

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)»

На правах рукописи



Вихман Сергей Валерьевич

СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ КАК ОСНОВА НОВЫХ
КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ
ЭКСПЛУАТАЦИИ

2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант
доктор технических наук,
профессор Орданьян Сукяс Семенович

Санкт-Петербург – 2024

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Аналитический обзор.....	14
1.1 Политермические разрезы, $\text{SiC}(\text{B}_4\text{C})\text{--Me}^d\text{B}_2$	14
1.2 Системы SiC – тугоплавкие силициды.....	18
1.3 Ультравысокотемпературные материалы на основе бескислородных композиционных материалов.....	28
1.4 Состав, свойства, технология ультравысокотемпературных керамических материалов.....	31
1.5 Технологические приемы интенсификации уплотнения УВТКМ.....	36
1.6 Современные подходы к разработке УВТКМ.....	39
1.7 Принципы создания и технология высокотемпературной и ультравысокотемпературной композиционной керамики на основе диборидов.....	47
Глава 2. Характеристика исходных материалов и методики исследования.....	56
2.1 Характеристика исходных материалов.....	56
2.2 Методы исследования и обработка экспериментальных данных.....	56
2.2.1 Подготовка материалов.....	56
2.2.2 Определение размеров частиц исходных и измельченных порошков.....	60
2.2.3 Определение плотности и пористости материалов.....	60
2.2.4 Рентгенофазовый анализ.....	61
2.2.5 Определение линейной усадки.....	62
2.2.6 Определение зависимости линейной усадки от температуры.....	63
2.2.7 Экспресс-метод определения температуры плавления.....	63
2.2.8 Дифференциально-термический анализ.....	64
2.2.9 Микроскопические исследования, локальный химический микроанализ.....	64
2.2.10 Металлографический анализ.....	65
2.2.11 Определение предела прочности при поперечном изгибе.....	65
2.2.12 Определение предела прочности при поперечном изгибе при высоких температурах.....	66
2.2.13 Определение теплопроводности.....	66
2.2.14 Определение зависимости удельного объёмного электрического сопротивления и удельной электропроводности от температуры.....	67
2.2.15 Определение модуля нормальной упругости.....	68
2.2.16 Определение твердости по Виккерсу.....	68
2.2.17 Измерение коэффициента линейного теплового расширения.....	69

2.2.18	Определение коэффициента трещиностойкости или критического коэффициента интенсивности напряжений K_{1C}	69
2.2.19	Исследование окисляемости материалов.....	70
2.20	Моделирование поверхности ликвидуса трёхкомпонентных систем.....	70
Глава 3. Двойные системы на основе бескислородных соединений.....		72
3.1	Квазибинарные системы на основе карбида кремния и боридов металлов.....	73
3.1.1	Система SiC–HfB ₂	73
3.1.2	Система SiC–W ₂ B ₅	75
3.1.3	Система SiC–LaB ₆	78
3.1.4	Система SiC–YB ₆	81
3.1.5	Системы SiC–CeB ₆ и SiC–GdB ₆	83
3.2	Квазибинарные системы на основе карбида кремния и силицидов металлов.....	86
3.2.1	Система SiC–MoSi ₂	87
3.2.2	Система SiC–WSi ₂	89
3.2.3	Система SiC–Me ^V Si ₂	92
3.3	Взаимодействие в системе LaB ₆ –W ₂ B ₅	96
3.4	Квазибинарные системы на основе силицида вольфрама и диборидов металлов.....	100
3.4.1	Системы WSi ₂ –Zr(Hf)B ₂	100
3.4.2	Системы WSi ₂ –Me ^V B ₂	103
3.5	Квазибинарные системы на основе силицида молибдена и диборидов металлов.....	108
3.5.1	Системы MoSi ₂ –TiB ₂ , MoSi ₂ –ZrB ₂ , MoSi ₂ –HfB ₂	108
3.5.2	Системы MoSi ₂ –NbB ₂ , MoSi ₂ –TaB ₂	112
3.6	Квазибинарные системы на основе силицида вольфрама и карбидов металлов.....	117
3.7	Квазибинарные системы W ₂ B ₅ –Me ^{IV-V} C.....	122
Выводы по главе 3.....		129
Глава 4. Тройные системы на основе бескислородных соединений.....		130
4.1	Система SiC–B ₄ C–LaB ₆	130
4.2	Система SiC–B ₄ C–GdB ₆	135
4.3	Система SiC–W ₂ B ₅ –LaB ₆	141
4.4	Система SiC–B ₄ C–CrB ₂	145
4.5	Система SiC–B ₄ C–W ₂ B ₅	150
4.6	Системы SiC–W ₂ B ₅ –ZrB ₂ и SiC–W ₂ B ₅ –HfB ₂	156
4.6.1	Строение системы W ₂ B ₅ –ZrB ₂	157
4.6.2	Строение системы W ₂ B ₅ –HfB ₂	158

4.7 Системы SiC–MoSi ₂ –ZrB ₂ и SiC–MoSi ₂ –HfB ₂	172
Выводы по главе 4.....	180
5 Создание жаропрочных и жаростойких композиционных керамических материалов на основе системы SiC–MoSi ₂ с добавками сложных оксидов	183
5.1 Синтез сложных оксидных добавок Y(La,Nd,Gd) ₂ O ₃ (MgO)–Al ₂ O ₃	184
5.1.1 Моделирование поверхности ликвидуса трёхкомпонентных систем.....	184
5.1.2 Оценка термодинамической и термомеханической совместимости компонентов.....	188
5.1.3 Синтез алюминатов редкоземельных элементов из оксидов.....	192
5.1.4 Синтез двойных оксидных эвтектик редкоземельных элементов.....	197
5.1.5 Синтез шпинели MgAl ₂ O ₄	206
5.1.6 Синтез оксидных компонентов растворными методами.....	207
5.2 Получение керамики на основе системы SiC–MoSi ₂ с добавками сложных оксидов.....	208
5.2.1 Получение керамических материалов на основе дисилицида молибдена с добавкой иттрий-алюминиевого гранат.....	209
5.2.2 Изучение взаимодействия в системе MoSi ₂ –Y(La,Nd,Gd) ₂ O ₃ (MgO)–Al ₂ O ₃ и получение материалов на ее основе без предварительного синтеза сложных оксидов.....	214
5.2.3 Изучение структуры и свойств материалов в системе SiC–MoSi ₂ с добавками сложных оксидов.....	225
5.2.4 Свойства материалов при повышенных температурах. Окалиностойкость.....	231
Выводы по главе 5.....	241
6 Окалиностойкие композиционные керамические материалы на основе систем SiC–MoSi ₂ –Me ^{IV} B ₂	242
6.1 Композиционные керамические материалы на основе системы SiC–MoSi ₂ –TiB ₂	243
6.2 Материалы на основе систем SiC–MoSi ₂ –ZrB ₂ (HfB ₂).....	248
6.2.1 Получение материалов.....	248
6.2.2 Механические свойства. Структура материалов.....	258
6.2.3 Теплофизические свойства материалов.....	263
6.2.4 Высокотемпературные испытания материалов.....	267
6.2.5 Структура материалов и элементный анализ.....	277
Выводы по главе 6.....	283
Заключение.....	285
Список литературы.....	288
Приложение А.....	326

Введение

Актуальность темы исследования. При создании новых классов высокотемпературных материалов, предназначенных для службы в окислительной среде при температурах 1200–1600 °С необходимо решать задачу по минимизации веса конструкции двигателя в целом и отдельных его элементов (в частности, детали горячего тракта турбинной группы, кромочные и сопловые материалы) и повышению их жаро- и окислительной стойкости, и жаропрочности. Требования к служебным характеристикам материалов обуславливают химическую совместимость компонентов между собой, минимизацию взаимодействия компонентов и среды, совместимость по термомеханическим свойствам, реализацию улучшенных физико-механических характеристик. Таким комплексом служебных свойств обладают многокомпонентные упрочненные волокнистыми структурными элементами композиционные материалы, а также спеченные, высокодисперсные керамические материалы – модели эвтектик грубого конгломерата, в частности двух- и трехкомпонентные, созданные на основе тройных эвтектических систем, в которых каждый компонент вносит свой парциальный вклад в свойства композита.

Актуальной задачей является решение вопроса о подборе компонентов, целенаправленно вовлекаемых в создание планируемого многокомпонентного материала, а также исследование взаимодействия этих компонентов с SiC и (или) MoSi₂ с целью выбора таковых по принципу совместимости в широком интервале температур. Композиционные материалы, включающие термодинамически совместимые с MoSi₂ фазы (в первую очередь – SiC и Me_xO_y где Me – Al, Y, Ln), позволяют реализовать в материале комплекс свойств, недостижимый в мономатериалах. Предлагается оригинальный подход – использование сложных оксидов и их комбинаций, в том числе на основе оксидов редкоземельных элементов, для регулирования, как технологических параметров получения материалов, так и их свойств с целью обеспечения требуемых характеристик для разных условий эксплуатации.

