь – (Zr-Si) _{эвт} | | | | | |
| (Zr-Si) _{эвт} | - | 31 | - | - | 69 |
| Комплексные смеси (Zr-Si) _{эвт} + X % СВС-порошка ZrB ₂ -ZrSi ₂ /ZrSi-MoSi ₂ | | | | | |
| (Zr-Si) _{эвт} +30%ZMSB-1 | 17 | 35 | - | 4 | 44 |
| (Zr-Si) _{эвт} +50%ZMSB-1 | 25 | 32 | - | 4 | 39 |
| (Zr-Si) _{эвт} +30%ZMSB-2 | 7 | 41 | - | - | 52 |
| (Zr-Si) _{эвт} +50%ZMSB-2 | 9 | 49 | - | 5 | 37 |
| (Zr-Si) _{эвт} +75%ZMSB-2 | 10 | 72 | - | 9 | 9 |
| (Zr-Si) _{эвт} +90%ZMSB-2 | 15 | 59 | 9 | 17 | - |
| Комплексные смеси (Zr-Si) _{эвт} + X % порошка на основе HfB ₂ -HfSi ₂ /Si-MoSi ₂ | | | | | |
| | HfB ₂ | HfSi ₂ | ZrSi ₂ | MoSi ₂ | Si |
| (Zr-Si) _{эвт} +30%HMSB-1 | 19 | - | 32 | 5 | 44 |
| (Zr-Si) _{эвт} +50%HMSB-1 | 27 | - | 24 | 8 | 41 |
| (Zr-Si) _{эвт} +30%HMSB-2 | 6 | 41 | - | 3 | 50 |
| (Zr-Si) _{эвт} +50%HMSB-2 | 8 | 45 | - | 15 | 32 |
| (Zr-Si) _{эвт} +75%HMSB-2 | 9 | 44 | - | 11 | 36 |
| (Zr-Si) _{эвт} +90%HMSB-2 | 16 | 45 | - | 13 | 26 |

Микроструктура слитков, полученных после переплава комплексных смесей (Zr-Si)_{эвт} + X % ZMSB-1(ZMSB-2) представлена на рисунке 50. Результаты СЭМ хорошо коррелируют с данными РФА. Практически во всех случаях микроструктура слитков состоит из двухфазной матрицы, включающей Si и крупные зерна ZrSi₂, внутри которой равномерно распределены дисперсные включения MoSi₂ размером 5-20 мкм и высокодисперсные зерна ZrB₂ длиной порядка 10 мкм. При этом с увеличением содержания гетерофазного СВС-порошка, количество Si в составе матрицы уменьшается. Исключением является образец, полученный переплавом комплексной смеси, содержащей 90 % СВС-порошка состава ZMSB-2. Микроструктура данного образца состоит из

однофазной дисилицидной матрицы $ZrSi_2$, внутри которой гомогенно распределены силицидные включения $ZrSi$, $MoSi_2$ и высокодисперсные зерна борида ZrB_2 .

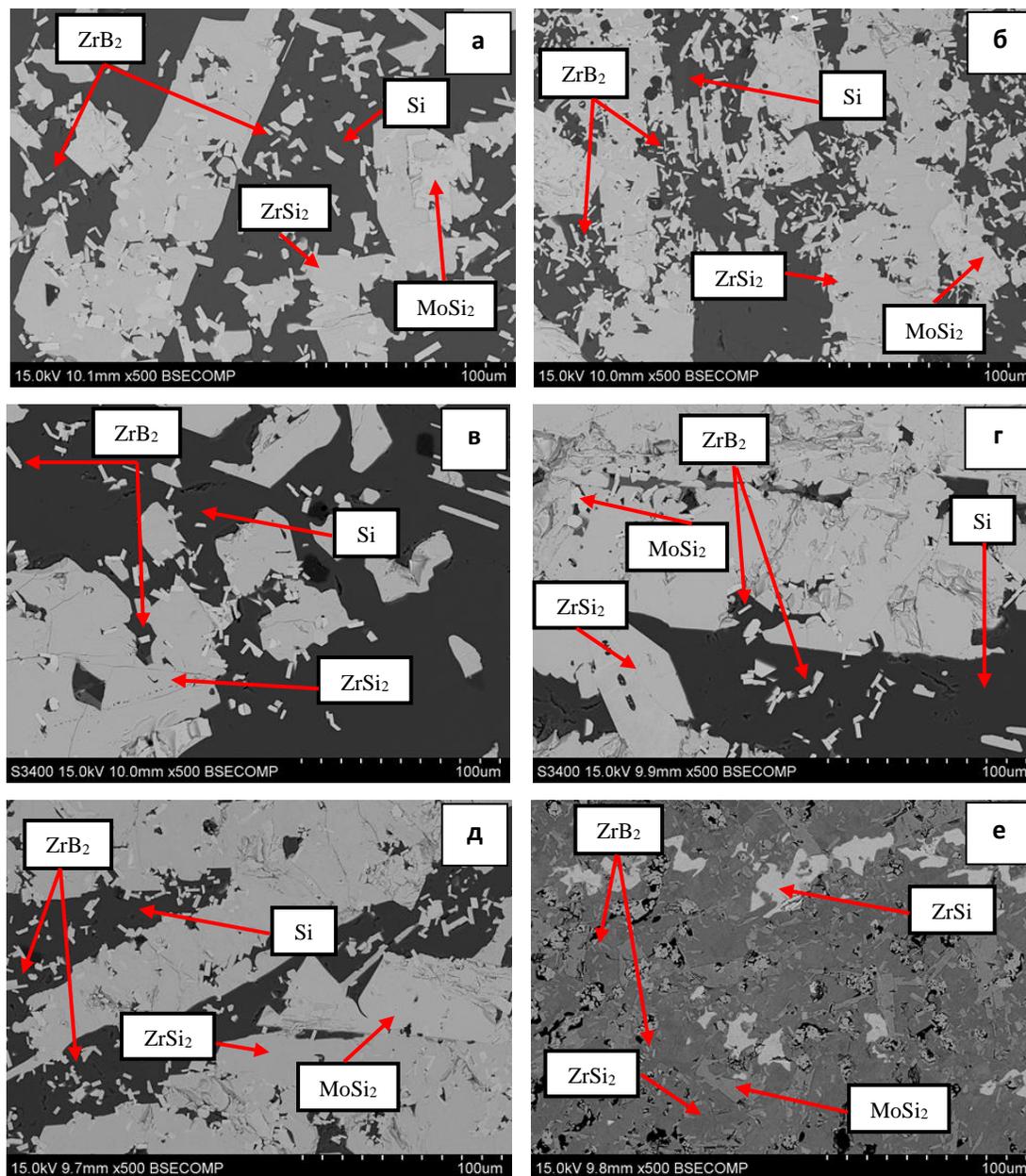


Рисунок 50 – Микроструктуры слитков, полученных переплавлением смесей $(Zr-Si)_{\text{ЭВТ}} + X \% \text{ZMSB-1}$: (а) $X = 30\%$; (б) $X = 50\%$ и $(Zr-Si)_{\text{ЭВТ}} + X \% \text{ZMSB-2}$: (в) $X = 30\%$; (г) $X = 50\%$; (д) $X = 75\%$; (е) $X = 90\%$

На рисунке 51 представлены карты распределения элементов на примере образца,

полученного переплавом комплексной смеси $(\text{Zr-Si})_{\text{ЭВТ}} + 75\%$ СВС-порошка ZMSB-2, которые наглядно демонстрируют какие элементы находятся в тех или иных структурных составляющих.

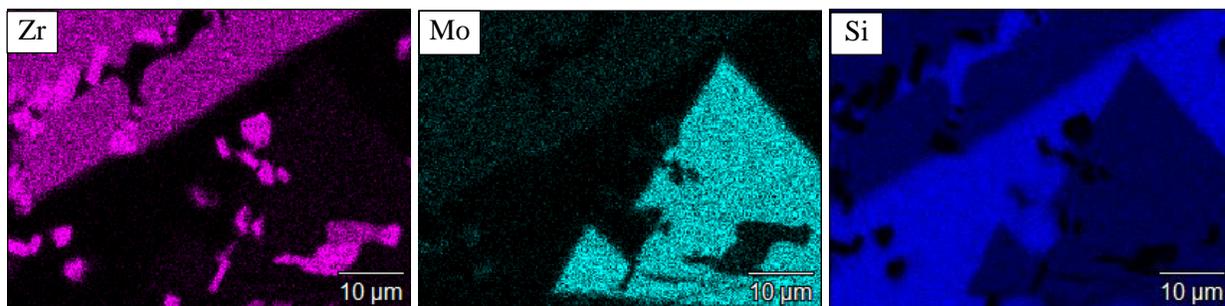


Рисунок 51 – Карты распределения основных элементов в слитке $(\text{Zr-Si})_{\text{ЭВТ}} + 75\%$ ZMSB-2

Близкими структурами обладают слитки из смесей $(\text{Zr-Si})_{\text{ЭВТ}} + X\%$ HMSB-1 (HMSB-2) (рисунок 52). При степени разбавления 30-50 % гетерофазного СВС-порошка HMSB-1 на основе тугоплавкого HfB_2 микроструктура слитков после переплава представляет собой кремний-силицидную матрицу $\text{Si-ZrSi}_2\text{-MoSi}_2$, в которой распределены высокодисперсные вытянутые зерна HfB_2 прямоугольной формы. Основным отличием микроструктуры образцов, полученных при добавлении 30-90 % гетерофазного СВС-порошка состава HMSB-2 с малым содержанием HfB_2 , является присутствие в составе матрицы $\text{Si-ZrSi}_2\text{-MoSi}_2$ фазы HfSi_2 , которая неотличима по контрасту от ZrSi_2 . На наличие HfSi_2 указывают совпадающие области на картах распределения Hf, Zr и Si, представленных на рисунке 53.

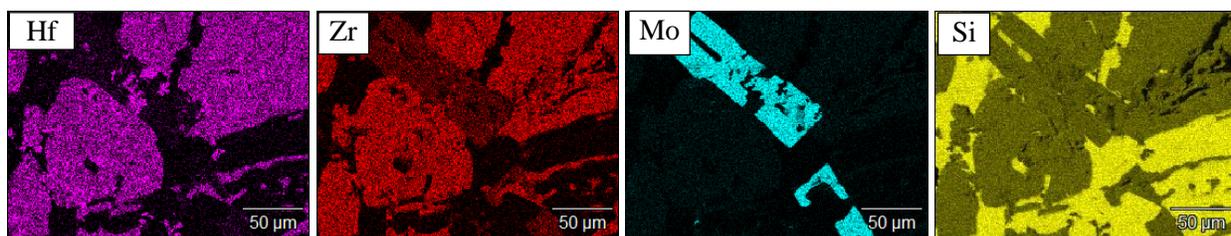


Рисунок 53 – Карты распределения основных элементов в слитке из комплексной смеси $(\text{Zr-Si})_{\text{ЭВТ}} + 75\%$ HMSB-2

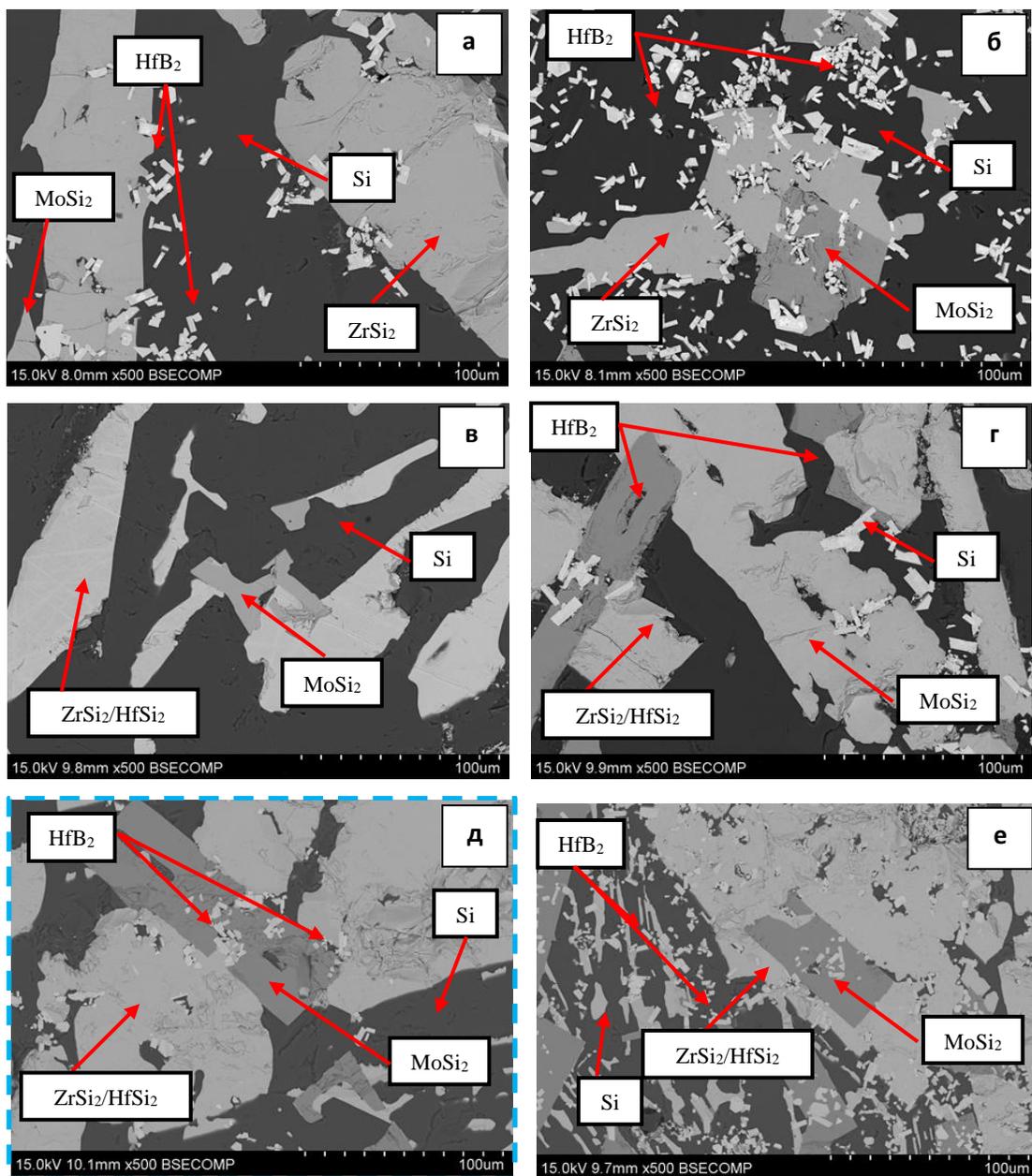


Рисунок 52 – Микроструктуры слитков, полученных переплавлением смесей $(Zr-Si)_{эвт} + X \% \text{HMSB-1}$: (а) $X = 30\%$; (б) $X = 50\%$ и $(Zr-Si)_{эвт} + X \% \text{HMSB-2}$: (в) $X = 30\%$; (г) $X = 50\%$; (д) $X = 75\%$; (е) $X = 90\%$

Из представленных микроструктур видно, что при увеличении содержания гетерофазного СВС-порошка в составе комплексной смеси наблюдается прямопропорциональный рост концентрации боридных зерен.

Исследованные в работе комплексные смеси на основе базового эвтектического

состава $(\text{Zr-Si})_{\text{ЭВТ}}$ и гетерофазных СВС-порошков в системах $\text{ZrB}_2\text{-ZrSi}_2\text{-MoSi}_2$ и $\text{HfB}_2\text{-HfSi}_2\text{-MoSi}_2$ перспективны для получения керамики-матричных композиционных материалов, способных работать в условиях взаимодействия с высокоэнтальпийным газовым потоком в окислительной среде.

6.3 Состав и структура керамики-матричных материалов, полученных при использовании гетерофазных СВС-порошков.

Модельные образцы керамики-матричных композиционных материалов получали методом инфильтрации расплава пористого углеродного каркаса в вакууме с использованием гетерофазных СВС-порошков в системах $\text{ZrB}_2\text{-ZrSi}_2\text{-MoSi}_2$ и $\text{HfB}_2\text{-HfSi}_2\text{-MoSi}_2$. Состав комплексной смеси, содержащей $(\text{Zr-Si})_{\text{ЭВТ}}$ и гетерофазный СВС-порошок, а также температуру инфильтрации расплава выбирали исходя из насыщенности углеродной матрицы керамическими фазами.