Поиск фундаментальных принципов, позволяющих проектировать материал, обладающий труднодостижимым сочетанием свойств: жаростойкости и жаропрочности, тугоплавкости, высоких физико-механических характеристик, электропроводности, низкой плотности, стойкости к различным излучениям, является научной задачей, решение которой обеспечит интенсификацию стратегически важных разработок новых жаростойких и жаропрочных материалов.

Актуальность выбранной темы исследования подтверждается реализацией следующих научных проектов: под руководством соискателя выполнена проектная часть

государственного задания №10.25.25.2014/К «Создание жаропрочных жаростойких композиционных керамических материалов на основе дисилицидов переходных металлов и сложных оксидов»; в качестве члена научной группы грант РФФ № 198-73-10180 «Высокотемпературные материалы с управляемой структурой на основе эвтектических систем с участием силицидов и боридов переходных металлов и ковалентных соединений кремния», грант РФФИ 18-053-18014 «Структурозависимые свойства гетерогенных систем и твердых растворов на основе сверхвысокотемпературных соединений циркония, гафния, тантала и ниобия».

Степень разработанности темы исследования.

В разработке новых ультравысокотемпературных керамик УВТК (*Ultra-High Temperature Ceramics – UHTCs*) в последние годы наблюдается тенденция к усложнению их фазового и химического состава, созданию многокомпонентных материалов с участием тугоплавких боридов, карбидов, силицидов, нитридов переходных металлов, а также ковалентных соединений (SiC , B_4C , Si_3N_4)

Исследования трех последних десятилетий, направленные на совершенствование структуры, свойств и технологии высокотемпературной керамики на основе двойных (в том числе квазибинарных) систем, показали необходимость перехода от материалов на основе квазибинарных систем (например $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$, $\text{TiB}_2\text{-SiC}$) к керамикам на основе квазитройных систем $\text{ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$, $\text{HfB}_2\text{-HfC-SiC}$, $\text{SiC-MeB}_2\text{-Me'Si}_2$. В боридную матрицу могут быть включены добавки для изменения характеристик окисления/абляции. Известно, что включения SiC повышают термостойкость и жаростойкость металлоподобных ковалентных соединений, при умеренных температурах за счет образования на поверхности таких УВТК слоя силикатного стекла/расплавленного диоксида кремния в результате окисления SiC до SiO_2 .

Проводимые исследования направлены на поиск и расширение способов регулирования структуры и комплекса служебных свойств УВТК на основе боридов, как за счет введения компонентов – носителей свойств углерода, карбидов, силицидов, так и за счет создания специфической структуры с упрочняющими элементами волокнами, усами, неравноосными зёрнами, а также на подбор методов первичной и вторичной консолидации материалов на основе ультрадисперсных (нанодисперсных) порошков перечисленных выше соединений.

Цели и задачи.

Разработка высокотемпературных материалов основывается на подборе компонентов с уникальными свойствами двух-, трёх- и более фазных керамик таким образом, чтобы каждая фаза придавала композиционному материалу особые свойства пропорционально своему объёмному содержанию. В проектировании высокотемпературных материалов

особую важность приобретает условие отсутствия взаимодействия компонентов друг с другом ни в процессе производства керамики, ни в течение всего срока эксплуатации. Это особенно трудновыполнимо в области температур выше 1800 °С. Для решения указанной проблемы необходимо проводить комплекс материаловедческих исследований, направленных на изучение взаимодействия фаз в многокомпонентных материалах.

1. Получить информацию о политермических разрезах в двойных (квазибинарных) системах $\text{SiC-Me}_x\text{B}_y$, SiC-MeSi_2 , $\text{MeB}_2\text{-MeSi}_2$, MeC-MeSi_2 , $\text{W}_2\text{B}_5\text{-Me}^{\text{IV-V}}\text{C}$, $\text{W}_2\text{B}_5\text{-LaB}_6$.

2. На основе модели смешения идеальных растворов провести экспресс-оценку взаимодействия компонентов в квазитройных системах $\text{SiC-B}_4\text{C-LaB}_6$, $\text{SiC-B}_4\text{C-GdB}_6$, $\text{SiC-B}_4\text{C-W}_2\text{B}_5$, $\text{SiC-B}_4\text{C-CrB}_2$, $\text{SiC-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$, $\text{SiC-MoSi}_2\text{-HfB}_2$, $\text{SiC-LaB}_6\text{-W}_2\text{B}_5$, $\text{SiC-W}_2\text{B}_5\text{-ZrB}_2$, $\text{SiC-W}_2\text{B}_5\text{-HfB}_2$, построить поверхности ликвидуса и определить координаты и расчетные температуры эвтектик, используя экспериментальные данные о строении двойных граничных систем.

3. Подобрать оксидные добавки-модификаторы свойств керамики на основе дисилицида молибдена и композиционных материалов в системе карбид кремния – дисилицид молибдена на основе смесей алюминатов редкоземельных элементов и алюмината магния, характеризующихся эвтектическим типом контактного взаимодействия между сложными оксидами при нагревании в температурном интервале 1700–1940 °С. Исследовать взаимодействие предварительно синтезированных алюминатов или формируемых *in-situ* при спекании керамики с дисилицидом молибдена и его смесями с карбидом кремния.

4. Отработать технологические режимы получения высокоплотных керамик на основе дисилицида молибдена и его смесей с карбидом кремния свободным спеканием и горячим прессованием, как в присутствии жидкой фазы (эвтектических расплавов), так и твердофазном спекании (при $T_{\text{спек}} \leq T_{\text{эвт}}$). Исследовать структуру, комплекс физико-механических и теплофизических свойств в интервале температур до 1400 °С и окалинотойкость полученных материалов.

5. Отработать технологические режимы получения высокотемпературных керамик конструкционного назначения на основе тройных систем $\text{SiC-MoSi}_2\text{-TiB}_2$, $\text{SiC-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$, $\text{SiC-MoSi}_2\text{-HfB}_2$ свободным спеканием и горячим прессованием при температурах спекания ниже эвтектической. Исследовать структуру, комплекс физико-механических и теплофизических свойств в интервале температур до 1400 °С. Для разработанных материалов изучить кинетику и состав продуктов окисления, окалинотойкость на воздухе при 1400 °С и экспозиции 120 часов.

Научная новизна.

1. Установлен вид 30 двойных квазибинарных ниже температуры разложения карбида кремния политермических разрезов, определены температуры и координаты эвтектик в двойных системах $\text{SiC-Me}_x\text{B}_y$, SiC-MeSi_2 , $\text{MeB}_2\text{-MeSi}_2$, MeC-MeSi_2 , $\text{W}_2\text{B}_5\text{-LaB}_6$, $\text{W}_2\text{B}_5\text{-Me}^{\text{IV-V}}\text{C}$.

2. Впервые определены минимальные температуры плавления и координаты тройных эвтектик для 9 квазитройных систем $\text{SiC-B}_4\text{C-LaB}_6$, $\text{SiC-B}_4\text{C-GdB}_6$, $\text{SiC-B}_4\text{C-W}_2\text{B}_5$, $\text{SiC-B}_4\text{C-CrB}_2$, $\text{SiC-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$, $\text{SiC-MoSi}_2\text{-HfB}_2$, $\text{SiC-LaB}_6\text{-W}_2\text{B}_5$, $\text{SiC-W}_2\text{B}_5\text{-ZrB}_2$, $\text{SiC-W}_2\text{B}_5\text{-HfB}_2$, на основе которых возможно создание функциональных высокотемпературных материалов конструкционного, износостойкого, термоэмиссионного и электротехнического назначения.

3. Установленные корреляции между температурами плавления индивидуальных компонентов и температурами двойных и тройных эвтектик позволяют адекватно рассчитать параметры эвтектик для неизученных систем-аналогов. Показано, что сдвиг опытных значений координат эвтектик и превышение температуры плавления над расчетной величиной определяется как факторами локальных отклонений от стехиометрического отношения компонентов, так и отсутствием в модели смешения идеальных растворов учета реологического поведения разноплотных компонентов расплава.

4. Дифференциальным термоанализом и натурными испытаниями получен массив данных о термодинамической и термомеханической совместимости алюминатов РЗЭ и их комбинаций с компонентами системы SiC-MoSi_2 при температурах от 1450 до 1900 °С, позволяющий планировать состав и служебные характеристики разрабатываемых материалов с учётом предполагаемого метода компактирования и температурного диапазона эксплуатации керамики.

5. Разработаны подходы к получению алюминатных фаз заданного химического состава синтезом из оксидных порошковых смесей и осажденных смесей гидроксидов на поверхности зерен карбида кремния и дисилицида молибдена при вторичной консолидации (спекании) керамики, позволяющие получать керамику, обладающую высокими параметрами жаростойкости и жаропрочности. Технология включает в себя совместный помол, формование полусухим прессованием и термообработку методом свободного спекания при $T = 1700\text{--}1850$ °С в вакууме, либо горячее прессование для получения керамических материалов с экстремальными характеристиками.