В качестве примера на рисунке 55 показана структура образца, полученного с применением порошков HMSB-1 и HMSB-2. Для наглядности приведены карты распределения основных элементов, из которых видна высокая структурная и однородность.

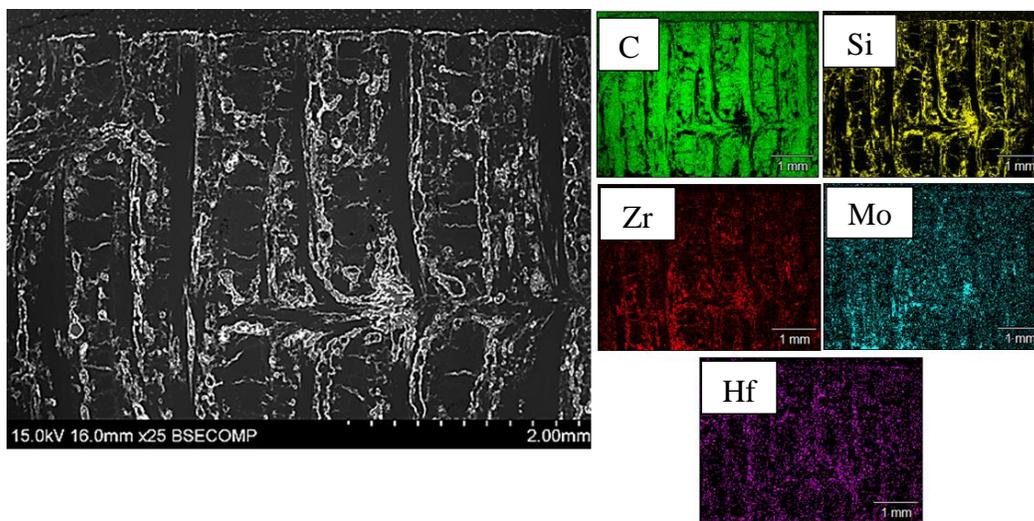


Рисунок 55 – Макроструктура и карты распределения элементов в образце керамики-матричного материала, полученного с использованием порошков HMSB-1 и HMSB-2

Все каналы заполнены керамическими фазами, образующимися при взаимодействии расплава с углеродом, в результате чего насыщенность материала достигла 100 %. На поверхности образцов формируются керамические слои на основе ZrC , HfC , β - SiC , содержащие зерна ZrB_2 или HfB_2 , микроstructures которых представлены на рисунке 56. В образцах, полученных с использованием порошков HMSB-1 и HMSB-2, также возможно образование твердого раствора $(Zr,Hf)C$, что связано с близкими параметрами кристаллической структуры монокарбидов ZrC и HfC , обладающих ГЦК решеткой с периодами 0,4693 и 0,4649 нм.

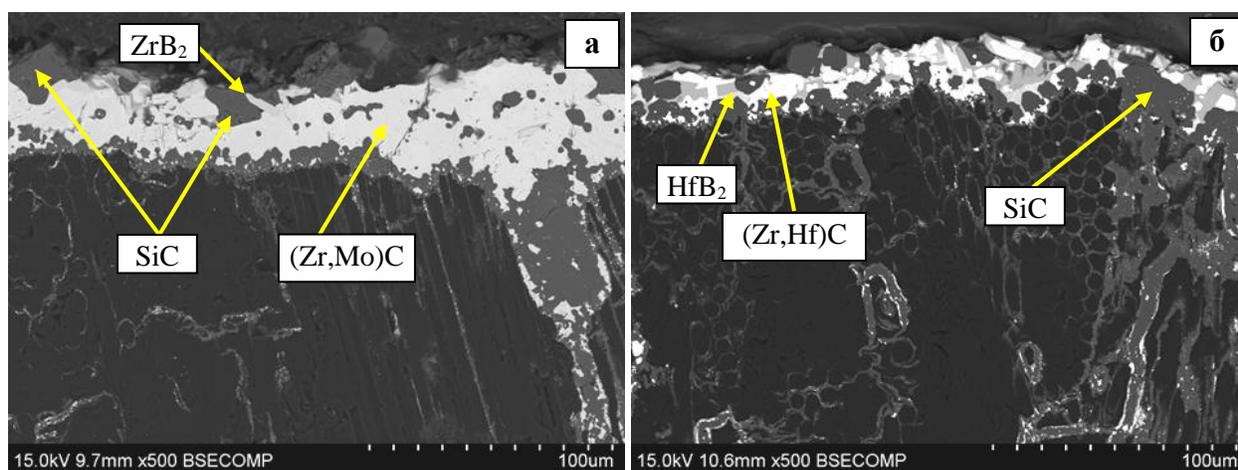


Рисунок 56 – Микроstructure слоев на поверхности керамики-матричного композиционного материала, полученного с использованием порошков (а) ZMSB-1 и ZMSB-2; (б) HMSB-1 и HMSB-2

Для исследований структуры методом ПЭМ были изготовлены ламели методом резки фокусированным ионным пучком (ФИП). На рисунке рисунке 57а зеленым цветом выделена область, выбранная в структуре образца для изготовления таких ламелей. Область резки можно разделить на 3 части: 1) граница раздела между поверхностным керамическим слоем и углеродными волокнами, 2) граница раздела между поверхностью углеродного волокна и керамической матрицей внутри канала вблизи поверхности; 3) граница раздела между поверхностью углеродного волокна и керамической матрицей в глубине канала. На рисунке 57б представлено светлопольное изображение тонкой структуры участка 1. В структуре приповерхностного слоя толщиной 200-300 нм

наблюдается большое количество равноосных кристаллитов $ZrC/(Zr,Mo)C$ размером 20-50 нм.

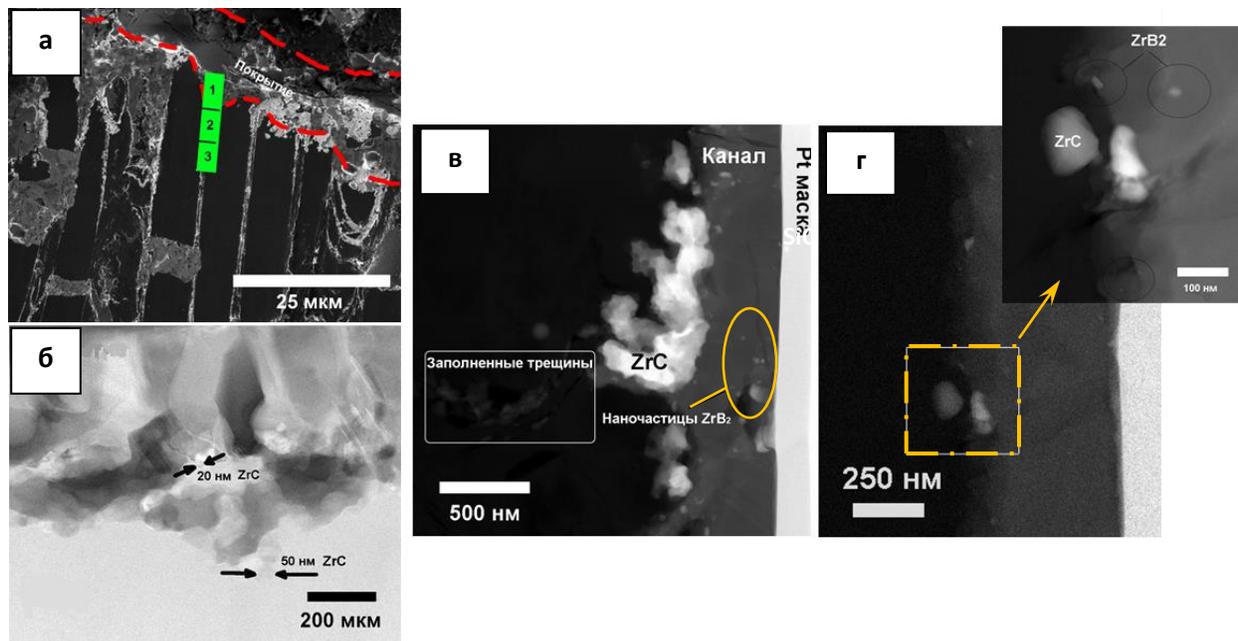


Рисунок 57 – Структуры характерных областей в образце: (а) общий вид с выделенными областями анализа; (б) граница раздела между поверхностью образца и керамическим слоем (область 1); (в) граница раздела «волокно – керамическая матрица» вблизи поверхности (область 2); (г) граница раздела «волокно – керамическая матрица» на удалении от поверхности (область 3)

Кроме того, в составе керамического слоя наблюдаются вытянутые зерна SiC длиной до 300 нм, ориентированные вертикально. Участок 2 представляет собой часть канала, заполненного керамической матрицей, вблизи поверхности образца (рисунок 57в). Основной структурной составляющей матрицы в области границы раздела является карбид кремния. Наряду с этим в объеме канала наблюдаются наноразмерные равноосные зерна $ZrC/(Zr,Mo)C$ размером до 100 нм. На рисунке 57г представлена тонкая структура участка 3, наиболее удаленного от поверхности по сравнению с участком 2. Выделение карбидных фаз, содержащих цирконий и молибден, происходит неравномерно по объему канала. На границе раздела между углеродным волокном и объемом канала можно наблюдать нановыделения ограниченной формы размерами 10-15 нм, которые по своему

составу соответствуют фазе ZrB_2 . Также в канале присутствовали частицы $ZrC/(Zr,Mo)C$ равноосной формы размерами до 25 нм.

На рисунке 58а представлена структура образца керамики-матричного материала, полученного из порошков $HfB_2-HfSi_2-MoSi_2$, с указанием области, из которой изготовлена ламель для анализа границ раздела «волокно – матрица» в глубине полученного образца. Общий вид ламели представлен на рисунке 58б.

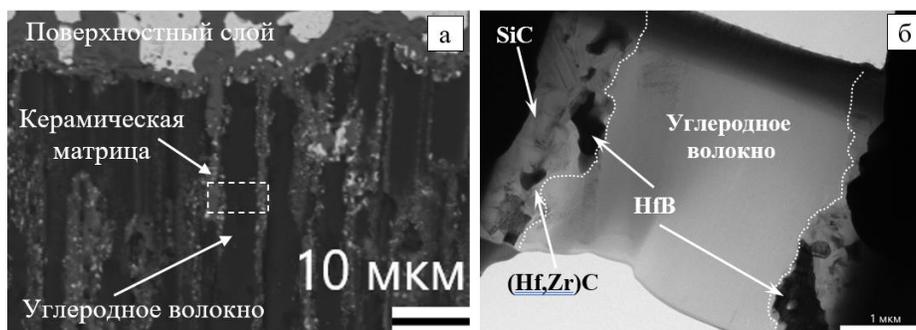


Рисунок 58 – Микроструктура и общий вид ламели керамики-матричного материала, полученного из порошков HMSB-1 и HMSB-2 : а – область, из которой вырезалась ламель для ПЭМ; б – общий вид ламели

На границе раздела между волокном и матрицей на основе карбида $\beta-SiC$ присутствуют высокодисперсные зерна моноборида HfB размером до 1 мкм и карбидов ZrC и HfC размером до 200 нм. Последние представляют собой твердый раствор $(Zr,Hf)C$, образующийся при взаимодействии расплава на основе кремния, обогащенного Hf и Zr , с волокном. Зерна моноборида HfB также кристаллизуются на поверхности волокна из расплава в результате растворения в нем HfB_2 , входящего в состав гетерофазного СВС-порошка.

В исследуемом образце на границе раздела «волокно-матрица» можно выделить следующие области: 1) граница между поверхностью волокна и зернами карбида $\beta-SiC$; 2) граница между волокном и зернами HfB ; 3) граница между фазами $\beta-SiC$ и HfC в составе керамической матрицы вблизи поверхности волокна; 4) граница между фазами $\beta-SiC$ и HfB .

На рисунке 59 представлены светлопольные ПЭМ изображения структуры границы раздела между волокном и зерном $\beta-SiC$. Здесь же приведена дифракционная картина,

снятая с зерна β -SiC в направлении зональной оси $V_{SiC}=[011]$. Волокно представляет собой аморфную фазу с неупорядоченной атомной структурой.

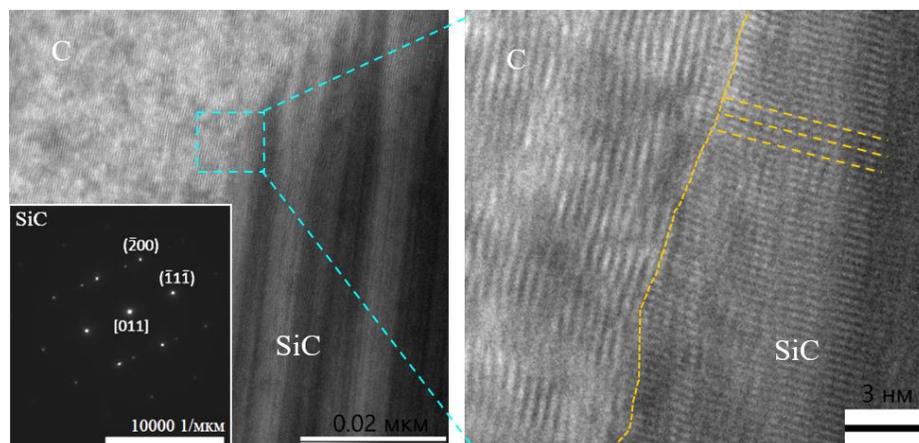


Рисунок 59 – Светлопольное ПЭМ изображение границы раздела между углеродным волокном и зерном β -SiC, а также электронограмма, снятая с зерна β -SiC в направлении оси $V_{SiC}=[011]$

Зерна β -SiC, образующиеся в результате инфильтрации расплава, имеют ГЦК кристаллическую решетку с периодом $a = 0,4357$ нм. В них наблюдаются двойники, наличие которых связано с высоким уровнем внутренних напряжений, что также подтверждается присутствием на электронограмме рефлексов низкой интенсивности между основными рефлексами от атомов в кристаллической решетке. Присутствие двойников в кристаллической структуре обычно наблюдается для материалов с низкой энергией дефекта упаковки атомов. Зерна комплексного карбида (Hf,Zr)C обладают идентичной кристаллической решеткой с периодом $a = 0,4661$ нм, что соответствует некоторому среднему значению между периодами решеток монокарбидов HfC $a = 0,4640$ нм и ZrC $a = 0,4693$ нм (рисунок 60). Дифракционная картина в направлении оси зоны [010], снятая с зерна моноборида HfB, указывает на то, что фаза обладает ГЦК решеткой с периодом $a = 0,4620$ нм. При этом кристаллографические направления отличаются от таковых по сравнению с карбидами.

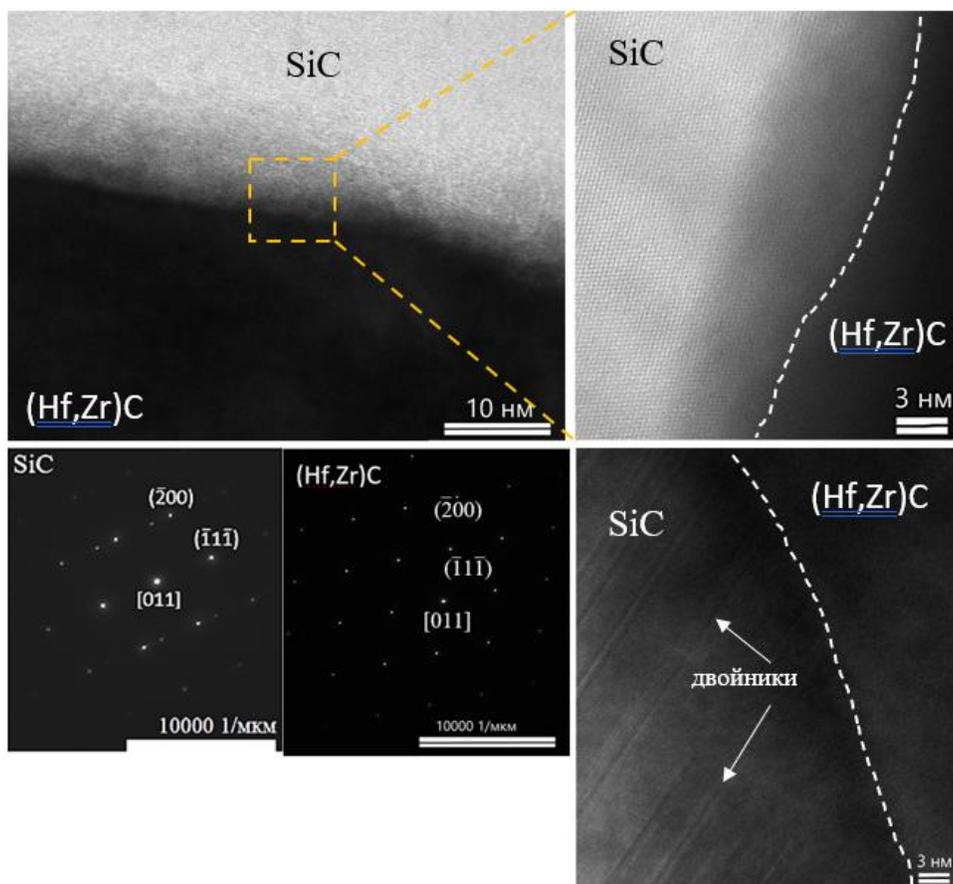


Рисунок 60 – Светлопольные ПЭМ изображения границы раздела между зернами (Hf,Zr)C и β -SiC, а также электроннограммы, снятые с зерен в направлении оси [011]

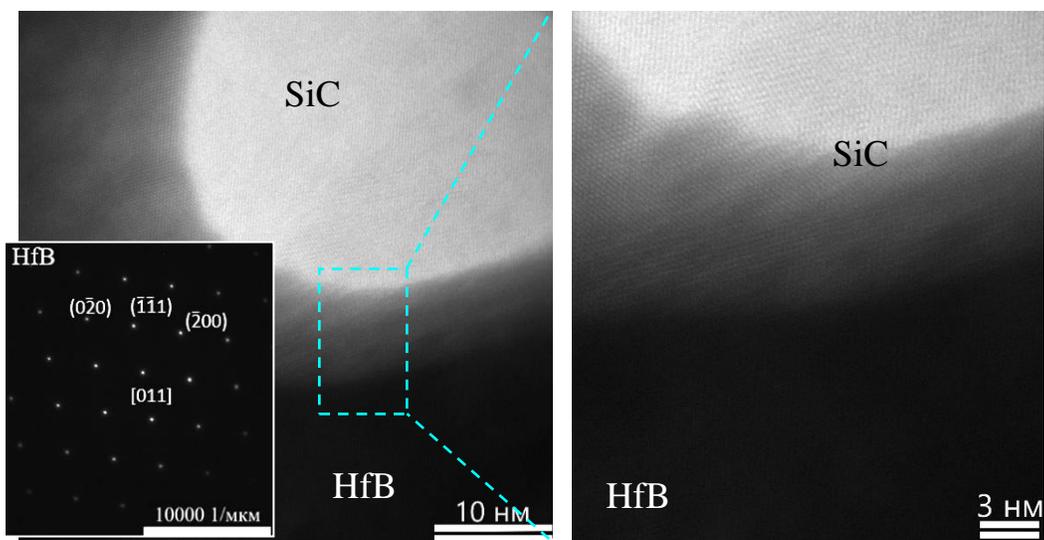


Рисунок 61 – Светлопольные ПЭМ изображения границы раздела между зернами HfB и β -SiC, а также электроннограммы, снятые с зерен HfB в направлении оси [011]

В целом, из рисунков 60 и 61 видно, что границы раздела между зернами карбидов (Hf,Zr)C, β -SiC и боридом HfB являются некогерентными, поскольку решетки данных фаз сильно разориентированы, атомные плоскости не сопряжены между собой, т.к. при фокусировке на зерне SiC вдоль оси его решетки, кристаллическую структуру зерен (Zr,Hf)C и HfB не возможно определить. Переходная зона между зернами карбидных фаз (Hf,Zr)C, β -SiC и боридом HfB, которая на первый взгляд может казаться неким соединением, является наложением данных фаз друг на друга.

ГЛАВА 7. ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ КОНСОЛИДИРОВАННОЙ КЕРАМИКИ И КЕРАМИКО-МАТРИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

7.1. Высокотемпературное окисление консолидированной керамики из гетерофазных СВС-порошков в статических условиях

7.1.1 Кинетика окисления консолидированной керамики

Кинетические кривые зависимости изменения массы консолидированных керамических образцов, полученных из гетерофазных СВС-порошков в системе ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$, изготовленных методом СВС по схеме элементного синтеза и магнийтермического восстановления, в процессе окисления в статических условиях при температуре $1200\text{ }^\circ\text{C}$ от продолжительности эксперимента представлены на рисунке б1.

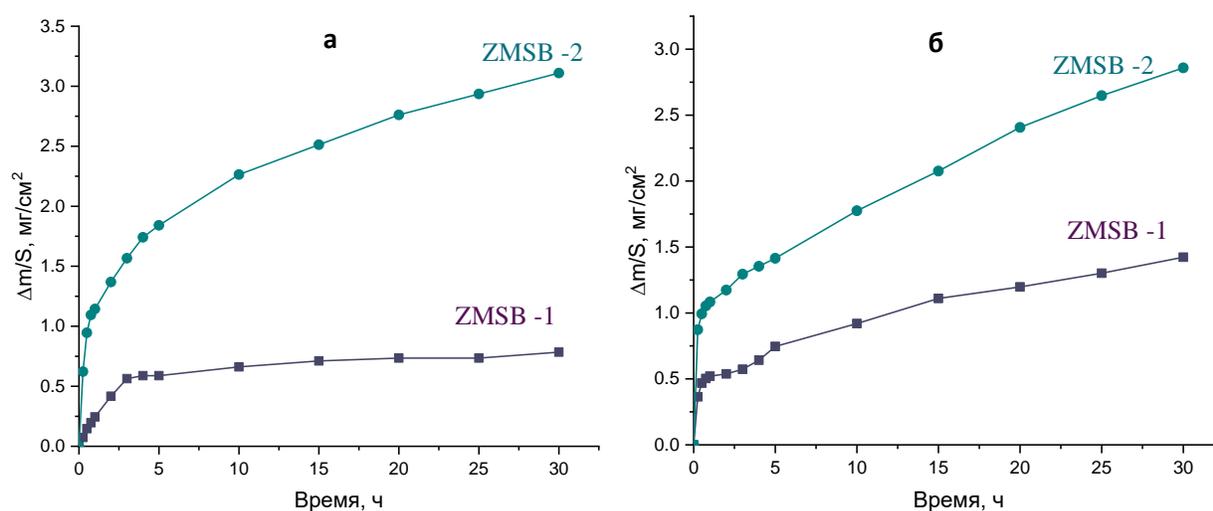


Рисунок б1 – Кинетические кривые окисления горячепрессованных образцов, полученных из гетерофазных СВС-порошков, изготовленных по схеме элементного синтеза (а) и магнийтермического восстановления (б) ($1200\text{ }^\circ\text{C}$, 30 ч)

Исходя из характера кинетических кривых окисления, можно предположить, что процесс окисления полученных керамик подчиняется параболическому закону [18]. Таким образом, рост оксидной пленки на поверхности керамических образцов лимитируется

диффузией кислорода через слой образовавшегося продукта окисления. Соответственно, скорость роста пленки в начальный момент окисления будет максимальной и с течением времени будет снижаться. Вне зависимости от схемы получения гетерофазного порошка для керамических ГП-образцов состава ZMSB-1 наблюдается наименее интенсивный прирост массы по сравнению с образцами состава ZMSB-2 в течение всего периода испытаний. Вероятно, это может быть связано с формированием в оксидном слое на основе пористого каркаса из частиц ZrO_2 большего количества боросиликатного стекла $SiO_2-B_2O_3$, в следствие наиболее высокого содержания ZrB_2 в составе керамики ZMSB-1. Это приводит к увеличению толщины аморфного слоя на поверхности образца, наиболее эффективно тормозящего диффузию кислорода через оксидный слой, а также наиболее полному заполнению пустот внутри каркаса из частиц ZrO_2 стеклофазой, на начальном этапе окисления. Также, фактором, влияющим на скорость окисления исследуемой керамики, является пористость образцов, которая для составов ZMSB-2, также вне зависимости от схемы синтеза порошка, оказалась несколько выше. Пористость керамических образцов состава ZMSB-1 варьировалась в интервале 1,0-1,3 %, а пористость образцов состава ZMSB-2 была в 2 раза выше и составляла 2,5-2,6 % (таблица 16, представленная в главе 6). Однако, следует отметить, что данные керамические образцы ZMSB-1 и ZMSB-2, обладают превосходной окислительной стойкостью в статических условиях при температуре 1200 °С. Их скорость окисления за 30 часов испытаний варьируется в интервале $(0,7-2,8) \times 10^{-5}$ мг/(см²×с).

На рисунке 62 приведены кинетические кривые окисления компактной керамики, полученной горячим прессованием магнийтермических СВС-порошков в системе $HfB_2-HfSi_2-MoSi_2$. Характер экспериментальных кривых кинетики окисления образцов составов HMSB-1 и HMSB-2 позволяет сделать вывод от том, что в данном случае процесс окисления подчиняется логарифмическому закону [18], когда в начальный момент окисления происходит быстрый рост оксидной пленки, представляющей собой каркас из связанных частиц HfO_2 и стеклофазы, а затем с течением времени он существенно замедляется. Наименьший прирост массы в процессе окисления наблюдается у образца состава HMSB-1, основной фазой в составе которого является диборид гафния HfB_2 , по аналогии с образцом состава ZMSB-1. Данные образцы также обладают отличной окислительной стойкостью в указанных условиях Их скорость окисления составляет

$(1,2-2,2) \times 10^{-5}$ мг/(см²×с).

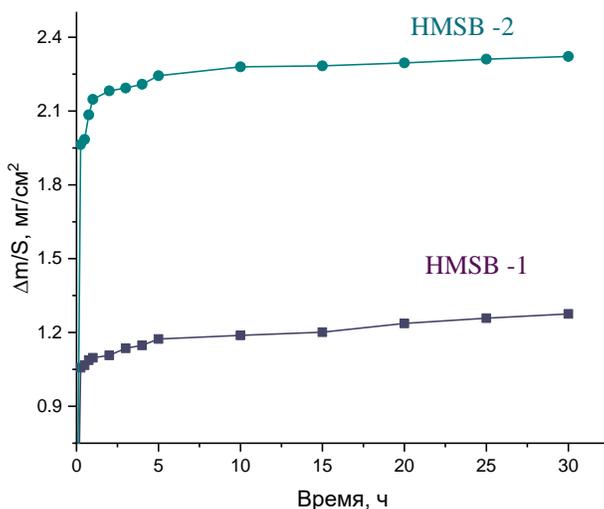


Рисунок 62 – Кинетические кривые окисления горячепрессованных образцов, полученных из гетерофазных СВС-порошков, изготовленных по схеме магнийтермического синтеза (1200 °С, 30 ч)

В тоже время оксид гафния HfO_2 , образующийся при окислении образцов HMSB-1 и HMSB-2, характеризуется более высокой температурой плавления (2810 °С) и термической стабильностью по сравнению с ZrO_2 (2667 °С) [159,160], а также имеет несколько меньший КТР, который, например, при 100 °С равен $5,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ вместо $7,01 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для ZrO_2 [161].

7.1.2 Фазовый состав и микроструктура окисленного слоя

На рисунке 63 приведены микроструктуры окисленных слоев, формирующихся на поверхности консолидированных керамических ГП образцов ZMSB-1 и ZMSB-2 в процессе испытаний при температуре 1200 °С в течение 30 ч в статических условиях. Видно, что формируемые оксидные слои обладают сложной гетерогенной структурой со схожей морфологией. Для всех исследуемых ГП-образцов внешний слой представляет собой достаточно сплошную пленку на основе SiO_2 толщиной около 2-4 мкм. По результатам МРСА установлено, что данная пленка содержит небольшое количество бора, а, следовательно, она скорее всего представляет собой стеклофазу $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$.

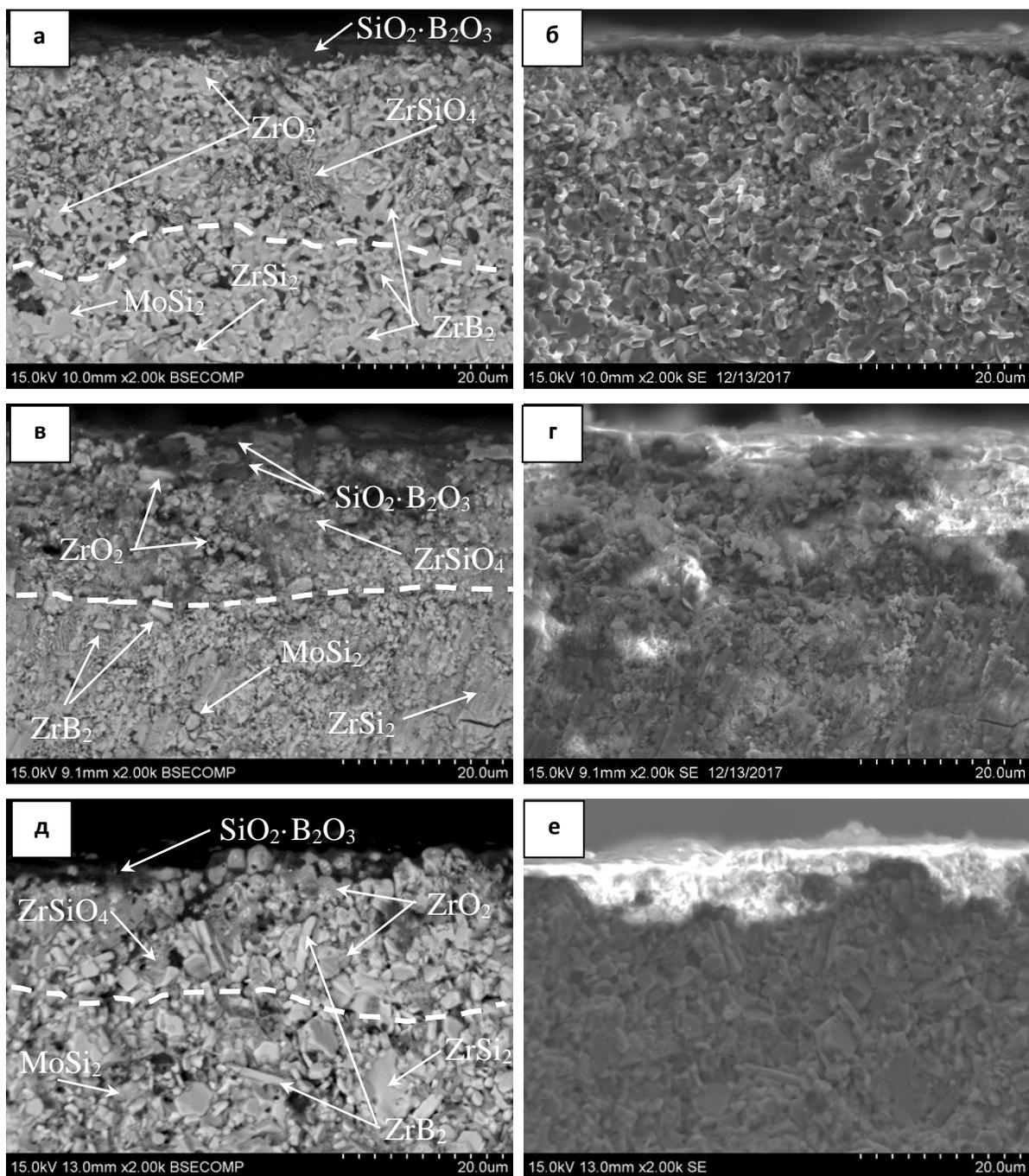


Рисунок 63 – Микроструктуры в отраженных (а, в, д) и вторичных (б, г, е) электронах поверхностного слоя керамических ГП-образцов ZMSB-1 (а, б) и ZMSB-2 (в, г), полученных из элементных СВС-порошков, и ZMSB-1 (д, е), полученного из магнийтермического СВС-порошка, после окисления при 1200 °С в течение 30 ч

Затем следует слой толщиной порядка 10-20 мкм, преимущественно состоящий из зерен ZrO_2 размером 1–3 мкм и выделений фазы $ZrSiO_4$, напоминающих собой структуру эвтектического типа (рисунок 64). При этом пространство между оксидными зёрнами заполнено боросиликатной аморфной фазой $SiO_2-B_2O_3$. Формирование жаростойкой фазы ортосиликата циркония $ZrSiO_4$ в составе оксидной пленки возможно при взаимодействии образовавшегося оксида ZrO_2 с боросиликатной окалиной $SiO_2-B_2O_3$.