6. На примере материалов в системах $\text{MoSi}_2\text{-SiC-ZrB}_2$ и $\text{MoSi}_2\text{-SiC-HfB}_2$ отработаны режимы вторичной консолидации спеканием без приложения давления, которые позволяют получить плотные материалы с содержанием карбида кремния не более 60 %. Подтверждено,

что для получения плотных материалов с преимущественным содержанием карбида кремния необходимо применять спекание под давлением. В обеих системах отмечена тенденция к улучшению механических свойств и термомеханических характеристик с увеличением объемной доли боридного компонента. В системе $\text{MoSi}_2\text{-SiC-ZrB}_2$ получены материалы с прочностью до 460 МПа и твердостью до 16,0 ГПа, значения КЛТР исследованных материалов лежат в диапазоне $(4,97\text{--}6,87)\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, теплопроводность составляет $(70\text{--}97) \text{ Вт/(м}\cdot\text{K)}$. В системе $\text{MoSi}_2\text{-SiC-HfB}_2$ получены материалы с прочностью до 380 МПа и твердостью до 19,9 ГПа, КЛТР $(3,74\text{--}6,67)\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, теплопроводностью $(80\text{--}140) \text{ Вт/(м}\cdot\text{K)}$. Для отдельных составов установлено увеличение предела прочности при температуре 1200 °С относительно значений при комнатной температуре. Наибольшую прочность показали материалы, содержащие 20 об. % SiC, 10 об. % MoSi_2 и 70 об. % ZrB_2 – 377 МПа и 30 об. % SiC, 20 об. % MoSi_2 , 50 об. % HfB_2 – 450 МПа.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретическое значение имеет расширение базовых знаний о строении диаграмм состояния 30 квазибинарных и 9 квазитройных систем, исследованных в работе, и установление температурных границ сосуществования компонентов в них, что является физико-химическим базисом для выбора состава и технологических параметров создания гетерофазных высокотемпературных керамик на основе карбида кремния и комбинаций металлоподобных боридов, карбидов и силицидов с широким спектром структурных характеристик, а также связанных с ними структурочувствительных свойств. Для технологии спечённых композиционных материалов на основе карбидов и боридов важным является тот факт, что они относятся к эвтектическим системам, это позволит существенно активировать процесс спекания, осуществляя последний в присутствии жидкой фазы, т.е. при $T_{\text{сп}} > T_{\text{эвт}}$, что для рассматриваемых систем может быть реализовано в современных печных устройствах с применением свободного спекания. Учитывая тенденции создания наноструктурированных спечённых материалов, в которых при спекании должны быть нейтрализованы негативные тенденции роста зёрен, полученная экспериментальная информация о многокомпонентных эвтектических системах позволяет не только использовать заметное понижение температуры появления жидкой фазы, но и существенно повысить роль такого фактора, как взаимное экранирование роста частиц в связи с существенным удлинением пути диффузионного переноса вещества по поверхности частиц иной природы.

Практическая значимость результатов работы:

1. Полученные данные свидетельствуют о перспективах создания большой группы жаростойких электропроводных керамик для применения в широком диапазоне температур,

а именно в пределах $T = 800\div 1800$ °С, материалов с высокотемпературной термоэмиссией, износостойких и радиационностойких керамик конструкционного назначения. Это могут быть и объемные материалы, и керамические покрытия.

2. Разработана технология алюминатных добавок, модифицирующих структуру и свойства высокотемпературных керамик из дисилицида молибдена или композитов SiC-MoSi₂, получаемых синтезом из смесей порошков оксидов РЗЭ и оксида алюминия или осаждением гидроксидов из растворов неорганических солей с различным стехиометрическим соотношением компонентов. Предложенные подходы позволяют получать материалы с повышенной окалинотойкостью, за счет формирования на поверхности высоковязких пленок стеклофазы, а на границе с карбидно-силицидной не окисленной поверхностью основного материала формируется слой силикатов РЗЭ вместе со стеклофазой, защищающий материал от окисления. Продемонстрированный комплекс физико-механических свойств материалов и их зависимость от температуры позволяет судить о возможности использования данных материалов в качестве высокотемпературных конструкционных и для производства нагревательных элементов.

3. Полученные в работе результаты по отработке технологии материалов на основе порошковых смесей высокотемпературных диборидов циркония (гафния) с дисилицидом молибдена и карбидом кремния, и определенные для них характеристики высокотемпературной прочности, теплопроводности, коэффициента термического расширения, окалинотойкости позволяют предложить их для изготовления высоконагруженных деталей, применяемых в высокотемпературных узлах аэрокосмических аппаратов.

4. Применение предложенных подходов в сочетании с технологией высокотемпературных керамик на основе боридов, силицидов и карбида кремния позволяет проектировать большой спектр керамических функциональных материалов, обладающих повышенным комплексом физико-механических и теплофизических свойств в том числе при температурах более 1400 °С, отличающихся высокой износостойкостью и окалинотойкостью за счет организации правильно подобранного не изменяющегося при контактом взаимодействии между зёрнами фазового состава, а также предложить их для применения в ядерной энергетике в качестве оболочки ТВЭЛов, поглотителей нейтронов (из-за присутствия В, Zr, Hf, Мо или W).

Разработанная в диссертации технологии защищены патентами Российской Федерации № 2464498, № 2455262, заявкой 2024105372.

Методология и методы исследования.

Моделирование поверхности ликвидуса трёхкомпонентных систем проводили на

основании модели регулярных растворов. Модель регулярных растворов позволяет описать все типы бинарных и тройных систем, включая области с ограниченными и неограниченными твёрдыми растворами. Расчёт вели в программе *DIATRIS* 1.2. Оценку термодинамической совместимости компонентов систем $\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3(\text{Ln}_2\text{O}_3)$ и $\text{MoSi}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3(\text{Ln}_2\text{O}_3)$ проводили с использованием программного комплекса *HSC Chemistry* 5.1. Расчёт проводили с использованием базы данных, содержащей сведения об энтальпии, энтропии и изобарной теплоёмкости компонентов соответствующих систем.

Изучение состава, структуры и свойств материалов осуществляли с помощью современных физико-химических методов анализа. Для исследования морфологии и размера пор и зерен в спеченных материалах применялись методы оптической, растровой электронной (РЭМ) микроскопии с применением пакетов статистической обработки *Thixomet*. Кристаллическое строение полученных материалов определено с помощью методов рентгенофазового анализа (РФА) и микрорентгеноспектрального анализа. Химический состав веществ контролировался методами рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (ЭДС). При изучении комплекса физико-механических, теплофизических, функциональных свойств материалов применяли стандартные методы и современную аппаратуру.

Положения, выносимые на защиту.

1. Данные о строении политермических квазибинарных разрезов $\text{SiC}-\text{HfB}_2$, $\text{SiC}-\text{W}_2\text{B}_5$, $\text{SiC}-\text{LnB}_6$, $\text{W}_2\text{B}_5-\text{LaB}_6$, $\text{SiC}-\text{Me}^{\text{IV-VI}}\text{Si}_2$, $\text{Me}^d\text{B}_2-\text{Mo}(\text{W})\text{Si}_2$, $\text{MeC}-\text{WSi}_2$, $\text{W}_2\text{B}_5-\text{Me}^{\text{IV-V}}\text{C}$, экспериментально определенные температуры эвтектик и концентрации компонентов в них.

2. Экспериментальные результаты определения температур и координат тройных эвтектик для квазитройных систем $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}-\text{LaB}_6$, $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}-\text{GdB}_6$, $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}-\text{W}_2\text{B}_5$, $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}-\text{CrB}_2$, $\text{SiC}-\text{MoSi}_2-\text{ZrB}_2$, $\text{SiC}-\text{MoSi}_2-\text{HfB}_2$, $\text{SiC}-\text{LaB}_6-\text{W}_2\text{B}_5$, $\text{SiC}-\text{W}_2\text{B}_5-\text{ZrB}_2$, $\text{SiC}-\text{W}_2\text{B}_5-\text{HfB}_2$, на основе которых возможно создание функциональных высокотемпературных материалов конструкционного, износостойкого, термоэмиссионного и электротехнического назначения.

3. Установленные корреляции между температурами плавления индивидуальных компонентов и температурами двойных и тройных эвтектик, позволяющие рассчитывать параметры эвтектик для неизученных систем-аналогов.

4. Массив экспериментальных данных о термодинамической и термомеханической совместимости алюминатов РЗЭ и их комбинаций с компонентами системы $\text{SiC}-\text{MoSi}_2$ при температурах от 1450 до 1900 °С, позволяющий планировать состав и служебные характеристики разрабатываемых материалов с учётом предполагаемого метода компактирования и температурного диапазона эксплуатации керамики.

5. Разработанные подходы к получению керамики, обладающей высокими параметрами жаростойкости и жаропрочности, на основе MoSi_2 и композитов SiC-MoSi_2 с добавками алюминатных фаз и их комбинаций заданного химического состава, полученных синтезом из оксидных порошковых смесей и осажденных смесей гидроксидов на поверхности зерен карбида кремния и дисилицида молибдена при вторичной консолидации (спекании) керамики.

6. Оптимизированные технологические приемы получения материалов на основе порошковых смесей высокотемпературных диборидов циркония (гафния) с дисилицидом молибдена и карбидом кремния, с увеличенной стойкостью к окислению, улучшенными физико-механическими характеристиками, мелкозернистой структурой, сохраняющих высокую тугоплавкость, для изготовления высоконагруженных деталей, в перспективных высокотемпературных узлах аэрокосмических аппаратов и устройствах радиационной защиты.

Степень достоверности и апробация результатов.

Достоверность результатов диссертационного исследования основывается на использовании современных методов физико-химического анализа и механических испытаний, проведенных с использованием аттестованного оборудования (Инжиниринговый центр СПбГТИ(ТУ), высокой сходимостью экспериментальных результатов, а также их публикацией в ведущих научно-технических журналах по профилю исследования и обсуждением основных положений работы на российских и международных научных конференциях, среди которых: XIII Всероссийская конференция по проблемам науки и высшей школы «Фундаментальные исследования и инновации в технических университетах», Санкт-Петербург, 2009 г.; II Международная Самсоновская конференция «Материаловедение тугоплавких соединений», Киев, Украина, 2010 г.; Конференция «Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия» ФГУП ВИАМ, Москва, 2014 г.; Международный технологический форум «Инновации. Технологии. Производство» Рыбинск, 2015 г.; Научно-техническая конференция «Современные достижения в области создания перспективных неметаллических композиционных материалов и покрытий для авиационной и космической техники» ФГУП ВИАМ, Москва, 2015 г.; VII Международная научно-инновационная молодежная конференции «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», Тамбов, 2015 г.; IX Всероссийская конференция «Керамика и композиционные материалы» Коми научный центр УрО РАН, Сыктывкар, 2016 г.; Второй междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы», Сочи, 2016 г.; XVII Всероссийская молодежная научная конференция с

элементами научной школы «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», посвященная 110-летию со дня рождения член.-корр. АН СССР Н. А. Торопова, Санкт-Петербург, 2018 г.; XXI Харитоновские тематические научные чтения «Экстремальные состояния вещества. Детонация. Ударные волны», Саров, 2019 г.; XXI Менделеевский Съезд по общей и прикладной химии, Санкт-Петербург, 2019 г.; VI международная конференция «Химия и химическая технология», Ереван, ИОНХ НАН РА, 2019 г.; III Всероссийская конференция с международным участием, посвященная 75-летию Института химии твердого тела и механохимии СО РАН «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам», Новосибирск, ИПЦ НГУ, 2019 г.; XVI International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC–2020), Moscow, Russia, 2020 г.; XIX Всероссийская молодежная научная конференция «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», Санкт-Петербург, 2020 г.; Международная научно-техническая конференция молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2022», Минск, 2022 г.

По результатам исследования опубликовано 35 статей в журналах, из Перечня рецензируемых научных изданий (категории К-1 и К-2) или индексируемых международными базами данных, перечень которых определен в соответствии с рекомендациями ВАК, 3 патентов РФ на изобретения, более 20 тезисов докладов международных и всероссийских конференций.

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, библиографического списка и приложений. Объём диссертации составляет 335 страниц, она содержит 184 рисунка, 61 таблицу, 458 литературных источников.

Глава 1. Аналитический обзор

Бескислородные тугоплавкие соединения – металлоподобные бориды, карбиды, нитриды и силициды *d*- и *f*-металлов, а также ковалентные SiC, B₄C, Si₃N₄, BN и т.д. всё шире применяются для создания перспективных керамических материалов, которые находят применение в машиностроении, атомной энергетике, авиационной и космической технике, оборонной сфере.

1.1 Политермические разрезы SiC(B₄C)–Me^dB₂

Большая прочность химической связи металлоподобных и ковалентных соединений, являющихся базисом новых материалов, предопределяет высокие температуры начала контактного плавления, которые на межфазных границах заметно понижаются в силу взаимного, помимо влияния температуры, возбуждения атомов, обеспечивающих граничную диффузию и соответствующие механизмы массопереноса при спекании. Это особенно важно при разработке керамики на основе ковалентных B₄C, SiC, характеризующихся высокими значениями твердости, износостойкости; керамики также используются для изготовления деталей, работающих в условиях износа, удара, в высокотемпературных конструкциях. Эти высокотвердые фазы совместимы с большой группой боридов – все системы B₄C–Me^dB₂, W₂B₅, LnB₆, SiC–Me^dB₂, W₂B₅, LaB₆ [1, 2] – эвтектические (рисунки 1, 2), в рядах двойных систем с изменяющимся боридом установлены корреляционные связи температуры эвтектики $T_{\text{эвт}} = f(T_{\text{пл}})$, состава эвтектики $C_{\text{эвт}} = f(T)$ с температурой плавления боридов, теплотой образования.

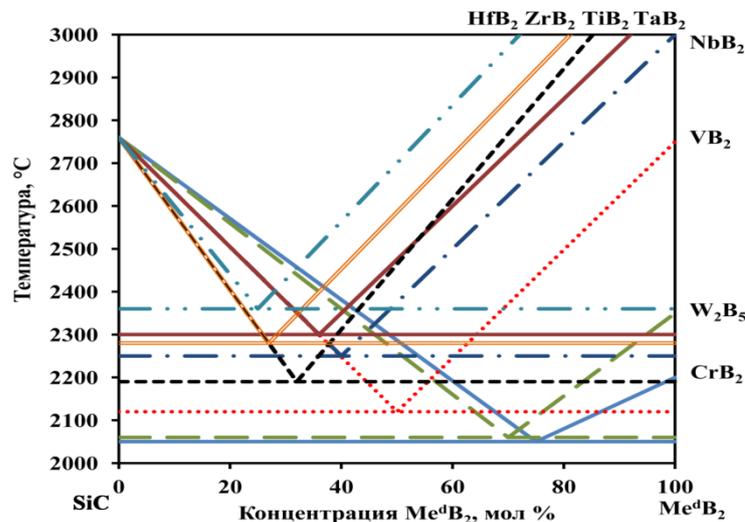


Рисунок 1 – Схема диаграмм состояния систем SiC–Me^dB₂ [1]

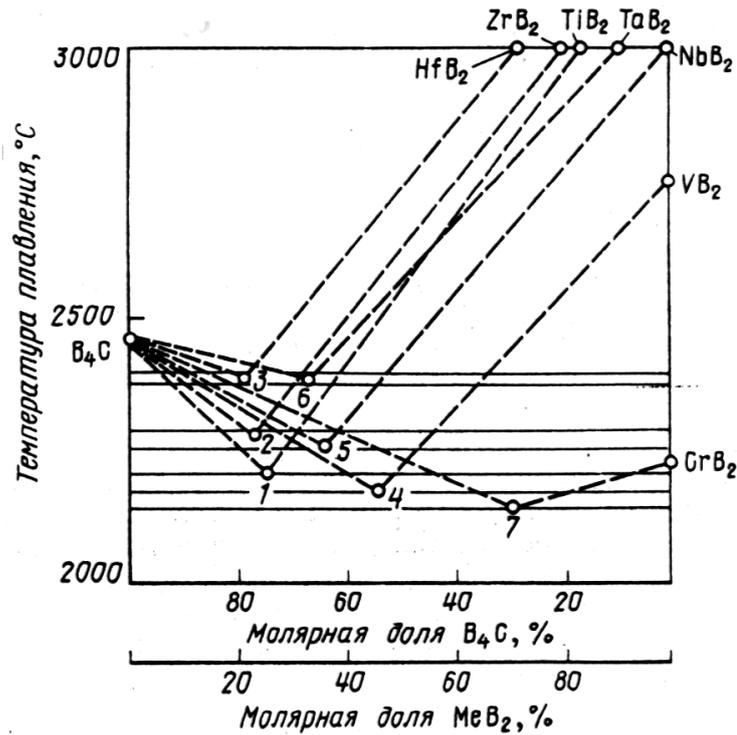


Рисунок 2 – Схема диаграмм состояния систем $V_4C-Me^{IV-VI}B_2$ [2]

В работе [3] установлена взаимосвязь между составом эвтектик тройных систем, температурами плавления и теплотами образования боридных фаз. Принимая во внимание данные [4–6] о теплоте образования и $T_{пл}$ W_2B_5 , можно утверждать, что установленная зависимость охватывает также и систему $V_4C-W_2B_5$ (рисунок 3).