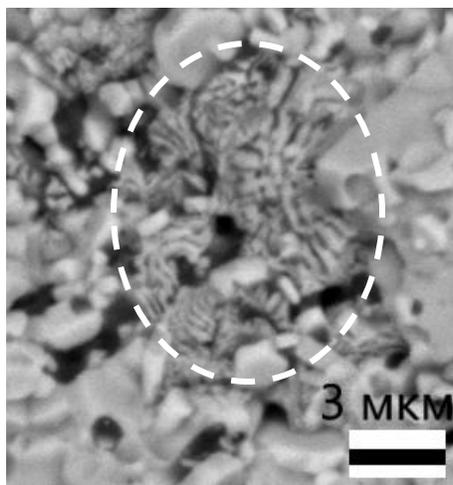


Рисунок 64 – Выделения ортосиликата циркония $ZrSiO_4$ в оксидном слое образца ZMSB-1

Далее, по мере продвижения вглубь образца наблюдается слой не окисленной керамики со структурой, соответствующей исходным ГП-образцам, включающей зерна ZrB_2 , включения $MoSi_3$, распределенные в матрице из $ZrSi_2$.

Таким образом, общая толщина окисленных слоев на поверхности компактной керамики в системе $ZrB_2-ZrSi_2-MoSi_3$ не превышает 20-25 мкм. Наиболее плотной структурой окисленного слоя обладает образец ZMSB-1, полученный из элементного СВС-порошка, в составе которого содержится наибольшее количество ZrB_2 . А наиболее рыхлый оксидный слой наблюдается на поверхности образца ZMSB-2, основу которого составляет $ZrSi_2$. Это подтверждает предположение о том, что окисление фазы $ZrSi_2$ происходит значительно быстрее, по сравнению с остальными фазами в составе консолидированной керамики. Кроме того, образцы на основе $ZrSi_2$ (ZMSB-2) имеют несколько большую остаточную пористость 2,5-2,6 % по сравнению с образцами на основе ZrB_2 (ZMSB-1.), пористость которых не превышает 1,3 %.

На рисунке 65 приведены карты распределения основных элементов по объему окисленного слоя на поверхности образца состава ZMSB-1, полученного из элементного СВС-порошка. Полученные результаты подтверждают, что данный слой обладает микроградиентной структурой. Видно, что на поверхности образуется сплошная оксидная пленка на основе SiO_2 (в данной области наблюдается полное совпадение карт распределения Si и O_2), в самом верхнем слое которой присутствует Zr . Далее, по мере продвижения вглубь образца содержание кислорода снижается, он проникает на глубину порядка 20-25 мкм.

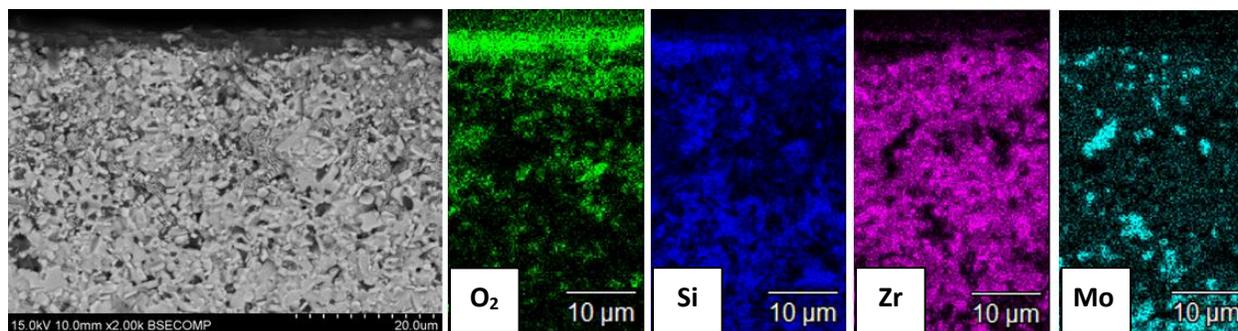


Рисунок 65 – Карты распределения кислорода и основных элементов (Zr , Si , Mo) в объеме компактного образца состава ZMSB-1, полученного из элементного СВС-порошка, после окисления при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 ч

Результаты РФА, снятые с поверхности окисленного слоя ГП-образцов представлены таблице 18. В процессе окисления на поверхности ГП образцов составов ZMSB-1 и ZMSB-2, полученных с использованием элементных и магнийтермических СВС-порошков, формируются оксидные слои содержащие кристаллические фазы ZrO_2 и ZrSiO_4 . Кроме данных фаз РФА зафиксировал присутствие соединений ZrB_2 и MoSi_2 , входящих в состав исходной керамики. Отсутствие в фазовом составе окисленных слоев фазы ZrSi_2 подтверждает предположение о его первоочередном окислении. По данным структурных исследований окисленных слоев методами СЭМ и МРСА в их составе присутствует большое количество аморфной фазы $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, невидимой для рентгеновского излучения. Отмечено увеличение содержания ортосиликата циркония ZrSiO_4 с ростом концентрации ZrSi_2 в составе компактной керамики, вне зависимости от схемы получения исходного СВС-порошка. Так, для ГП-образцов, полученных из

элементных СВС-порошков, содержание $ZrSiO_4$ увеличивается с 17 % для состава ZMSB-1 до 37 % для состава ZMSB-2, а для образцов, полученных из магнийтермических СВС-порошков, с 46 % до 62 % соответственно.

Таблица 18 – Фазовый состав окисленных слоев, сформированных на поверхности ГП-образцов в процессе статического окисления при температуре 1200 °С в течение 30 ч

| Состав ГП-образца | Содержание фаз, % | | | |
|--------------------------|-------------------|----------|-----------|---------|
| | ZrB_2 | $MoSi_2$ | $ZrSiO_4$ | ZrO_2 |
| Элементный синтез | | | | |
| ZMSB-1 | 29 | 12 | 17 | 42 |
| ZMSB-2 | 10 | 12 | 37 | 41 |
| Магнийтермический синтез | | | | |
| ZMSB-1 | 17 | 11 | 46 | 26 |
| ZMSB-2 | 8 | 4 | 62 | 26 |

Кроме того, необходимо отметить, что для образцов, полученных из магнийтермических СВС-порошков, содержание фазы $ZrSiO_4$ в составе окисленного слоя выше в 2-3 раза, по сравнению с компактной керамикой, полученной горячим прессованием элементных СВС-порошков. Вероятно, в первую очередь это связано с интенсивным взаимодействием ZrO_2 с SiO_2 , о чем свидетельствует пониженное содержание ZrO_2 в составе оксидного слоя, а также с наличием ZrO_2 в составе магнийтермических СВС-порошков, что приводит к образованию $ZrSiO_4$ в составе компактных образцов уже на стадии ГП. Также из полученных результатов видно, что содержание ZrO_2 в оксидном слое не зависит от состава ГП-образца.

7.2 Газодинамические испытания керамики-матричных материалов, полученных с использованием гетерофазных СВС- порошков

7.2.1 Поведение керамики-матричных материалов в условиях взаимодействия с высокоэнтальпийным потоком окислительного газа

На рисунке 66 представлены фотографии и термограммы, снятые при проведении газодинамических испытаний образца керамики-матричного материала в виде втулки, полученной с использованием гетерофазных СВС-порошков в системе $\text{HfB}_2\text{-HfSi}_2\text{-MoSi}_2$. Здесь же для наглядности представлен профиль распределения температуры в области контакта поверхности образца с высокоэнтальпийным потоком окислительного газа от времени испытаний при различных значениях плотностей теплового потока (q), которая на каждой из ступеней составляла 0,55, 0,71 и 0,86 МВт/м². Температура поверхности образца при плотности теплового потока $q = 0,55$ МВт/м² и $q = 0,71$ МВт/м² выдерживалась практически постоянной на уровне 2200 и 2300 °С, соответственно, а при увеличении плотности теплового потока до $q = 0,86$ МВт/м² линейно возрастала с 2300 до 2500 °С. Это обусловлено увеличением доли расплава на последней ступени испытаний в результате плавления ортосиликатов $\text{ZrSiO}_4/\text{HfSiO}_4$, образующихся в составе оксидного слоя при взаимодействии $\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2$ с SiO_2 . При этом на термограмме, соответствующей данной плотности теплового потока, на контактной поверхности наблюдается присутствие участков белого цвета где температура превышает 2600 °С. Унос материала образца начинался только при $q = 0,86$ МВт/м² и в основном был связан с уносом жидкой фазы, образующейся в оксидном слое, газовым потоком, что хорошо демонстрирует фотография образца после испытаний, представленная на рисунке 66. Массовая скорость уноса материала на последней ступени испытаний при $q = 0,86$ МВт/м² составляла 4,2-6,8 мг/с. При меньших плотностях теплового потока унос материала практически отсутствовал.

Также были проведены газодинамические испытания серии экспериментальных образцов из керамики-матричного материала, полученных применением гетерофазных СВС-порошков $\text{ZrB}_2\text{-ZrSi}_2\text{-MoSi}_2$ и $\text{HfB}_2\text{-HfSi}_2\text{-MoSi}_2$ в виде цилиндров диаметром 22 и высотой 40 мм.

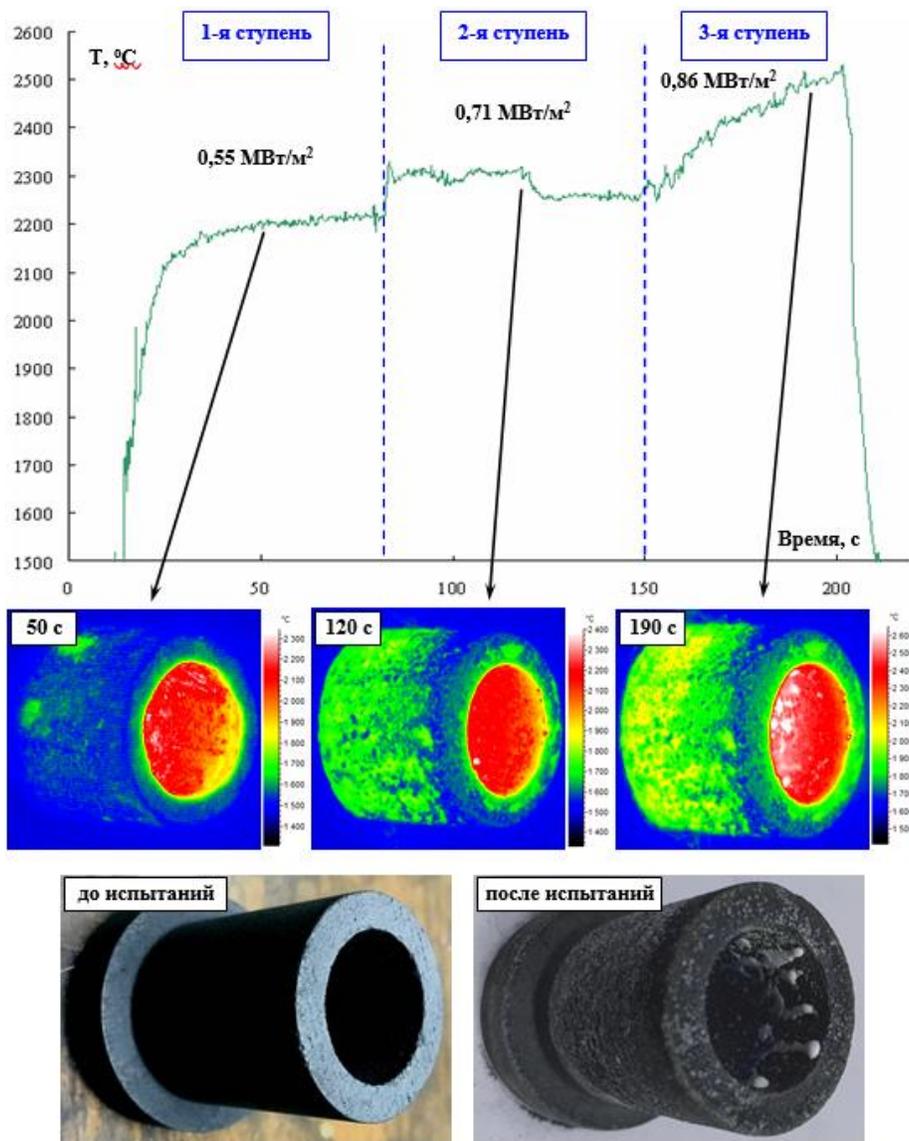


Рисунок 66 – Температурный профиль, снятый с внутренней поверхности в области контакта с высокоэнтальпийным потоком окислительного газа, термограммы на различных ступенях испытаний и внешний вид образца, полученного с использованием гетерофазных СВС-порошков HMSB-1 и HMSB-2

Испытания цилиндрических образцов проводили при плотности теплового потока 4,2 и 5,6 МВт/м². Суммарная длительность воздействия составляла 100 с. В таблице 19 представлены результаты проведенных газодинамических испытаний цилиндрических экспериментальных образцов.

Таблица 19 – Результаты ГДИ серии экспериментальных образцов керамики-матричных материалов из порошков ZMSB-1, ZMSB-2, HMSB-1, HMSB-2

| № обр. | Плотность теплового потока, МВт/м ² | Длительность испытания, с | Среднее значение температуры на фронтальной поверхности образца, °С | Средняя линейная скорость уноса, мкм/с |
|--------|--|---------------------------|---|--|
| 1 | 4,2 | 50 | 2015 | отсутствует |
| | 5,6 | 50 | 2378 | 120 |
| 2 | 4,2 | 50 | 1995 | отсутствует |
| | 5,6 | 50 | 2318 | 120 |
| 3 | 4,2 | 50 | 2044 | отсутствует |
| | 5,6 | 50 | 2474 | 130 |
| 4 | 4,2 | 50 | 2041 | отсутствует |
| | 5,6 | 50 | 2402 | 130 |
| 5 | 4,2 | 50 | 2064 | отсутствует |
| | 5,6 | 50 | 2477 | 110 |
| 6 | 4,2 | 50 | 2039 | отсутствует |
| | 5,6 | 50 | 2446 | 110 |

Из представленных данных видно, что экспериментальные цилиндрические образцы, полученные с применением гетерофазных СВС-порошков $ZrB_2-ZrSi_2-MoSi_2$ и $HfB_2-HfSi_2-MoSi_2$, обладают высокой окислительной стойкостью при плотности теплового потока 4,2 МВт/м². При данных условиях на их фронтальной поверхности достигается температура 1995-2064 °С, и унос материала отсутствует. Повышение плотности теплового потока до 5,6 МВт/м² приводит к повышению температуры на фронтальной поверхности экспериментальных образцов до 2318-2477 °С и увеличению скорости уноса материала до 110-130 мкм/с. По результатам испытаний сделан вывод о том, что полученные образцы керамики-матричного материала могут быть рекомендованы для изготовления теплонагруженных узлов и элементов конструкций, работающих при тепловом потоке до 4,2 МВт/м² и температуре до 2000 °С.

7.2.2 Микроструктура окисленных слоев, формирующихся на поверхности образцов керамики-матричного материала в процессе газодинамических испытаний

На рисунке 67 проведены микроструктуры поверхностного слоя образцов керамики-матричного материала, полученных с применением СВС-порошков ZMSB-1 и ZMSB-2, после газодинамических испытаний. Здесь же для наглядной идентификации оксидного слоя на поверхности образца представлена карта распределения кислорода, снятая методом МРСА с поверхности поперечного шлифа. Из представленных фотографий видно, что в результате воздействия высокоэнтальпийного потока окислительного газа на поверхности образца образуется оксидный слой, который в основном состоит из оксида кремния SiO_2 ($\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$) и оксида циркония ZrO_2 . Толщина данного оксидного слоя не превышает толщину керамического слоя и достигает 100-150 мкм. Карта распределения кислорода, показывает, что он практически не проникает вглубь образца и сосредоточен в поверхностном оксидном слое. Аналогичной толщиной характеризуется керамический слой, образующийся на поверхности образца в процессе его получения, и состоящий из вытянутых зерен диборида циркония ZrB_2 прямоугольной формы и включений MoSi_2 , распределенных в матрице из SiC и $\text{ZrC}/(\text{Zr,Mo})\text{C}$.