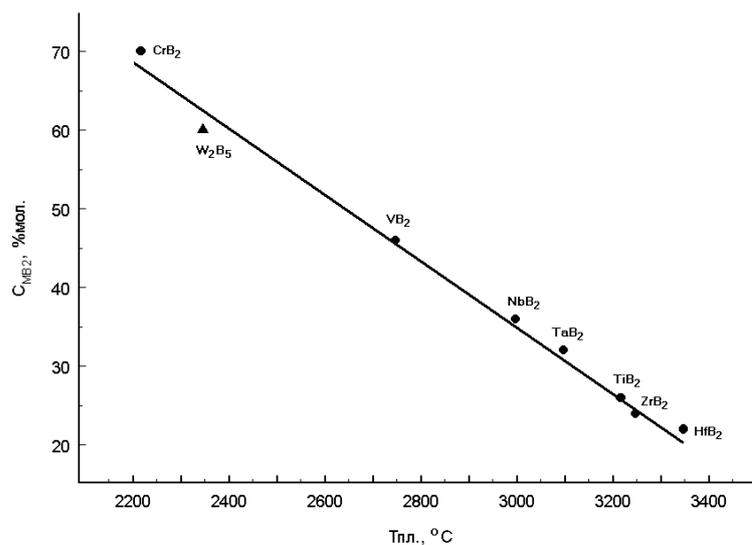


Рисунок 3 – Зависимость содержания боридов в эвтектиках систем $V_4C-Me^{IV-V}B_2$ от температуры плавления боридов [7]

Как видно из рисунка 4, $T_{\text{пл}}$ W_2B_5 и состав эвтектики в системах B_4C – MeB_2 попадают на общие зависимости этих параметров от ΔH . Теплота образования в определенной степени дает информацию о глубине перестройки химических связей в Me и B при образовании диборидов, если считать, что в этих соединениях реализуются связи Me – Me (имеющиеся в исходном металле), Me – B (новые связи), B – B (вносимые бором). При образовании нового соединения в зависимости от параметров электронного строения Me образующиеся связи Me – B и Me – Me вносят различный для каждого борида вклад в энергию (прочность) кристаллической решетки, что и сказывается на температуре плавления, модулях упругости соединений.

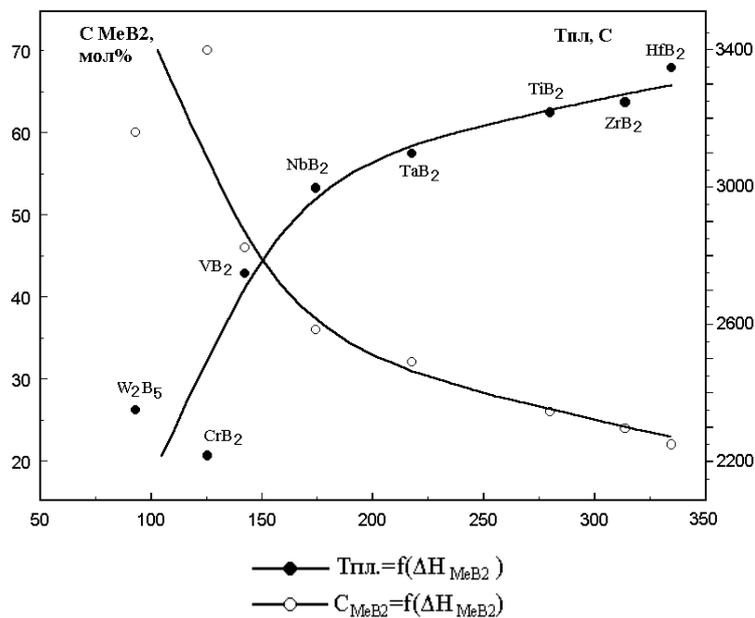


Рисунок 4 – Взаимосвязь между $T_{\text{пл}}$ диборидов, их содержанием в эвтектике $C_{\text{МеВ}_2}$ и теплотой образования диборидов $\Delta H_{\text{МеВ}_2}$ [7]

В частности, в зависимости от типа связей, вносящих преобладающий вклад в межатомные взаимодействия, будет определяться и температура контактного плавления ($T_{\text{эвт}}$) в соответствующих системах. Введенный в [3] параметр $T_{\text{эвт}}/T_{\text{пл}}$ MeB_2 в определенной степени демонстрирует устойчивость соответствующих компонентов к контактному взаимодействию в эвтектических системах.

В анализируемом ряду систем B_4C – $Me^{IV-VI}B_2$ следует принять во внимание, что при переходе от $Me^{IV}B_2$ к $Me^{VI}B_{2-2.5}$ возрастает вклад (и роль) Me – Me взаимодействий в связи с ростом статистического веса атомных стабильных конфигураций (СВАСК) d^5 [8]. Связи Me – Me с высоким СВАСК d^5 не разрушаются существенно как при образовании MeB_2 , так и при контактном взаимодействии. Действительно, если проанализировать изменение величины

$T_{\text{пл}}-T_{\text{эвт}}$ для изученных систем в ряду $\text{B}_4\text{C}-(\text{Me}^{\text{IV}}\text{B}_2-\text{Me}^{\text{V}}\text{B}_2-\text{Me}^{\text{VI}}\text{B}_{2-2,5})$, то можно установить следующее: в этом ряду по мере перехода к боридам на основе металлов с возрастающим СВАСК d^5 этот показатель существенно понижается – для систем $\text{B}_4\text{C}-\text{Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ (СВАСК $d^5 = 43-68\%$) ≈ 1000 °С, для систем $\text{B}_4\text{C}-\text{Me}^{\text{V}}\text{B}_2$ (СВАСК $d^5 = 63-81$) $\approx 600-700$ °С, $\text{B}_4\text{C}-\text{Me}^{\text{VI}}\text{B}_2$ (СВАСК $d^5 = 73$) $\approx 70-200$ °С. Следовательно, в ряду $\text{Me}^{\text{IV}}\text{B}_2-\text{Me}^{\text{V}}\text{B}_2-\text{Me}^{\text{VI}}\text{B}_{2-2,5}$ возрастает устойчивость в твердом состоянии боридов, связанная с эффектом контактного взаимодействия (эвтектического плавления) с ковалентными соединениями.

Рост роли $\text{Me}-\text{Me}$ связи (и снижение вклада $\text{Me}-\text{B}$ и $\text{B}-\text{B}$ связей) является причиной того, что бориды $\text{Me}^{\text{V}}\text{B}_2$ и $\text{Me}^{\text{VI}}\text{B}_{2-2,5}$ не сосуществуют с переходными металлами, на основе этих диборидов практически невозможно создание материалов типа кермет $\text{Me}^{\text{IV-VI}}\text{B}_2-\text{Me}'$ [8]. Анализ известных данных о фазовых соотношениях при постоянной температуре в системах $\text{M}^{\text{IV-V}}-\text{B}-\text{W}$ позволяет утверждать, что с W_2B_5 сосуществуют все бориды $\text{Me}^{\text{IV-V}}\text{B}_2$. Опираясь на ранее изученные и описанные в литературе системы с участием $\text{Me}^{\text{IV-VI}}\text{B}_2$ и ряда важнейших для практики тугоплавких веществ – $\text{LaB}_6-\text{M}^{\text{IV-VI}}\text{B}_2$ [9], $\text{B}_4\text{C}-\text{M}^{\text{IV-VI}}\text{B}_2$ [10], $\text{SiC}-\text{M}^{\text{IV-VI}}\text{B}_2$ [11], установлена важная для этих систем зависимость между содержанием диборидов в эвтектике (составом эвтектики) и температурой плавления MB_2 . А именно, с ростом $T_{\text{пл}} \text{M}^{\text{IV-V}}\text{B}_2$ происходит линейное снижение содержания диборида в эвтектике. Кроме того, для всех вышеуказанных систем эти зависимости являются параллельными прямыми (рисунок 5). В ряду $\text{B}_4\text{C}-\text{SiC}-\text{LaB}_6$ температура плавления возрастает, что приводит к увеличению содержания диборида в эвтектике систем $\text{B}_4\text{C}-\text{MB}_2$, $\text{SiC}-\text{MB}_2$, LaB_6-MB_2 соответственно.

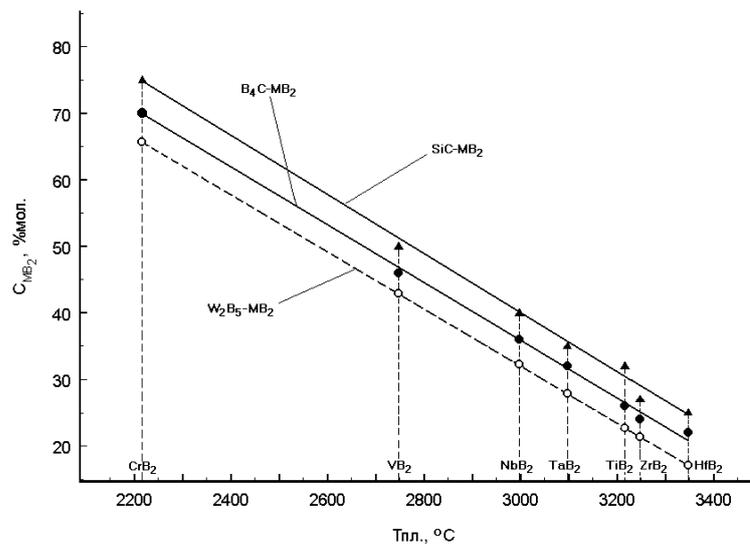


Рисунок 5 – Зависимость содержания боридов в эвтектиках для систем $\text{B}_4\text{C}-\text{M}^{\text{IV-VI}}\text{B}_2$, $\text{SiC}-\text{M}^{\text{IV-VI}}\text{B}_2$, $\text{W}_2\text{B}_5-\text{M}^{\text{IV-VI}}\text{B}_2$ от температуры плавления MeB_2 [7]

Таким образом, если известно содержание диборида титана в эвтектике системы $W_2B_5-TiB_2$, то, воспользовавшись данными, приведенными на рисунке 5, и проведя через точку для состава эвтектики в изученной системе $W_2B_5-TiB_2$ прямую, параллельную указанную на рисунке, можно оценить составы эвтектик (содержание диборида) в неизученных системах $W_2B_5-MB_2$ [3]: $W_2B_5-CrB_2 \approx 67\%$; $W_2B_5-VB_2 \approx 43\%$; $W_2B_5-NbB_2 \approx 32\%$; $W_2B_5-TaB_2 \approx 27\%$; $W_2B_5-ZrB_2 \approx 20\%$ (по литературным данным $T_{эвт} = 2230^\circ C$, содержание $ZrB_2 \approx 7-9\%$ [12] $T_{эвт} = 2180^\circ C$, содержание $ZrB_2 \approx 22\%$ мол. [13]; $W_2B_5-HfB_2 \approx 16\%$ мол. По литературным данным $T_{эвт} = 2310^\circ C$, содержание $HfB_2 \approx 6\%$ мол. [12]).

Поскольку W_2B_5 характеризуется более низкой $T_{пл}$ в сравнении B_4C и SiC , то следствием этого является снижение содержания MeB_2 в эвтектиках систем $W_2B_5-Me^{IV-VI}B_2$ по сравнению с эвтектиками в системах $B_4C-Me^{IV-VI}B_2$, $SiC-Me^{IV-VI}B_2$.

1.2 Системы SiC – тугоплавкие силициды и свойства материалов на их основе

Кремнийсодержащие тугоплавкие соединения относятся к различным классам – диэлектрик Si_3N_4 , полупроводник SiC и металлоподобные силициды, в частности, $MoSi_2$ и WSi_2 , характеризуются важной для практики особенностью – они могут применяться при высоких температурах в окислительной среде. Наиболее высокой температурой эксплуатации при этом обладают указанные дисилициды, являющиеся основой высокотемпературных нагревателей с $T \approx 2000$ К. В настоящее время существует значительный интерес к разработке конструкционных материалов на основе $MoSi_2$. Это обусловлено превосходной стойкостью к окислению и коррозии (за исключением низкотемпературной $250-700^\circ C$), высокой температурой плавления ($2020^\circ C$) и относительно низкой плотностью (6240 кг/м³) этого соединения. К сожалению, многочисленные недостатки препятствуют его применению, в том числе недостаточная прочность при повышенных температурах и незначительная ударная вязкость при температуре окружающей среды.

В [14] обобщены и классифицированы квазибинарные системы с участием таких фаз как SiC , Me^dSi_2 и Me^dB_2 , то есть квазибинарность разрезов в тройных Me^d-C-Si , Me^d-B-Si . Интерес к этим системам диктуется тем, что оба класса веществ, особенно силициды, характеризуются высокой окислительной стойкостью (нагреватели из $MoSi_2$, устойчивые до $1800^\circ C$ в воздушной среде). Для устранения такого негативного явления как «пластифицирование» дисилицидов при $T > 1500^\circ C$ вследствие «металлизации» ковалентных связей Me^d-Si в

состав материалов вводят более высокомолекулярные компоненты, в частности, карбид кремния и дибориды. В воздушной среде в процессе службы при высоких температурах на поверхности композиций появляется силикатное или боросиликатное стекло (в зависимости от состава материала), которое защищает материал от дальнейшего окисления до 1500 °С. Этот уровень температур несколько ниже, чем окислостойкость чистых силицидов – MoSi_2 , WSi_2 , однако в композиции может быть достигнут такой комплекс механических свойств, который позволяет использовать материалы как высокотемпературные конструкционные.

Ранее были предприняты попытки нивелировать этот дефект созданием спеченных композитов в системе $\text{MoSi}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ с перспективой упрочнения матрицы MoSi_2 волокнами корунда [15, 16].

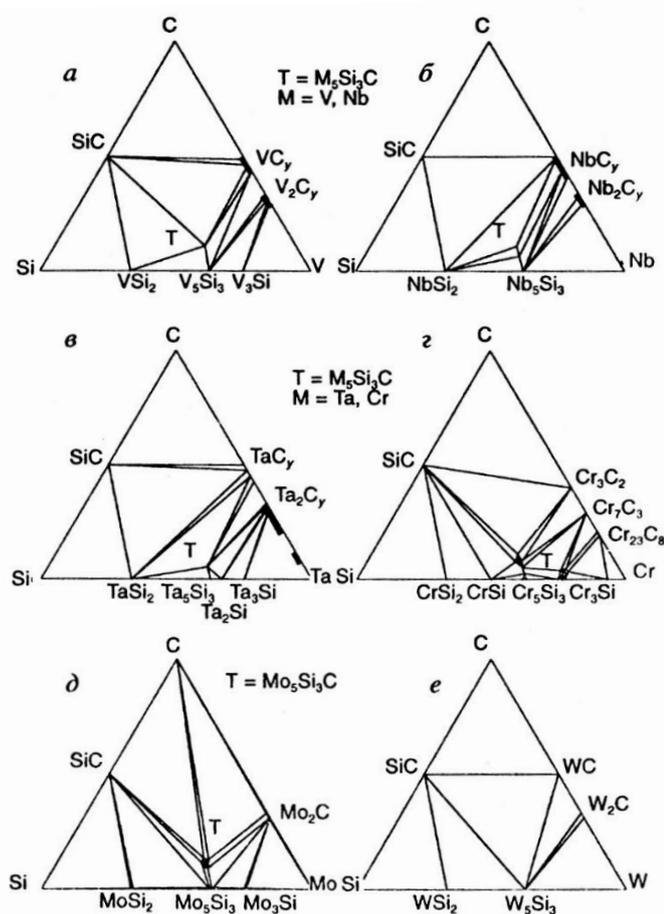
Анализ систем $\text{Me}^d\text{--Si--C}$ [17], $\text{Me}^d\text{--Si--N}$ [18], Si--C--N [19] позволяет утверждать, что MeSi_2 сосуществует с SiC , Si_3N_4 ; в свою очередь SiC сосуществует с Si_3N_4 . Представляет интерес иметь информацию о строении политермических разрезов $\text{Me}^d\text{Si}_2\text{--SiC}$, которая будет способствовать разработке технологии получения важных для практики керамических гетерофазных материалов с регулируемой структурой и свойствами. Можно предполагать, что системы $\text{Me}^d\text{Si}_2\text{--SiC}$ в реальных условиях при температурах ниже 2760 °С (температуры инконгруэнтного плавления SiC) можно рассматривать как условно квазибинарные.

Считается, что низкая прочность, ползучесть, высокотемпературная деформация при высоких температурах материалов на основе силицидов так же может быть частично объяснена наличием включений кремнезема или пленки кварцевого стекла, которые образуются во время технологической обработки порошков силицидов [20–22].

Ограничить содержание кислорода в MoSi_2 , как и в случае с другими материалами, могут добавки углерода или карбидов, которые в том числе могут выступить в качестве раскислителя [23]. Углерод также может играть важную роль в улучшении механических свойств MoSi_2 .

Для повышения уровня физико-механических характеристик материалов на основе дисилицида молибдена используют введение вторых фаз естественным или искусственным путем. Среди наиболее перспективных фаз упрочнения для композитов с матрицей MoSi_2 является SiC . Хотя MoSi_2 и SiC образуют псевдобинарную систему [23], отклонения от точной стехиометрии являются обычным явлением при обработке сплавов или композитов $\text{MoSi}_2\text{--SiC}$ (в ряде случаев небольшие отклонения могут быть оправданы), и конечный состав может не точно соответствовать двухфазному полю $\text{MoSi}_2\text{--SiC}$. Присутствие чистого кремния крайне нежелательно ввиду применения при высоких температурах, предусмотренных для композитов с MoSi_2 -матрицей. По этой причине любое отклонение от точных смесей $\text{MoSi}_2\text{--SiC}$ должно быть в сторону уменьшения содержания кремния.

Первые сведения о строении тройных диаграмм состояния *d*-металл–ремний–углерод были получены авторами работ [24–26] в которых изучали строение и области существования тройных соединений в указанных системах. Авторами работ [24, 25] исследовались системы Ti–Si–C, Zr–Si–C, Hf–Si–C, V–Si–C, Nb–Si–C, Ta–Si–C, Cr–Si–C, Mo–Si–C, W–Si–C в которых ими были установлены области существования тройных фаз типа $Me_5Si_3C_x$ (где $0,4 < x < 0,8$) и Me_3SiC_2 , кроме того авторы исследовали взаимодействие углерода с силицидами *d*-металлов [17]. Для ряда систем были построены политермические разрезы $SiC-Me_xSi_y$, Me_xSi_y-MeC , $C-Me_xSi_y$, $Si-MeC$. На основании полученных данных авторы предложили [24–26] схемы изотермических сечений тройных систем $Me^{VI}-Si-C$ и диаграмму состояния системы Mo–Si–C, которые представлены на рисунке 6 и 7 соответственно.