Близкая картина наблюдается и для образца керамики-матричного материала, полученного с применением порошков HMSB-1 и HMSB-2 (рисунок 68). В микроструктуре зоны эрозии после газодинамических испытаний, также наблюдается формирование относительно плотного оксидного слоя $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ на поверхности, ниже которого располагается слой из спеченных частиц HfO_2 , а затем не окисленный керамический слой, состоящий из HfC , SiC , HfB_2 частиц с прослойками MoSi_2 .

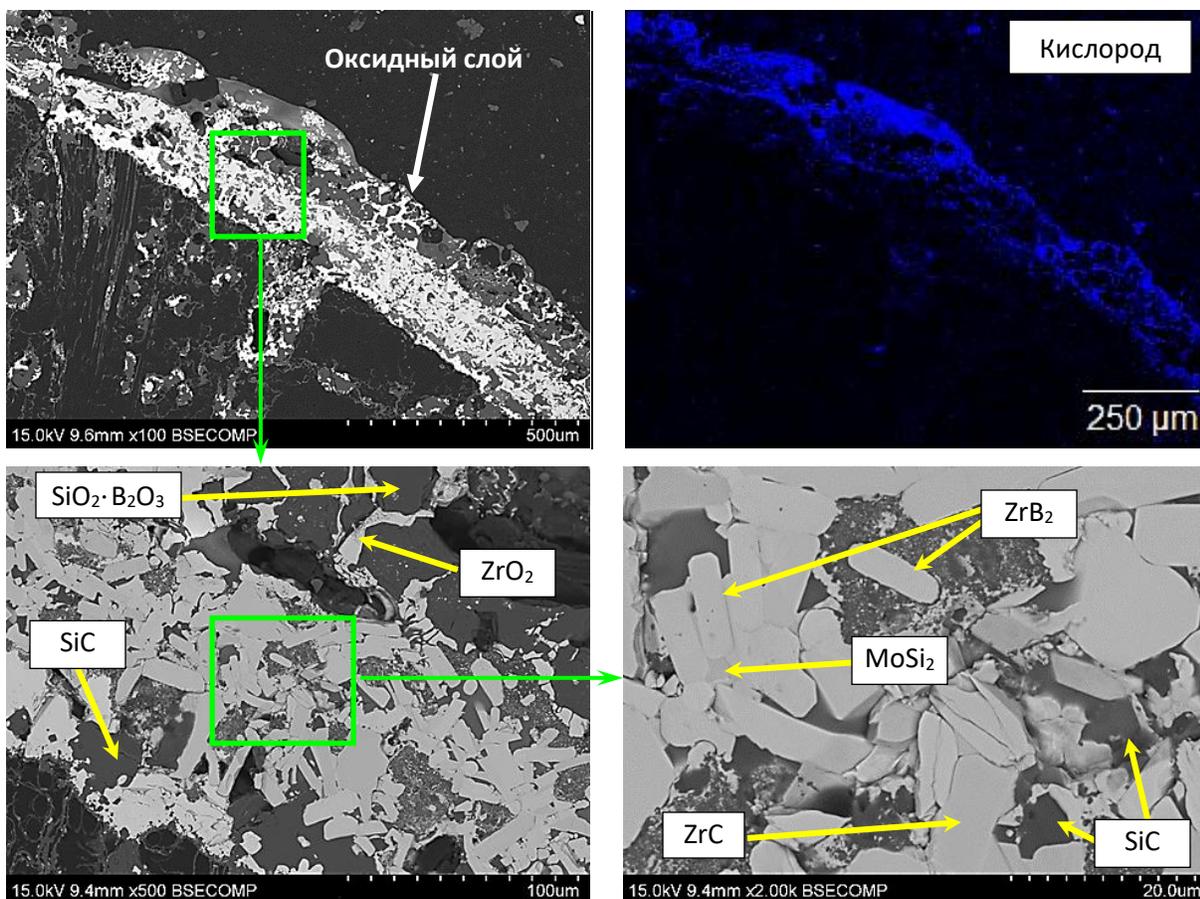


Рисунок 67 – Микроструктуры зоны эрозии на поверхности образца композиционного материала, полученного с использованием порошков ZMSB-1 и ZMSB-2 и карта распределения кислорода в оксидном слое на поверхности образца

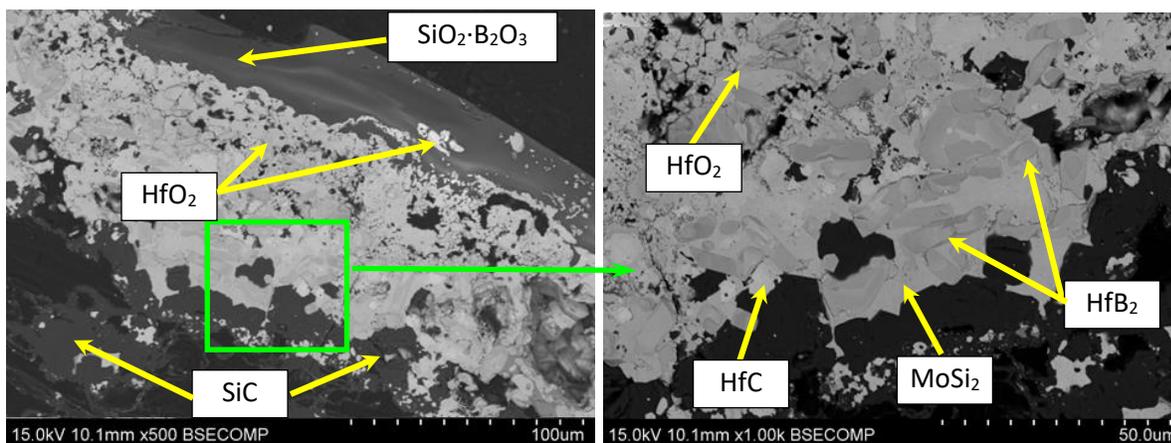


Рисунок 68 – Микроструктура зоны эрозии на поверхности композиционного образца, полученного с использованием порошков HMSB-1 и HMSB-2

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Изучены макрокинетические характеристики процесса горения смесей Zr-Si-Mo-B и Hf-Si-Mo-B. Зависимости температуры $T_r(T_0)$ и скорости горения $U_r(T_0)$ от начальной температуры T_0 имеют линейный характер, что свидетельствует о схожем механизме горения. При увеличении T_0 от 25 до 470 °С T_r возрастает от 1625 до 2100 °С для смесей Zr-Si-Mo-B и от 1330 до 1910 °С для Hf-Si-Mo-B. Значения U_r для смесей Hf-Si-Mo-B оказались на порядок ниже (0,1-0,39 см/с) по сравнению со значениями для смесей Zr-Si-Mo-B (1,1-3,92 см/с), что связано с уменьшением реакционной поверхности в случае крупнозернистого порошка Hf. Эффективная энергия активации процесса горения составила 36-49 кДж/моль, что указывает на определяющую роль превращений, протекающих через расплав.

2. Изучены механизмы фазо- и структурообразования продуктов синтеза в волне горения смесей Zr-Si-Mo-B и Hf-Si-Mo-B. В системе Zr-Si-Mo-B первоначально образуется фаза диборида ZrB_2 , а первичные кристаллы выделяются из расплава в зоне горения. В системе Hf-Si-Mo-B первичные кристаллы HfB_2 образуются в зоне прогрева по газотранспортному механизму с участием субоксидов бора, а вторичные выделяются из пересыщенного кремнийсодержащего расплава во фронте горения. Конечные продукты образуются менее чем за 0,5-1,25 с и содержат фазы ZrB_2 , $ZrSi_2$, $ZrSi$ или HfB_2 , $HfSi_2$, $MoSi_2$. Причем соединения $ZrSi_2$ и $MoSi_2$ образуются за фронтом горения по механизму реакционной диффузии.

3. По схемам элементного и магниетермического синтеза получены гетерофазные порошки в системах ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ и HfB_2 - $HfSi_2$ - $MoSi_2$, представляющие собой совокупность дисперсных композиционных частиц полиэдрической формы со средним размером $D_{cp} = 6-10$ мкм и максимальном размере до 30 мкм. Магниетермические порошки ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ содержат несколько большее количество фаз $ZrSi$ и ZrO_2 .

4. Установлены оптимальные режимы горячего прессования (ГП) гетерофазных СВС-порошков и получена керамика с остаточной пористостью менее 2,6%. Структура керамики характеризуется высокой химической однородностью и состоит из вытянутых зерен ZrB_2 / HfB_2 , зерен $MoSi_2$ полиэдрической формы, распределенные в связке из $ZrSi_2$ / $HfSi_2$ / Si . Фазовый состав керамики практически соответствует составу порошков.

Однако в ГП-образцах из магнийтермических порошков ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ присутствует циркон $ZrSiO_4$. Исследования тонкой структуры методом ПЭМ позволили обнаружить субмикронные зерна ZrB_2 размером 1,5-2 мкм, $MoSi_2$ и $ZrSi_2$ – 1,5-5 мкм, а также эвтектические колонии $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ размером 50–300 нм внутри зерен $MoSi_2$ и $ZrSi_2$.

5. Определены интервалы плавления ($T_{н.пл}$ - $T_{расплава}$) смесей $(Zr-Si)_{эвт} + X\%(ZrB_2-ZrSi_2-MoSi_2)$ и $(Zr-Si)_{эвт} + X\%(HfB_2-HfSi_2-MoSi_2)$, где $X = 30-90\%$. Интервал плавления эвтектической смеси $(Zr-Si)_{эвт}$ составил 1420-1440 °С. Добавка ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ приводит к увеличению $T_{н.пл}$ и $T_{расплава}$. С увеличением $X\%$ происходит расширение интервала плавления: $T_{н.пл}$ до 1460-1560 °С, $T_{расплава}$ до 1480-1670 °С. Добавка HfB_2 - $HfSi_2$ - $MoSi_2$ слабо повлияла на $T_{н.пл}$ (1390-1430 °С), но с ростом $X\%$ $T_{расплава}$ увеличилась до значений 1510-1550 °С. Полученные слитки характеризовались однородной структурой, состоящей из кремниевой матрицы, зерен дисилицидов $ZrSi_2/HfSi_2$, $MoSi_2$, внутри которых расположены включения диборида ZrB_2/HfB_2 ;

6. Отмечена высокая окислительная стойкость керамики при 1200 °С и в условиях высокоэнтальпийного потока окислительного газа. При 1200 °С механизм окисления керамики ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ подчиняется параболическому закону, а керамики HfB_2 - $HfSi_2$ - $MoSi_2$ – логарифмическому. Меньший прирост массы отмечен у образцов с повышенным содержанием фазы ZrB_2/HfB_2 . Удельная скорость окисления не превысила $2,8 \times 10^{-5}$ мг/(см²×с). При окислении керамик образуются барьерные слои с микроградиентной структурой на основе $ZrO_2/ZrSiO_4$ или $HfO_2/HfSiO_4$, а также $SiO_2 \cdot B_2O_3$. В экспериментах по ГДИ при плотности теплового потока 0,71 МВт/м² и температуре 2300 °С унос материала не наблюдался. Унос с массовой 4,2-6,8 мг/с и линейной скоростью до 130 мкм/с начинается при 0,86 МВт/м² и $T = 2500$ °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ionescu E., Bernard S., Lucas R., Kroll P., Ushakov S., Navrotsky A., Riedel R. Polymer-Derived Ultra-High Temperature Ceramics (UHTCs) and Related Materials / E. Ionescu, S. Bernard, R. Lucas, P. Kroll, S. Ushakov, A. Navrotsky, R. Riedel // *Advanced Engineering Materials*. – 2019. – Vol. 21. – P. 1900269.
2. Fahrenholtz W. G., Hilmas G. E. Ultra-high temperature ceramics: Materials for extreme environments / W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas // *Scripta Materialia*. – 2017. – Vol. 129. – P. 94 – 99.
3. Golla B. R., Mukhopadhyay A., Basu B., Thimmappa S. K.. Review on ultra-high temperature boride ceramics / B. R. Golla, A. Mukhopadhyay, B. Basu, S. K. Thimmappa // *Progress in Materials Science*. – 2020. – Vol. 111. – P. 100651.
4. Justin J., Julian-Jankowiak A., Guerineau V., Mathivet V., Debarre A. Ultra-high temperature ceramics developments for hypersonic applications / J. Justin, A. Julian-Jankowiak, V. Guerineau, V. Mathivet, A. Debarre // *CEAS Aeronautical Journal*. – 2020. – Vol. 11. – P. 651 – 664.
5. Sengupta P., Manna I. Advanced High-Temperature Structural Materials for Aerospace and Power Sectors: A Critical Review / P. Sengupta, I. Manna // *Transactions of the Indian Institute of Metals*. – 2019. – Vol. 72, Iss. 8. – P. 2043 – 2059.
6. Izhevskiy V. A., Genova L. A., Bressiani J. C., Bressiani A. H. A. Review article: silicon carbide. Structure, properties and processing / V. A. Izhevskiy, L. A. Genova, J. C. Bressiani, A. H. A. Bressiani // *Cerâmica*. – 2000. – Vol. 46. – №. 297. – P. 4 – 13.
7. Chen X. and Liang C. Transition metal silicides: fundamentals, preparation and catalytic applications / X. Chen and C. Liang // *Catalysis Science and Technology*. – 2019. – №. 9. – P. 4785 – 4820.
8. Pe´rez P. Oxidation Behavior of Al-Alloyed ZrSi₂ / P. Pe´rez // *Oxidation of Metals*. – 2001. – Vol. 56. – №. ½. – P. 163 – 176.
9. Jia Y., Mehta S. T., Li R., Chowdhury M. A. R., Horn T., Xu C. Additive manufacturing of ZrB₂-ZrSi₂ ultra-high temperature ceramic composites using an electron beam melting process / Y. Jia, S. T. Mehta, R. Li, M. A. R. Chowdhury, T. Horn, C. Xu // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47, Iss. 2. – P. 2397 – 2405.

10. Jeng Y.L., Lavernia E. J. Review Processing of molybdenum disilicide / Y.L. Jeng, E. J. Lavernia // *Journal of Materials Science*. – 1994. – Vol. 29. – P. 2557 – 2571.
11. *Материаловедение: Учебник для вузов* / Б.Н. Арзамасов, В.И. Макарова, Г.Г. Мухин и др. Под общ. ред. Б.Н. Арзамасова, Г.Г. Мухина. – 3-е изд., переработ. и доп. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2001. – 648 с., ил.
12. Кузнецов С.И. Применение лазерного излучения для модификации поверхности и раскроя углеродных композиционных материалов и углеродных тканей / С.И. Кузнецов // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. – 2003. – Т. 5. – № 1. – С. 46 – 54.
13. Fu W., Dai M., Wei C., Zhao M., Hu L., Hou H., Lin S. Magnetron Sputtering Preparation and Properties of SiC/MoSi₂ Oxidation Protective Coating for Carbon/Carbon Composites Prepared / W. Fu, M. Dai, C. Wei, M. Zhao, L. Hu, H. Hou, S. Lin // *Rare Metal Materials and Engineering*. – 2016. – Vol. 45, Iss. 10. – P. 2543 – 2548.
14. Golovko E. I. and Voitovich R. F. Oxidation of ZrB₂ and HfB₂ in an oxygen atmosphere / E. I. Golovko and R. F. Voitovich // *Institute of Materials Science, Academy of Sciences of the Ukrainian SSR. Translated from Poroshkovaya Metallurgiya*. – 1978. – № 10 (190). – P. 77 – 80.
15. Brown F. H. Stability of titanium diboride and zirconium diboride in air, oxygen and nitrogen / F. H. Brown // *Progress Report*. – 1955. – № 20. – P. 252.
16. Пойлов В. З., Прямилова Е. Н. Термодинамика окисления боридов циркония и гафния / В. З. Пойлов, Е. Н. Прямилова // *Журнал неорганической химии*. – 2016. – Т. 61. – № 1. – С. 59 – 62.
17. Parthasarathy T.A., Rapp R.A., Opeka M., Kerans R.J. A model for the oxidation of ZrB₂, HfB₂ and TiB₂ / T.A. Parthasarathy, R.A. Rapp, M. Opeka, R.J. Kerans // *Acta Materialia*. – 2007. – Vol. 55. – P. 5999 – 6010.
18. D. Sciti, A. Balbo, A. Bellosi. Oxidation behaviour of a pressureless sintered HfB₂–MoSi₂ composite / D. Sciti, A. Balbo, A. Bellosi // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2009. – Vol. 29. – P. 1809 – 1815.
19. Pavese M., Fino P., Badini C., Ortona A., Marino G. HfB₂/SiC as a protective coating for 2D Cf/SiC composites: Effect of high temperature oxidation on mechanical properties / Pavese M., Fino P., Badini C., Ortona A., Marino G. // *Surface and Coatings*

Technology. – 2008. – Vol. 202. – P. 2059 – 2067.