при температуре: *a* и *в* 1000 °C; *б* – 1300 °C; *г* – 1400 °C; *д* – 1200 °C; *е* – 1800 °C

Рисунок 6 – Схема фазовых диаграмм состояния $Me^{V-VI}-C-Si$ [17]

Для всех рассмотренных систем авторы отмечают сосуществование карбида кремния с дисилицидом металла, и относят политермические разрезы между SiC и $MeSi_2$ к

квазибинарным и эвтектическим, однако практически не приводят данные о температуре и составе эвтектик между веществами. Только в системе Mo–Si–C (рисунок 7) для разреза SiC–MoSi₂ приведена вероятная минимальная температура образования жидкой фазы – 1900 °С и указано ориентировочное соотношение компонентов, соответствующих этой температуре (SiC – 22 %, MoSi₂ – 78 %) [24]. Авторы [25] уточнили химическую формулу тройного соединения в системе Mo–Si–C (рисунок 6 д). Mo₄CSi₃ получается, по мнению авторов, путем замещения части кремния на углерод в Mo₅Si₃.

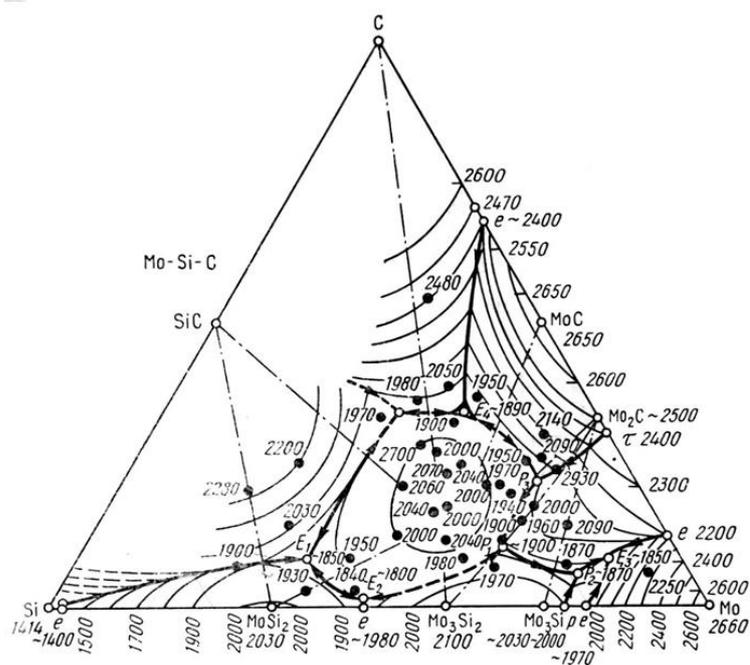


Рисунок – 7 Диаграмма состояния системы Mo–C–Si [24]

В работе [23] фактически через 40 лет после Новотны были изучены фазовые соотношения в области, ограниченной MoSi₂, SiC, Mo₅Si₃ и Mo₅Si₃C с помощью термодинамических расчетов и экспериментально. Применяя горячее прессование при 1550 °С и электродуговой переплав, авторы исследования оценили химический состав продуктов в указанной области, а также химическое взаимодействие или его отсутствие на границах зерен указанных выше соединений, что в конечном итоге позволило им окончательно оценить фазовые равновесия в богатой кремнием части системы Mo–Si–C. Полученные результаты свидетельствуют о том, что фазовые соотношения в системе Mo–Si–C между 1200 °С и 1600 °С соответствуют предложениям Новотны и его коллег, за исключением того факта, что MoC должен отсутствовать выше 1150 °С и ниже 1659 °С – нижний предел стабильности для MoC_{1-x}. Термодинамические расчеты показали, что эти фазовые соотношения справедливы и для более низких температур.

Авторы работы [27] также отмечают недостаточный уровень термомеханических характеристик композиционных материалов на основе MoSi_2 . Одним из способов улучшения этих свойств авторы данной работы называют введение в композиционный материал частиц SiC . Было проведено исследование механических свойств горячепрессованных композитов на основе MoSi_2 с включением 10 мас. % SiC , наноразмерного SiC и некоторых других частиц. Авторами работы отмечается, что значения твердости и модуля упругости уменьшаются с увеличением глубины вдавливания индентора в материал (от 100 до 1000 нм). Этот факт связывается с неоднородностями микроструктуры, такими как поры, зерна и др. Данные, полученные в этой работе, приведены и в таблице 1. Авторы отмечают, что материал, в который был введен наноразмерный карбид кремния, показал наилучшую твердость и модуль упругости среди исследуемых в работе материалов.

Таблица 1 – Свойства материалов MoSi_2 - SiC и MoSi_2 без добавок [27]

Материал	Размер пор, мкм	% пор от площади	H , ГПа (100 нм)	H , ГПа (1000 нм)	E , ГПа (100 нм)	E , ГПа (1000 нм)
MoSi_2	0,1–1	0,7	18	14	385	297
$\text{MoSi}_2 + 10\% \text{ SiC}$	1–2	10	22	16	398	331
$\text{MoSi}_2 + 10\% \text{ нано SiC}$	–	–	23	18	414	395

В работе [28] авторами предложен синтез композита SiC-MoSi_2 из элементарных порошков Si , Mo , C методом искрового лазерного спекания (ИПС) при температуре 1400 °C и 1600 °C, а именно одновременный синтез и спекание. Таким способом были получены материалы с плотностью равной теоретической. Было проведено испытание данных материалов на окисление в воздушной среде при температуре 500 °C и 1500 °C. Авторы отмечают существенное подавление совместного окисления Mo и Si при 500 °C, и высокую стойкость к окислению за счет образования барьерного слоя SiO_2 .

В работе [29] композит SiC-MoSi_2 получен авторами путём реакционного горячего прессования порошковой смеси кремния, молибдена и SiC при температуре 1500 °C. Авторы отмечают высокую плотность (98 % от теоретической). Также отмечается незначительное увеличение скорости окисления материала в местах включений частиц SiC . Изучено поведение данного материала при окислении в интервале температур до 500 °C. Авторы данной работы утверждают, что продуктами окисления являются либо Mo_5Si_3 и SiO_2 , либо соединение Mo-Si-O при времени окисления до 120 часов. При последующем окислении образуются нитевидные кристаллы MoO_3 и фаза SiO_2 . Максимальный полученный в ходе данного исследования оксидный слой имел толщину 100 мкм при 250-часовом окислении.

В исследовании [30] композиты SiC-MoSi_2 были синтезированы при различных

температурах методом искрового плазменного спекания порошков кремния, карбида кремния и молибдена. Авторы работы отмечают, что полученные материалы имеют в своём составе фазы MoSi_2 , SiC и следовые количества фазы $\text{Mo}_{4,8}\text{Si}_3\text{C}_{0,4}$. Исследовано влияние температуры на структуру и механические свойства полученных в работе композитов (таблица 2). Отмечается повышение механических свойств материалов при повышении температуры спекания.

Таблица 2 – Свойства композитов MoSi_2 – SiC [30]

Материал	Температура спекания, °C	Отн. плотность, %	H_V , ГПа	Прочность на изгиб, МПа	Трещино-стойкость, МПа·м ^{1/2}
MSSC13	1300	90,2±0,3	7,2±0,3	432±13	3,3±0,2
MSSC14	1400	91,8±0,2	9,6±0,4	585±32	3,8±0,3
MSSC15	1500	96,8±0,2	12,6±0,3	640±12	4,0±0,2
MSSC16	1600	97,8±0,1	13,4±0,3	674±38	5,1±0,4

Также с повышением температуры уменьшается пористость материалов. Авторами предполагается, что карбид кремния в данном случае предотвращает укрупнение зерен MoSi_2 и препятствует образованию и распространению трещин в материале и улучшает его механические свойства. Авторы предполагают, что из-за более мелкокристаллической структуры затрудняется распространение трещин, и требуется большая энергия разрушения, что и приводит к улучшению механических характеристик материалов [30].

Как было указано выше, для материалов в системе SiC – MoSi_2 , полученных горячем прессованием, свойственны значительные остаточные напряжения ввиду разных КЛТР у SiC и MoSi_2 [31]. Авторы работы [32] также отмечают эту проблему, и приводят следующие значения КЛТР: $4,7 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ для SiC и $8,1 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ для MoSi_2 . Кроме того, в данной публикации отмечается необходимость понижения температуры спекания материалов в системе SiC – MoSi_2 для получения более мелкокристаллической структуры при спекании материалов из наноразмерных порошков. Для выполнения данных условий было предложено введение 0,5 % об. Y_2O_3 и изготовления SiC и MoSi_2 методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с последующим добавлением Y_2O_3 и спеканием. Объемное содержание SiC при этом составляло 20 %. Механические свойства таких материалов при комнатной температуре приведены в таблице 3.