20. Sarin P., Driemeyer P.E., Haggerty R.P., Kim D.K., Bell J.L., Apostolov Z.D., Kriven W.M. In situ studies of oxidation of ZrB_2 and ZrB_2 -SiC composites at high Temperatures / . P. Sarin, P.E. Driemeyer, R.P. Haggerty, D.K. Kim, J.L. Bell, Z.D. Apostolov, W.M. Kriven // Journal of the European Ceramic Society. – 2010. – Vol. 30. – P. 2375 – 2386.

21. Zhang X., Hu P., Han J., Xu L. and Meng S. The addition of lanthanum hexaboride to zirconium diboride for improved oxidation resistance / X. Zhang, P. Hu, J. Han, L. Xu and S. Meng // Scripta Materialia. – 2007. – Vol. 57. – P. 1036 – 1039.

22. Mattia D., Desmaison-Brut M., Dimovski S., Gogotsi Y., Desmaison J. Oxidation behaviour of an aluminium nitride-hafnium diboride ceramic composite / D. Mattia, M. Desmaison-Brut, S. Dimovski, Y. Gogotsi, J. Desmaison // Journal of the European Ceramic Society. – 2005. – Vol. 25. – P. 1789 – 1796.

23. Wu-zhuan Z., Yi Z., Lemuel G., Xiang X., Bai-yun H. Preparation and oxidation property of ZrB_2 - $MoSi_2$ /SiC coating on carbon/carbon composites / Z. Wu-zhuan, Z. Yi, G. Lemuel, X. Xiang, H. Bai-yun // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2011. – Vol. 21. – P. 1538 – 1544.

24. Kalinnikov G. V., Vinokurov A. A., Kravchenko S. E., Dremova N. N., Nadkhin S. E., Shilkin S. P. Oxidation Behavior of Zirconium Diboride Nanoparticles / G. V. Kalinnikov, A. A. Vinokurov, S. E. Kravchenko, N. N. Dremova, S. E. Nadkhin, S. P. Shilkin // Inorganic Materials. – 2018. – Vol. 54. – №. 6. – P. 550 – 557.

25. Guérineau V., Julian-Jankowiak A. Oxidation mechanisms under water vapour conditions of ZrB_2 -SiC and HfB_2 -SiC based materials up to 2400 °C / V. Guérineau, A. Julian-Jankowiak // Journal of the European Ceramic Society. – 2018. – Vol. 38. – P. 421 – 432.

26. Yang Y., Li M., Xu L., Xu J., Qian Y., Zuo J., Li T. Oxidation behaviours of ZrB_2 -SiC- $MoSi_2$ composites at 1800 °C in air with different pressures / Y. Yang, M. Li, L. Xu, J. Xu, Y. Qian, J. Zuo, T. Li // Corrosion Science. – 2019. – Vol. 157. – P. 87 – 97.

27. Wang P., Li H., Yuan R., Wang H., Zhang Y., Zhao Z. The oxidation resistance of two-temperature synthetic HfB_2 -SiC coating for the SiC coated C/C composites / P. Wang, H. Li, R. Yuan, H. Wang, Y. Zhang, Z. Zhao // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 747. – P. 438 – 446.

28. S. Guo, T. Mizuguchi, M. Ikegami, Y. Kagawa. Oxidation behavior of ZrB_2 -

MoSi₂-SiC composites in air at 1500 °C / S. Guo, T. Mizuguchi, M. Ikegami, Y. Kagawa // *Ceramics International*. – 2011. – Vol. 37. – P. 585 – 591.

29. Desmaison-Brut M., Tétard D., Tixier C., Faure C., Chabas E. Mechanical Properties and Oxidation Behaviour of Electroconductive Ceramic Composites / M. Desmaison-Brut, D. Tétard, C. Tixier, C. Faure, E. Chabas // 10th International Conference of the European Ceramic Society. –2007. – P. 1315 – 1320.

30. Guérineau V., Julian-Jankowiak A. Oxidation mechanisms under water vapour conditions of ZrB₂-SiC and HfB₂-SiC based materials up to 2400 °C / V. Guérineau, A. Julian-Jankowiak // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 38. – P. 421 – 432.

31. Hassan R., Omar S., Balani K. Solid solutioning in ZrB₂ with HfB₂: Effect on densification and oxidation resistance / R. Hassan, S. Omar, K. Balani // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2019. – Vol. 84. – P. 105041.

32. Kavakeb K., Balak Z., Kafashan H. Densification and flexural strength of ZrB₂-30 vol% SiC with different amount of HfB₂ / K. Kavakeb, Z. Balak, H. Kafashan // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2019. – Vol. 83. – P. 104971.

33. Carney C. M., Mogilvesky P., Parthasarathy T. A. Oxidation Behavior of Zirconium Diboride Silicon Carbide Produced by the Spark Plasma Sintering Method / C. M. Carney, P. Mogilvesky and T. A. Parthasarathy // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2009. – Vol. 92, Iss. 9. – P. 2046 – 2052.

34. Piriou C., Rapaud O., Foucaud S., Charpentier L., Balat-Pichelin M., Colas M. Sintering and oxidation behavior of HfB₂-SiC composites from 0 to 30 vol% SiC between 1450 and 1800 K / C. Piriou, O. Rapaud, S. Foucaud, L. Charpentier, M. Balat-Pichelin, M. Colas // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45. – P. 1846 – 1856.

35. I. G. Talmy, J. A. Zaykoski, M. M. Opeka, S. Dallek. Oxidation of ZrB₂ ceramics modified with SiC and group IV-VI Transition Metal Diborides / I. G. Talmy, J. A. Zaykoski, M. M. Opeka, S. Dallek // *Electrochemical Society Proceedings*. – 2001. – Vol. 12. – P. 144 – 158.

36. Rezaie A., Fahrenholtz W. G., Hilmas G. E. Evolution of Structure during the oxidation of zirconium diboride-silicon carbide in air up to 1500°C / A. Rezaie, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2007. – Vol. 27, Iss. 6. – P. 2495 – 2501.

37. Honstein G., Chatillon C., Baillet F. Thermodynamic approach to the vaporization

and growth phenomena of SiC ceramics. II. The SiC surface under oxidative conditions / G. Honstein, C. Chatillon, F. Baillet // Journal of the European Ceramic Society. – 2012. – Vol. 32. – P. 1137–1147.

38. Harder B., Jacobson N., Myers D. Oxidation Transitions for SiC Part II. Passive-to-Active Transitions / B. Harder, N. Jacobson, D. Myers // Journal of the American Ceramic Society. – 2013. – Vol. 96, Iss. 2. – P. 606 – 612.

39. Jacobson N. S., Myers D. L. Active Oxidation of SiC / N. S. Jacobson, D. L. Myers // Oxidation of Metals. – 2011. – Vol. 75. – P. 1 – 25.

40. Charpentier L., Balat-Pichelin M., Audubert F. High temperature oxidation of SiC under helium with low-pressure oxygen—Part1:Sintered α -SiC / L. Charpentier, M. Balat-Pichelin, F. Audubert // Journal of the European Ceramic Society. – 2010. – Vol. 30. – P. 2653 – 2660.

41. Abdollahi A., Valefi Z., Ehsani N. Erosion mechanism of ternary-phase SiC/ZrB₂-MoSi₂-SiC ultra-high temperature multilayer coating under supersonic flame at 90° angle with speed of 1400 m/s (Mach 4) / A. Abdollahi, Z. Valefi, N. Ehsani // Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – Vol. 40. – P. 972 – 987.

42. Cook J., Khan A., Lee E., Mahapatra R. Oxidation of MoSi₂-based composites / J. Cook, A. Khan, E. Lee, R. Mahapatra // Materials Science and Engineering, A. – 1992. – Vol. 155. – P. 183 – 198.

43. Liu H., Zoua J., Ni D., Liu J., Zhang G. Anisotropy oxidation of textured ZrB₂-MoSi₂ ceramics / H. Liu, J. Zoua, D. Ni, J. Liu, G. Zhang // Journal of the European Ceramic Society. – 2012. – Vol. 32. – P. 3469 – 347.

44. Silvestroni L., Stricker K., Sciti D., Kleebe H. Understanding the oxidation behavior of a ZrB₂-MoSi₂ composite at ultra-high temperatures / L. Silvestroni, K. Stricker, D. Sciti, H. Kleebe // Acta Materialia. – 2018. – Vol. 151. – P. 216 – 228.

45. Guo S., Mizuguchi T., Ikegami M., Kagawa Y. Oxidation behavior of ZrB₂-MoSi₂-SiC composites in air at 1500 °C / S. Guo, T. Mizuguchi, M. Ikegami, Y. Kagawa // Ceramics International. – 2011. – Vol. 37. – P. 585 – 591.

46. Yang Y., Li M., Xu L., Xu J., Qian Y., Zuo J., Li T. Oxidation behaviours of ZrB₂-SiC-MoSi₂ composites at 1800 °C in air with different pressures / Y. Yang, M. Li, L. Xu, J. Xu, Y. Qian, J. Zuo, T. Li // Corrosion Science. – 2019. – Vol. 157. – P. 87 – 97.

47. Potanin A.Yu., Vorotilo S., Pogozhev Yu.S., Rupasov S.I., Loginov P.A., Shvyndina N.V., Sviridova T.A., Levashov E.A. High-temperature oxidation and plasma torch testing of $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2\text{-MoB}$ ceramics with single-level and two-level structure / A.Yu. Potanin, S. Vorotilo, Yu.S. Pogozhev, S.I. Rupasov, P.A. Loginov, N.V. Shvyndina, T.A. Sviridova, E.A. Levashov // *Corrosion Science*. – 2019. – Vol. 158. – P. 108074.
48. Taleghani P.R., Bakhshi S.R., Erfanmanesh M., Borhani G.H., Vafaei R. Improvement of MoSi_2 oxidation resistance via boron addition: Fabrication of MoB/MoSi_2 composite by mechanical alloying and subsequent reactive sintering / P.R. Taleghani, S.R. Bakhshi, M. Erfanmanesh, G.H. Borhani, R. Vafaei // *Powder Technology*. – 2014. – Vol. 254. – P. 241 – 247.
49. Schneibel J.H., Sekhar J.A. Microstructure and properties of MoSi_2/MoB and $\text{MoSi}_2/\text{Mo}_5\text{Si}_3$ molybdenum silicides / J.H. Schneibel, J.A. Sekhar // *Materials Science and Engineering A*. – 2003. – Vol. 340. – P. 204 – 211.
50. Jiang H. and Petersson C. S. Thermal oxidation of transition metal silicides / H. Jiang and C. S. Petersson // *Thin Solid Films*. – 1986. – Vol. 140. – P. 115 – 129.
51. Lavrenko V.A., Panasyuk A.D., Protsenko T.G., Dyatel V.P., Lugovskaya E.S., Egorova E.I. High-temperature reactions of materials of $\text{ZrB}_2\text{-ZrSi}_2$ system with oxygen / V.A. Lavrenko, A.D. Panasyuk, T.G. Protsenko, V.P. Dyatel, E.S. Lugovskaya, E.I. Egorova // *Journal of the Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 1982. – Vol. 21, Iss. 6. – P. 471 – 473.
52. Grigoriev O. N., Galanov B. A., Lavrenko V. A., Panasyuk A. D., Ivanov S. M., Koroteev A. V., Nickel K. G. Oxidation of $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrSi}_2$ ceramics in oxygen / O. N. Grigoriev, B. A. Galanov, V. A. Lavrenko, A. D. Panasyuk, S. M. Ivanov, A. V. Koroteev, K. G. Nickel // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2010. – Vol. 30. – P. 2397 – 2405.
53. Wang M., Wang C., Zhang X. Effects of SiC platelet and ZrSi_2 additive on sintering and mechanical properties of ZrB_2 -based ceramics by hot-pressing / M. Wang, C. Wang, X. Zhang // *Materials and Design*. – 2012. – Vol. 34. – P. 293 – 297.
54. Shao G., Zhao X., Wanga H., Chen J., Zhang R., Fan B., Lu H., Xu H., Chen D. $\text{ZrB}_2\text{-ZrSi}_2\text{-SiC}$ composites prepared by reactive spark plasma sintering / G. Shao, X. Zhao, H. Wanga, J. Chen, R. Zhang, B. Fan, H. Lu, H. Xu, D. Chen // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2016. – Vol. 60. – P. 104 – 107.
55. Zhang Y., Li H., Hu Z., Ren J., Li K. Microstructure and oxidation resistance of

Si–Mo–B coating for C/SiC coated carbon/carbon composites / Y. Zhang, H. Li, Z. Hu, J. Ren, K. Li // Corrosion Science. – 2013. – Vol. 72 – P. 150 – 155.

56. Feng T., Li H.J., Shi X.H., Yang X., Li Y.X., Yao X.Y. Sealing role of B₂O₃ in MoSi₂–CrSi₂–Si/B-modified coating for C/C composites / T. Feng, H.J. Li, X.H. Shi, X. Yang, Y.X. Li, X.Y. Yao // Corrosion Science. – 2012. – Vol. 60 – P. 4 – 9.

57. O. Grigoriev, B. Galanov, V. Lavrenko, A. Panasyuk, S. Ivanov, A. Koroteev, K. Nickel Oxidation of ZrB₂–SiC–ZrSi₂ ceramics in oxygen / O. Grigoriev, B. Galanov, V. Lavrenko, A. Panasyuk, S. Ivanov, A. Koroteev, K. Nickel // Journal of the European Ceramic Society. – 2010. – Vol. 30 – P. 2397 – 2405.

58. Ультравысокотемпературные керамические материалы: современные проблемы и тенденции/Симоненко Е.П. [и др.]; под ред. В.Л. Столяровой, А.Ф. Колесникова, А.Н. Гордеева. – М.: ИП Коняхин А.В. (Book Jet), 2020. – 324 с.

59. Chen X., Feng Q., Zhou H., Dong S., Wang J., Cao Y., Kan Y., Ni D. Ablation behavior of three-dimensional Cf/SiC–ZrC–ZrB₂ composites prepared by a joint process of sol-gel and reactive melt infiltration / X. Chen, Q. Feng, H. Zhou, S. Dong, J. Wang, Y. Cao, Y. Kan, D. Ni //Corrosion Science. – 2018. – Vol. 134. – P. 49 – 56.

60. Liu Y., Fu Q., Wang B., Liu T., Sun J. The ablation behavior and mechanical property of C/C–SiC–ZrB₂ composites fabricated by reactive melt infiltration / Y. Liu, Q. Fu, B. Wang, T. Liu, J. Sun // Ceramics International. – 2017. – Vol. 43. – P. 6138 – 6147.

61. Liu Y., Fu Q., Guan Y., Wang B., Shen Q. Ablation behavior of sharp-shape C/C–SiC–ZrB₂ composites under oxyacetylene flame / Y. Liu, Q. Fu, Y. Guan, B. Wang, Q. Shen // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 713. – P. 19 – 27.

62. Jia Y., Chen S., Li Y., Wang S., Hu H. High-temperature mechanical properties and microstructure of C/C–ZrC–SiC–ZrB₂ composites prepared by a joint process of precursor infiltration and pyrolysis and slurry infiltration / Y. Jia, S. Chen, Y. Li, S. Wang, H. Hu //Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 811. – P. 151953.

63. Zhang J., Qu J., Fu Q. Ablation behavior of nose-shaped HfB₂–SiC modified carbon/carbon composites exposed to oxyacetylene torch / J. Zhang, J. Qu, Q. Fu // Corrosion Science. – 2019. – Vol. 151. – P. 87 – 96.

64. Combustion for materials synthesis / By A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan. – N.Y.: Taylor and Francis, 2015. – 424 pp.

65. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: Учеб. пос. / Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.В. Курбаткина, Ю.М. Максимов, В.И. Юхвид. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. – 377 с.
66. Borovinskaya I.P., Gromov A.A., Levashov E.A., Maksimov Y.M., Mukasyan A.S., Rogachev A.S. Concise encyclopedia of self-propagating high-temperature synthesis: History, theory, technology, and products / I.P. Borovinskaya, A.A. Gromov, E.A. Levashov, Y.M. Maksimov, A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev. – Elsevier, 2017. – 466 pp.
67. Asl M. S., Nayebi B., Ahmadi Z., Zamharir M. J., Shokouhimehr M. Effects of carbon additives on the properties of ZrB₂-based composites: A review / M. S. Asl, B. Nayebi, Z. Ahmadi, M. J. Zamharir, M. Shokouhimehr // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44. P. 7334 – 7348.
68. Fahrenholtz W. G., Hilmas G.E., Talmy I. G., Zaykoski J. A. Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium / W. G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, I. G. Talmy, J. A. Zaykoski // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2007. – Vol. 90, Iss. 5. – P. 1347 – 1364.
69. Merzhanov A. G. Reviews: Fundamentals, achievements, and perspectives for development of solid-flame combustion / A. G. Merzhanov // *Russian Chemical Bulletin*. – 1997. – Vol. 46, Iss. 1. – P. 1 – 27.
70. Iatsyuk I.V., Pogozev Yu.S., Levashov E.A., Novikov A.V., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu. Combustion synthesis of high-temperature ZrB₂-SiC ceramics / I.V. Iatsyuk, Yu.S. Pogozev, E.A. Levashov, A.V. Novikov, N.A. Kochetov, D.Yu. Kovalev // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 38, Iss. 7. – P. 2792 – 2801.
71. Vorotilo S., Potanin A.Yu., Pogozev Yu.S., Levashov E.A., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramics MoSi₂-HfB₂-MoB / S. Vorotilo, A.Yu. Potanin, Yu.S. Pogozev, E.A. Levashov, N.A. Kochetov, D.Yu. Kovalev // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45. – P. 96 – 107.
72. Wu W.W., Zhang G.J., Kan Y.M., Wang P.L. Combustion synthesis of ZrB₂-SiC composite powders ignited in air / W.W. Wu, G.J. Zhang, Y.M. Kan, P.L. Wang // *Materials Letters*. – 2009. – Vol. 63. – P. 1422 – 1424.
73. Licheri R., Orrù R., Musa C., Cao G. Combination of SHS and SPS techniques

for fabrication of fully dense ZrB₂-ZrC-SiC composites / R. Licheri, R. Orrù, C. Musa, G. Cao // *Materials Letters*. – 2008. – Vol. 62. – P. 432 – 435.

74. Licheri R., Orrù R., Musa C., Locci, A. M. Cao G. Consolidation via spark plasma sintering of HfB₂/SiC and HfB₂/HfC/SiC composite powders obtained by self propagating high-temperature synthesis / Licheri R., Orrù R., Musa C., Locci, A. M. Cao G. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 478. – P. 572 – 578.

75. Peshev P., Bliznakov G. On the borothermic preparation of titanium, zirconium and hafnium diborides / P. Peshev, G. Bliznakov // *Journal of the Less Common Metals*. – 1968. – Vol. 14, Iss. 1. – P. 23 – 32.

76. Guo S.Q. Densification of ZrB₂-based composites and their mechanical and physical properties: a review / S.Q. Guo // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2009. – Vol. 29, Iss. 6. – P. 995 – 1011.

77. Asl M. S., Kakroudi M. G., Rezvani M., Golestani-Fard F. Significance of hot pressing parameters on the microstructure and densification behavior of zirconium diboride / M. S. Asl, M. G. Kakroudi, M. Rezvani, F. Golestani-Fard // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2015. – Vol. 50. – P. 140 – 145.

78. Nayebi B., Asl M. S., Kakroudi M. G., Farahbakhsh I., Shokouhimehr M. Interfacial phenomena and formation of nano-particles in porous ZrB₂-40 vol% B₄C UHTC / B. Nayebi, M. S. Asl, M. G. Kakroudi, I. Farahbakhsh, M. Shokouhimehr // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42, Iss. 15. – P. 17009 – 17015.

79. Ran S., Van Der Biest O., Vleugels J. ZrB₂ powders synthesis by borothermal reduction / S. Ran, O. Van Der Biest, J. Vleugels // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2010. – Vol. 93, Iss. 6. – P. 1586 – 1590.

80. Asl M. S., Nayebi B., Ahmadi Z., Pirmohammadi P., Kakroudi M. G. Fractographical characterization of hot pressed and pressureless sintered SiAlON-doped ZrB₂-SiC composites / M. S. Asl, B. Nayebi, Z. Ahmadi, P. Pirmohammadi, M. G. Kakroudi // *Materials Characterization*. – 2015. – Vol. 102. – P. 137 – 145.

81. Qiang Q., Jiecai H., Wenbo H., Xinghong Z., Changqing H. In situ synthesis mechanism and characterization of ZrB₂-ZrC-SiC ultra high-temperature ceramics / Q. Qiang, H. Jiecai, H. Wenbo, Z. Xinghong, H. Changqing // *Materials Chemistry and Physics*. – 2008. – Vol. 110. – P. 216 – 221.

82. Wu W., Zhang G., Kan Y., Wang P. Combustion synthesis of ZrB_2 -SiC composite powders ignited in air / W. Wu, G. Zhang, Y. Kan, P. Wang // *Materials Letters*. – 2009. – Vol. 63. – P. 1422 – 1424.
83. Thomson R. Production, Fabrication, and Uses of Borides / R. Thomson // *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides*. – 1990. – P. 113 – 120.
84. Lundstro T. Transition Metal Borides / T. Lundstro // *Boron and Refractory Borides*. – 1977. – P. 351 – 376.
85. Mroz C. Processing and Properties of Microcomposite TiZrC and TiZrB₂ Materials / C. Mroz // *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. – 1993. – Vol. 14, Iss. 9–10. – P. 725 – 735.
86. Akgün B., Çamurlu H. E., Topkaya Y., Sevinç N. Mechanochemical and volume combustion synthesis of ZrB_2 / B. Akgün, H. E. Çamurlu, Y. Topkaya, N. Sevinç // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2011. – Vol. 29. P. 601 – 607.
87. Рэмсден Э.Н. Начала современной химии / Э.Н. Рэмсден // Пер. с англ. - Л.: Химия, 1989. – 784 с.
88. Kasraee K., Tayebifard S. A., Roghani H., Asl M. S. Preparation of B_4C -SiC-HfB₂ nanocomposite by mechanically activated combustion synthesis / K. Kasraee, S. A. Tayebifard, H. Roghani, M. S. Asl // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46. – P. 12288 – 12295.
89. Xie Y., Sanders Jr. T. H., Speyer R. F. Solution-Based Synthesis of Submicrometer ZrB_2 and ZrB_2 -TaB₂ / Y. Xie, T. H. Sanders Jr., R. F. Speyer // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2008. – Vol. 91, Iss. 5. – P. 1469 – 1474.
90. Ji H., Yang M., Li M., Ji G., Fan H., Sun X. Low-temperature synthesis of ZrB_2 nano-powders using a sorbitol modified sol-gel processing route / H. Ji, M. Yang, M. Li, G. Ji, H. Fan, X. Sun. // *Advanced Powder Technology*. – 2014. – Vol. 25. – P. 910 – 915.
91. Zhang Y., Zhang Y., Li R., Yin S., Sato T., Li J. Synthesis of ZrB_2 -SiC composite powders by sol-gel method using acetic acid as chemical modifier / Y. Zhang, Y. Zhang, R. Li, S. Yin, T. Sato, J. Li // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2015. – Vol. 46. – P. 200 – 204.
92. Tao X., Zhou S., Xiang Z., Ma J., Hou R., Zhu Y., Wei X. Fabrication of continuous ZrB_2 nanofibers derived from boron-containing polymeric precursors / X. Tao, S.

Zhou, Z. Xiang, J. Ma, R. Hou, Y. Zhu, X. Wei // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 697. – P. 318–325.

93. Chen S., Gou Y., Wang H., Jian K., Wang J. Preparation and characterization of high-temperature resistant ZrC–ZrB₂ nanocomposite ceramics derived from single-source precursor / S. Chen, Y. Gou, H. Wang, K. Jian, J. Wang // Materials and Design. – 2017. – Vol. 117. – P. 257–264.

94. Yu Z., Lv X., Lai S., Yang L., Lei W., Luan X., Riedel R. ZrC–ZrB₂–SiC ceramic nanocomposites derived from a novel single-source precursor with high ceramic yield / Z. Yu, X. Lv, S. Lai, L. Yang, W. Lei, X. Luan, R. Riedel // Journal of Advanced Ceramics. – 2019. – Vol. 8, Iss. 1. – P. 112–120.

95. Zhou C., Wang P., Wei C., Han W., Zhang X., Xu B. ZrB₂ grains synthesized on graphite by chemical vapor deposition / C. Zhou, P. Wang, C. Wei, W. Han, X. Zhang, B. Xu // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 698. – P. 27–32.

96. Chen L., Gu Y., Shi L., Yang Z., Ma J., Qian Y. Synthesis and oxidation of nanocrystalline HfB₂ / L. Chen, Y. Gu, L. Shi, Z. Yang, J. Ma, Y. Qian // Journal of Alloys and Compounds. – 2004. – Vol. 368. – P. 353–356.

97. Zoli L., Costa A.L., Sciti D. Synthesis of nanosized zirconium diboride powder via oxide-borohydride solid-state reaction / L. Zoli, A.L. Costa, D. Sciti // Scripta Materialia. – 2015. – Vol. 109. – P. 100–103.

98. Stelmakh L. S. and Stolid A. M. Macrorheological Theory of High-Temperature Deformation of Powder Materials under SHS Compaction / L. S. Stelmakh and A. M. Stolid // Journal of the European Ceramic Society. – 1997. – Vol. 17. – P. 453–456.

99. Merzhanov A.G., Shkiro V.M., Borovinskaya I.P. A Method for Synthesis of Refractory Inorganic Compounds, USSR Inventor's Certificate 255 221, 1967; Fr. Patent 2088668, 1972; US Patent 3 726 643, 1973; UK Patent 1 321 084, 1984; Jpn. Patent 1 098 839, 1982.

100. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.В. Курбаткина, Ю.М. Максимов, В.И. Юхвид. – М.: Изд. дом «МИСиС», 2011. – 377 с.

101. Shteinberg A.S., Tavadze G. Production of Advanced Materials by Methods of

Self-Propagating High-Temperature Synthesis / A.S. Shteinberg, G. Tavadze // Springer Briefs in Materials. – 2013.

102. Kiryukhantsev-Korneeva Ph.V., J. Pierson, K. A. Kuptsov, D. V. Shtansky. Hard Cr-Al-Si-B-(N) coatings deposited by reactive and non-reactive reactive sputtering of CrAlSiB target / Ph.V. Kiryukhantsev-Korneeva, J. Pierson, K.A. Kuptsov, D.V. Shtansky // Applied Surface Science. – 2014. – Vol. 314. – P. 104 – 111.

103. Kudryashov A.E., Levashov E.A., Aksenov L.B., Petrov V.M. Use of electric spark alloying technology and promising nanostructured electrode materials for improving the life of punching equipment / A.E. Kudryashov, E.A. Levashov, L.B. Aksenov, V.M. Petrov // Metallurgist. – 2010. – Vol. 54. – № 7 – 8. – P. 514 – 522.

104. German R. M. Sintering: from Empirical Observations to Scientific Principles / R. M. German // Materials Engineering. – 2014. – P. 305 – 354.

105. Torralba J.M. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering / J.M. Torralba // Comprehensive Materials Processing. – 2014. – Vol. 3. – P. 281 – 294.

106. Guo S. Densification of ZrB₂-based composites and their mechanical and physical properties: A review / S. Guo // Journal of the European Ceramic Society. – 2009. – Vol. 29. – P. 995 – 1011.

107. Sha J.J., Wei Z.Q., Li J., Zhang Z.F., Yang X.L., Zhang Y.C., Dai J.X. Mechanical properties and toughening mechanism of WC-doped ZrB₂-ZrSi₂ ceramic composites by hot pressing / J.J. Sha, Z.Q. Wei, J. Li, Z.F. Zhang, X.L. Yang, Y.C. Zhang, J.X. Dai // Materials and Design. – 2014. – Vol. 62. – P. 199 – 204.

108. Sokolov P. S., Arakcheev A. V., Mikhal'chik I. L., Plyasunkova L. A., Georgiu I. F., Frolova T. S., Mironov R. A., Lanin A. V., Zabezhailov A. O., Kelina I. Yu., Rusin M. Yu. Ultra-high-temperature ceramics based on HfB₂ – 30% SiC: production and basic properties / P. S. Sokolov, A. V. Arakcheev, I. L. Mikhal'chik, L. A. Plyasunkova, I. F. Georgiu, T. S. Frolova, R. A. Mironov, A. V. Lanin, A. O. Zabezhailov, I. Yu. Kelina, M. Yu. Rusin // Refractories and Industrial Ceramics. – 2017. – Vol. 58, № 3. – P. 304 – 311.

109. Paul T. R., Mondal M.K., Mallik M. Dry sliding wear response of ZrB₂-20vol.% MoSi₂ composite / T. R. Paul, M.K. Mondal, M. Mallik // Materials Today: Proceedings. – 2018. – Vol. 5. – P. 7174 – 7183.

110. Yuan Y., Liu J., Zhang G. Effect of HfC and SiC on microstructure and

mechanical properties of HfB₂-based ceramics / Y. Yuan, J. Liu, G. Zhang // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42. – P. 7861 – 7867.

111. Анненков Ю. М., Акарачкин С. А., Ивашутенко А. С. Физическая модель искрового плазменного спекания керамики / Ю. М. Анненков, С. А. Акарачкин, А. С. Ивашутенко // *Бутлеровские сообщения*. – 2012. – Т. 31 (9). – С. 130 – 137.

112. Zapata-Solvas E., Jayaseelan D.D., Lin H.T., Brown P., Lee W.E. Mechanical properties of ZrB₂- and HfB₂-based ultra-high temperature ceramics fabricated by spark plasma sintering / E. Zapata-Solvas, D.D. Jayaseelan, H.T. Lin, P. Brown, W.E. Lee // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2013. – Vol. 33. – P. 1373 – 1386.

113. Ghadami S., Taheri-Nassaj E., Baharvandi H.R. Novel HfB₂-SiC-MoSi₂ composites by reactive spark plasma sintering / S. Ghadami, E. Taheri-Nassaj, H.R. Baharvandi // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 809. – P. 151705.

114. Zamora V., Guiberteau F., Ortiz A. L. Effect of high-energy ball-milling on the spark plasma sinterability of ZrB₂ with transition metal disilicides / V. Zamora, F. Guiberteau, A. L. Ortiz // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2020. – Vol. 40. – P. 5020 – 5028.

115. Emami S.M., Salahi E., Zakeri M., Tayebifard S.A. Effect of composition on spark plasma sintering of ZrB₂-SiC-ZrC nanocomposite synthesized by MASPSyn / S.M. Emami, E. Salahi, M. Zakeri, S.A. Tayebifard // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43. – P. 111 – 115.

116. Wu W., Zhang G., Kan Y., Wang P., Vanmeensel K., Vleugels J., Van der Biest O. Synthesis and microstructural features of ZrB₂-SiC-based composites by reactive spark plasma sintering and reactive hot pressing / W. Wu, G. Zhang, Y. Kan, P. Wang, K. Vanmeensel, J. Vleugels, O. Van der Biest // *Scripta Materialia*. – 2007. – Vol. 57. – P. 317 – 320.

117. Mousavi S.M., Zakeri M., Kermani M., Rahimipour M.R., Tayebifard S.A. A comparative study on the synthesis of oxide-free ZrB₂-xZrC composites / S.M. Mousavi, M. Zakeri, M. Kermani, M.R. Rahimipour, S.A. Tayebifard // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45. – P. 3760 – 3766.

118. Wu H., Zhang T., Li Y. Fabrication of biomorphic ZrC/C ceramics by sol-gel and carbothermal reduction processing / H. Wu, T. Zhang, Y. Li // *Ceramics International*. – 2015. – Vol. 41, Iss. 10, Part A. – P. 13034 – 13041.

119. Rambo C.R., Cao J., Rusina O., Sieber H. Manufacturing of biomorphic (Si, Ti, Zr)-carbide ceramics by sol-gel processing / C.R. Rambo, J. Cao, O. Rusina, H. Sieber //

Carbon. – 2005. – Vol. 43. – P. 1174 – 1183.

120. Yang X., Su Z., Huang Q., Chang X., Fang C., Chen L., Zeng G. Effects of oxidizing species on ablation behavior of C/C-ZrB₂-ZrC-SiC composites prepared by precursor infiltration and pyrolysis / X. Yang, Z. Su, Q. Huang, X. Chang, C. Fang, L. Chen, G. Zeng // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42, Iss. 16. – P. 19195 – 19205.

121. Wu X., Su Z., Huang Q., Tong K., Xie X., Zeng C. Effect of ZrC particle distribution on the ablation resistance of C/C-SiC-ZrC composites fabricated using precursor infiltration pyrolysis / X. Wu, Z. Su, Q. Huang, K. Tong, X. Xie, C. Zeng // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46, Iss. 10, Part B. – P. 16062 – 16067.

122. He Q., Li H., Wang C., Zhou H., Lu J. Microstructure and ablation property of C/C-ZrC-SiC composites fabricated by chemical liquid-vapor deposition combined with precursor infiltration and pyrolysis / Q. He, H. Li, C. Wang, H. Zhou, J. Lu // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45. – P. 3767 – 3781.

123. Zhang J., Fu Q., Wang L. Preparation, ablation behavior and thermal retardant ability of C/C-HfB₂-SiC composites / J. Zhang, Q. Fu, L. Wang // *Materials and Design*. – 2017. – Vol. 132. – P. 552 – 558.

124. Xu Y., Yan X. Chemical Vapour Deposition. An Integrated Engineering Design for Advanced Materials / Y. Xu, X. Yan // Springer-Verlag London Limited. – 2010. – 342 pp.

125. Chen L., Yin X., Fan X., Chen M., Ma X., Cheng L., Zhang L. Mechanical and electromagnetic shielding properties of carbon fiber reinforced silicon carbide matrix composites / L. Chen, X. Yin, X. Fan, M. Chen, X. Ma, L. Cheng, L. Zhang // *Carbon*. – 2015. – Vol. 95. – P. 10 – 19.

126. He Q., Li H., Wang C., Chen S., Lu J. Densification behavior and ablation property of C/C-ZrC composites prepared by chemical liquid vapor deposition process at temperatures from 800 to 1100 °C / Q. He, H. Li, C. Wang, S. Chen, J. Lu // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44. – P. 7991 – 8004.

127. Krenkel W., Heidenreich B., Renz R. C/C-SiC Composites for Advanced Friction Systems / W. Krenkel, B. Heidenreich, R. Renz // *Advanced Engineering Materials*. – 2002. – Vol. 4, Iss. 7. – P. 427 – 436.

128. Abu El-Hija H., Krenkel W., Hugel S. Development of C/C-SiC Brake Pads for High-Performance Elevators / H. Abu El-Hija W. Krenkel, S. Hugel // *International Journal of*

Applied Ceramic Technology. – 2005. – Vol. 2, Iss. 2. – P. 105 – 113.

129. Li Z., Xiao P., Xiong X., Huang B. Manufacture and properties of carbon fibre-reinforced C/SiC dual matrix composites / Z. Li, P. Xiao, X. Xiong, B. Huang // Carbon. – 2010. – Vol. 25, Iss. 3. – P. 225 – 231.

130. Беленков Е.А., Тюменцев В.А., Подкопаев С.А., Швейкин Г.П., Ягафаров Ш.Ш. Кристалло- и фазообразование в системах C-Si и C-Si-Me / Е.А. Беленков, В.А. Тюменцев, С.А. Подкопаев, Г.П. Швейкин, Ш.Ш. Ягафаров // Челябинский физико-математический журнал. – 1998. – Т. 6. – С. 120 – 131.

131. Li Z., Xiao P., Xiong X., Huang B. Preparation and tribological properties of C fibre reinforced C/SiC dual matrix composites fabrication by liquid silicon infiltration / Z. Li, P. Xiao, X. Xiong, B. Huang // Solid State Sciences. – 2013. – Vol. 16. – P. 6 – 12.

132. Tong Y., Bai S., Liang X., Qin Q. H., Zhai J. Reactivemelt infiltration fabrication of C/C-SiC composite: Wetting and infiltration / Y. Tong, S. Bai, X. Liang, Q. H. Qin, J. Zhai // Ceramics International. – 2016. – Vol. 42. – P. 17174 – 17178.

133. Guo W., Ye Y., Bai S., Zhu L., Li S. Preparation and formation mechanism of C/C-SiC composites using polymer-Si slurry reactive melt infiltration / W. Guo, Y. Ye, S. Bai, L. Zhu, S. Li // Ceramics International. – 2020. – Vol. 46, Iss. 5. – P. 5586 – 5593.

134. Liu L., Zhang L., Feng W., Li J., Bai Y., Tao D., Su X., Cao Y., Bao T., Zheng J. Microstructure and properties of C/C-SiC composites prepared by reactive melt infiltration at low temperature in vacuum / L. Liu, L. Zhang, W. Feng, J. Li, Y. Bai, D. Tao, X. Su, Y. Cao, T. Bao, J. Zheng // Ceramics International. – 2020. – Vol. 46, Iss. 6. – P. 8469 – 8472.

135. Wan F., Pizada T. J., Liu R., Wang Y., Qi G., Zhang C., Marrow T. J. Structure and flexural properties of 3D needled carbon fiber reinforced carbon and silicon carbide (C/C-SiC) composites fabricated by gaseous and liquid silicon infiltration / F. Wan, T. J. Pizada, R. Liu, Y. Wang, G. Qi, C. Zhang, T. J. Marrow // Ceramics International. – 2019. – Vol. 45, Iss. 14. – P. 17978 – 17986.

136. Patel M., Saurabh K., Prasad V.V., Subrahmanyam J. High temperature C/C-SiC composite by liquid silicon infiltration: a literature review / M. Patel, K. Saurabh, V.V. Prasad, J. Subrahmanyam // Bulletin of Materials Science. – 2012. – Vol. 35. – P. 63 – 73.

137. Tong Y., Bai S., Zhang H., Chen K. C/C-SiC composite prepared by Si-10Zr alloyed melt infiltration / Y. Tong, S. Bai, H. Zhang, K. Chen // Ceramics International. – 2012.

– Vol. 38. P. 3301 – 3307.

138. Wang Y., Zhu X., Zhang L., Cheng L. C/C–SiC–ZrC composites fabricated by reactive melt infiltration with Si_{0.87}Zr_{0.13} alloy / Y. Wang, X. Zhu, L. Zhang, L. Cheng // *Ceramics International*. – 2012. – Vol. 38. P. 4337 – 4343.

139. Luo L., Wang Y., Liu L., Zhao X., Lu Y., Wang G. Carbon fiber reinforced silicon carbide composite-based sharp leading edges in high enthalpy plasma flows / L. Luo, Y. Wang, L. Liu, X. Zhao, Y. Lu, G. Wang // *Composites Part B*. – 2018. – Vol. 135. – P. 35 – 42.

140. Chen S., Li G., Hu H., Li Y., Mei M. Microstructure and properties of ablative C/ZrC–SiC composites prepared by reactive melt infiltration of zirconium and vapour silicon infiltration / S. Chen, G. Li, H. Hu, Y. Li, M. Mei // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43. – P. 3439 – 3442.

141. Jiang J., Wang S., Li W., Chen Z. Fabrication of Cf/ZrC–SiC composites using Zr–8.8Si alloy by melt infiltration / J. Jiang, S. Wang, W. Li, Z. Chen // *Ceramics International*. – 2015. – Vol. 41. – P. 8488 – 8493.

142. Xie J., Lin K., Li H., Fu Q., Guo L. Ablation behavior and mechanism of C/C–ZrC–SiC composites under an oxyacetylene torch at 3000 °C / J. Xie, K. Lin, H. Li, Q. Fu, L. Guo // *Ceramics International*. – 2013. – Vol. 39. – P. 4171 – 4178.

143. Yang X., Su Z., Huang Q., Fang X., Chai L. Microstructure and Mechanical Properties of C/C–ZrC–SiC Composites Fabricated by Reactive Melt Infiltration with Zr, Si Mixed Powders / X. Yang, Z. Su, Q. Huang, X. Fang, L. Chai // *Journal of Materials Science and Technology*. – 2013. – Vol. 29, Iss. 8. – P. 702 – 710.

144. Dong Z.J., Liu S.X., Li X.K., Westwood A., Yuan G.M., Cui Z.W., Cong Y. Influence of infiltration temperature on the microstructure and oxidation behavior of SiC–ZrC ceramic coating on C/C composites prepared by reactive melt infiltration / Z.J. Dong, S.X. Liu, X.K. Li, A. Westwood, G.M. Yuan, Z.W. Cui, Y. Cong // *Ceramics International*. – 2015. – Vol. 41. – P. 797 – 811.

145. Yen Y., Zhang H., Tong Y., Bai S. HfC-based coating prepared by reactive melt infiltration on C/C composite substrate / Y. Yen, H. Zhang, Y. Tong, S. Bai // *Ceramics International*. – 2013. – Vol. 39. – P. 5477 – 5483.

146. Luo L., Wang Y., Duan L., Liu L., Wang G. Ablation behavior of C/SiC–HfC composites in the plasma wind tunnel / L. Luo, Y. Wang, L. Duan, L. Liu, G. Wang // *Journal of*

the European Ceramic Society. – 2016. – Vol. 36. – P. 3801 – 3807.

147. Chen Y., Sun W., Xiong X., Chang Y., Xu Y., Peng Z., Tian T., Zeng Y. Microstructure, thermophysical properties, and ablation resistance of C/HfC-ZrC-SiC composites / Y. Chen, W. Sun, X. Xiong, Y. Chang, Y. Xu, Z. Peng, T. Tian, Y. Zeng // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45. – P. 4685 – 4691.

148. Rogachev A.S., Mukasyan A.S. *Combustion for Materials Synthesis* / A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan. – New York: Taylor and Francis, 2015. – 424 pp.

149. Рогачев А.С., Шкиро В.М., Чаусская И.Д., Швецов М.В. Безгазовое горение в системе титан-углерод-никель / А.С. Рогачев, В.М. Шкиро, И.Д. Чаусская, М.В. Швецов // *Физика горения и взрыва*. – 1988. – Т. 24. – № 6. – С. 86 – 93.

150. Рогачев А.С., Мукасыян А.С., Мержанов А.Г. Структурные превращения при безгазовом горении систем титан-углерод и титан-бор / А.С. Рогачев, А.С. Мукасыян, А.Г. Мержанов // *ДАН СССР*. – 1987. – Т. 297. – № 6. – С. 1425 – 1428

151. Швидковский Е. Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов / Е. Г. Швидковский. – М.: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1955. – 206 с.

152. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Т. 3, Кн. 2 / Ред . Н.П. Лякишева. – М:Машиностроение, 2000. – 448 с.

153. Bertolino N., Anselmi-Tamburini U., Maglia F., Spinolo G., Munir Z. A. Combustion synthesis of Zr–Si intermetallic compounds / N. Bertolino, U. Anselmi-Tamburini, F. Maglia, G. Spinolo, Z.A. Munir // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1999. – Vol. 288, Iss. 1-2. – P. 238–248.

154. Stevens R. *Zirconia and zirconia ceramics*. Twickenham: Magnesium Elektron, 1986.

155. Mihai L.L., Parlatescu I., Gheorghe C., Andreescu C., Bechir A., Pacurar M., Cumpata C.N. In vitro study of the effectiveness to fractures of the aesthetic fixed restorations achieved from zirconium and alumina / L.L. Mihai, I. Parlatescu, C. Gheorghe, C. Andreescu, A. Bechir, M. Pacurar, C.N. Cumpata // *Revista De Chimie*. – 2014. – Vol. 65, No. 6. – P. 725—729.

156. Evans A.G., Cannon R.M. Toughening of brittle solids by martensitic transformations / A.G. Evans, R.M. Cannon // *Acta Metallurgica*. – 1986.– Vol. 34, Iss. 5.– P.

761—800.

157. Vorotilo S., Potanin A.Yu., Pogozev Yu.S., Levashov E.A., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramics $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2\text{-MoB}$ / S. Vorotilo, A. Yu. Potanin, Yu.S. Pogozev, E.A. Levashov, N.A. Kochetov, D.Yu. Kovalev // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45. – P. 96–107.

158. Gao J., Li C., Guo C., Du Z. Thermodynamic re-assessment of the Hf-Si binary system / J. Gao, C. Li, C. Guo, Z. Du // *IOP Conference Series: Journal of Physics: Conference Series*. – 2018. – Vol. 1074. – P. 012074.

159. Ren J., Zhang Y., Fu Y., Zhang P., Tian S., Zhang L. Effects of the second phase on the microstructure and ablation resistance of HfC coating on C/C composites / J. Ren, Y. Zhang, Y. Fu, P. Zhang, S. Tian, L. Zhang // *Surface and Coating Technology*. – 2018. – Vol. 344. – P. 250–258.

160. Xiong X., Wang Y., Li G., Chen Z., Sun W., Wang Z. HfC/ZrC ablation protective coating for carbon/carbon composites / X. Xiong, Y. Wang, G. Li, Z. Chen, W. Sun, Z. Wang // *Corrosion Science*. – 2013. – Vol. 77. – P. 25 – 30.

161. Zhuiykov S. An investigation of conductivity, microstructure and stability of $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ electrolyte compositions for high-temperature oxygen measurement / S. Zhuiykov // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2000. – Vol. 20. – P. 967 – 976.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
Общество с ограниченной ответственностью
«НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «МЕТАЛЛ»

УТВЕРЖДАЮ
Проректор НИТУ «МИСиС»
по науке и инновациям

_____ М.Р. Филонов
«_____» _____ 2021 г.



УТВЕРЖДАЮ
Заместитель генерального директора
ООО «НПО «МЕТАЛЛ»

_____ А.Е. Кудряшов
«_____» _____ 2021 г.



ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ

на процесс изготовления гетерофазных порошков на основе боридов и
силицидов гафния, циркония и молибдена методом СВС

ТИ 49-11301236-2021

Инов. № подл. | Подп. и дата | Взам. инв. № | Инв. № дубл. | Подп. и дата

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Экз. МИСиС

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
(НИТУ «МИСиС»)
Акционерное общество «Композит»
(АО «Композит»)

ОКПД 2 24.45.30.390

ОКС 77.160

УТВЕРЖДАЮ
Первый заместитель генерального
директора АО «Композит»


А.Н. Тимофеев
«» 2020 г.

УТВЕРЖДАЮ
Проректор НИТУ «МИСиС»
по науке и инновациям


М.Р. Филонов
«10» июля 2020 г.


**МАССА ПОРОШКОВАЯ ГЕТЕРОФАЗНАЯ
ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ МАТРИЦЫ
СТРУКТУРНО-ИНТЕГРИРОВАННОГО
КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА**

Технические условия

ТУ 24.45.30-001-02066500-2020

Введены впервые

Дата введения в действие – 2020 – 07 – 10
Дата окончания срока действия – 2030 – 07 – 10

г. Москва
2020

| | |
|---------------|---------------|
| Инов. № подл. | Подл. и дата |
| Взам. инв. № | Инов. № дубл. |
| Инов. № подл. | Подл. и дата |

ПРИЛОЖЕНИЕ В



СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ «МИСиС», утвержденного ректором «15» декабря 2015 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау):

Состав и способ получения гетерофазного порошкового полуфабриката на основе боридов и силицидов гафния и молибдена для осаждения высокотемпературных защитных покрытий

Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»*

Авторы: Левашов Евгений Александрович,
Погожев Юрий Сергеевич,
Кудряшов Александр Евгеньевич,
Потанин Артем Юрьевич,
Лемешева Маргарита Владимировна,
Вершинников Владимир Иванович

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС»
№ 06-164-2018 ОИС от “7” сентября 2018 г



Проректор по науке и инновациям

 /А.Р. Филонов/

ПРИЛОЖЕНИЕ Г



СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ «МИСиС», утвержденного ректором «15» декабря 2015 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау):

Состав и способ получения керамики на боридной, карбидной и силицидной основе, стойкой к динамическому воздействию высокотемпературного газового потока

Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»*

Авторы: Левашов Евгений Александрович, Погожев Юрий Сергеевич, Курбаткина Виктория Владимировна, Потанин Артем Юрьевич, Пацера Евгений Иванович, Новиков Александр Валентинович, Воробыло Степан, Лемешева Маргарита Владимировна

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС»
№ 09-164-2019 ОИС от “09” октября 2019 г



Проректор по науке и инновациям


/М.Р.Филонов/