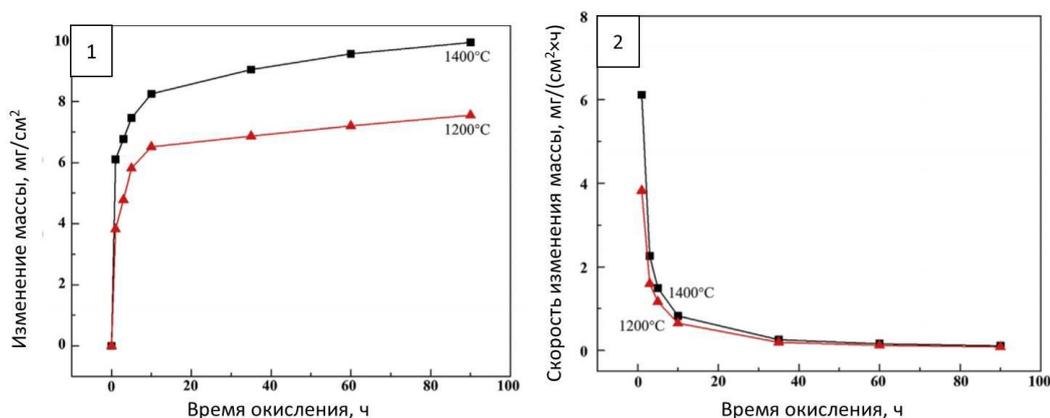
Авторы [32] отмечают, что композит с добавкой Y_2O_3 спечен более плотно и имеет меньшие размеры зерна. Также отмечается изменение характера разрушения с внутризернового на межкристаллитный, что повышает трещиностойкость. Образцы обоих материалов показали схожее окислительное поведение при окислении в течение 120 часов.

Привес для материалов 20 % SiC/MoSi₂ и Y₂O₃-20 % SiC/MoSi₂ составил 2,25 и 2,63 мг/см² соответственно. При окислении материала Y₂O₃-20 % SiC/MoSi₂ наблюдается образование фаз Mo₅Si₃ и SiO₂. Также авторы утверждают, что на ранних стадиях окисления не формировался плотный защитный слой, и материал свободно окислялся. После окисления при температуре 1200 °С в течение 120 часов на поверхности образцов фиксируется плотная пленка SiO₂ с толщиной более 20 мкм.

Таблица 3 – Влияние Y₂O₃ на механические свойства материала SiC–MoSi₂ [32]

Материал	Отн. плотность, %	H_V , ГПа	Прочность на изгиб, МПа	Трещино-стойкость, МПа·м ^{1/2}
20 % SiC/MoSi ₂	89,2	10,3±0,3	324,6±15,6	6,32±0,5
Y ₂ O ₃ -20 % SiC/MoSi ₂	93,9	13,1±1,1	414,5±32,5	8,58±0,83

За счет стойкости к окислению рассмотренных выше материалов, перспективно их использование в качестве защитных покрытий. Так, в работе [33] получено покрытие SiC–MoSi₂ толщиной около 600 мкм на графитовых подложках путем горячего прессования при температуре 1350 °С и давлении 10 МПа. Авторы отмечают высокую адгезию покрытия к подложке (адгезионная сила 41,25 Н). Наблюдается образование защитной пленки SiO₂. Кривые кинетики окисления покрытия, изученного в работе [33], полученные при температуре 1200 °С и 1400 °С, приведены на рисунке 8. Видно, что покрытие набирает массу в интервале от 0 до 5 часов, после чего набор массы существенно замедляется. Авторы связывают это с образованием плотной защитной пленки SiO₂ на начальных этапах окисления, которая препятствует дальнейшему окислению материала.



1 – Изменение массы на единицу поверхности; 2 – Скорость изменения массы на единицу поверхности

Рисунок 8 – Кривые окисления покрытия SiC–MoSi₂ [33]

Для улучшения высокотемпературных физико-механических характеристик материалов на основе дисилицида молибдена в качестве второго или третьего компонента в него вводят бориды (чаще дибориды *d*-элементов), которые не только позволяют увеличить жаропрочность материала, регулировать КТР в относительно широком диапазоне, ингибировать рост зерен силицидной фазы при спекании, но при введении их в большом объеме повысить температурный интервал применения таких керамик [34, 35]. Добавки диборидов также позволяют снизить удельное электрическое сопротивление материалов.

Из-за относительно низкой плотности ($6,28 \text{ г/см}^3$) и повышенной устойчивости к окислению до температур, превышающих $1600 \text{ }^\circ\text{C}$, MoSi_2 считается одним из наиболее привлекательных высокотемпературных материалов. Однако, материалы на основе MoSi_2 имеют свои внутренние ограничения, одно из них ускоренное окисление при низких температурах (когда не сформировано защитное покрытие), впервые открытое Фитцером в 1955 г. в интервале температур (от 350 до $550 \text{ }^\circ\text{C}$) и названное «молибденовой чумой» или *PEST*. Это явление затрудняет применение MoSi_2 в конструкционном машиностроении и аэрокосмической промышленности, а также ограничивает его долговечность и безопасность. В статье [36] MoSi_2 -SiC-MoB трехфазный композит был приготовлен методом реактивной пропитки, после процесса окисления при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч было установлено, что *PEST* не произошло. Значения остаточной прочности при изгибе такого композита составили более 68 % от начальной. Образовавшаяся *in-situ* фаза бориды молибдена, блокировала поверхность дисилицида молибдена и не допустила к нему кислород, а объемное расширение за счет образования SiC компенсировалось объемным сжатием системы за счет MoB.

В работах [37–44] описаны процессы, происходящие при окислении MoSi_2 . В работе [37] отмечается устойчивость к окислению более крупных зерне MoSi_2 ввиду образования склонной к саморегенерации стекловидной плёнки при $1300 \text{ }^\circ\text{C}$, состоящей в основном из SiO_2 . В работах [38, 40, 43] показано, что окисление дисилицида молибдена заметно начинается при температуре $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (реакция 1). Фаза MoO_3 полностью покрывает основной материал при температуре выше $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Конечным же продуктом окисления в интервале (500 – 700) $^\circ\text{C}$ становятся оксиды MoO_3 и SiO_2 . При температурах, превышающих $750 \text{ }^\circ\text{C}$, основными продуктами реакции, фиксируемыми с помощью РФА и МРСА становятся Mo_5Si_3 и кремнезем (реакция 2) [37, 38, 44].



В работе [45] исследовали композиты на основе HfB_2 с добавкой 5, 10 и 15 об. %

MoSi_2 получаемые искровым плазменным спеканием при 1900°C . HfB_2 без добавок и с добавкой 10 об. % MoSi_2 был получен методом ИПС при 1800°C . При введении MoSi_2 резко уменьшается размер зерна боридной матрицы. Так же введение второй фазы положительно сказалось на твердости композита и увеличило ее примерно на 2 ГПа. Кроме того, уменьшение размера зерен привело к изменению механизма разрушения с транскристаллитного на межкристаллитный. Однако параметр трещиностойкости увеличился только для HfB_2 -10 об. % MoSi_2 , спеченном при 1800°C . Так же авторы [45] изучили рентгеноструктурным анализом (методом Ритвельда) влияние остаточного напряжения в композитах как фактора, влияющего на ударную вязкость.

Высокоплотные композиты ZrB_2 - MoSi_2 получали горячим прессованием при 1800°C под давлением 30 МПа с содержанием MoSi_2 в пределах от 10 до 40 об. % [46]. Авторы отмечают, что добавление SiC ухудшает спекаемость композитов ZrB_2 - MoSi_2 . Относительная плотность керамики уменьшается с 97–99 % для ZrB_2 - MoSi_2 до 94 %, для композитов тройного состава ZrB_2 - MoSi_2 - SiC содержащих 10 и 20 об. % последнего в зависимости от содержания MoSi_2 . Модули упругости такой керамики уменьшились с увеличением содержания SiC , и их значения определяются в первую очередь поровой структурой материала. Твердость композита ZrB_2 - MoSi_2 определяется содержанием MoSi_2 и закономерно снижается с увеличением его объемной доли. При введении SiC твердость тройных композитов ZrB_2 - MoSi_2 - SiC остается практически неизменной, и зависит от степени спеченности материала [46]. Трещиностойкость композитов ZrB_2 - MoSi_2 , как и твердость, характеризуется наличием локального максимума при 40 об. % MoSi_2 . Добавление 5–20 об. % SiC привело к повышению трещиностойкости композитов ZrB_2 - MoSi_2 - SiC , при этом максимальные значения предела прочности при изгибе фиксируются у материала ZrB_2 - MoSi_2 - SiC , содержащего 40 об. % дисилицида и 5–10 об. % SiC .

Значительное количество работ посвящено антиокислительным свойствам покрытий на основе систем MeB_2 - SiC - MoSi_2 , наносимых различными методами как на поверхность монолитных материалов различного состава и пористостью (углеродные композиты, боридную керамику, карбидокремниевые материалы), так и на поверхности волокон вводимых в свою очередь в композиты. Далее в настоящей работе данный вопрос будет рассмотрен подробнее.

В [47] антиокислительные покрытия HfB_2 - MoSi_2 - SiC , были получены методом искрового разряда на боридной и углеродной керамике (полученной ИПС). Покрытие предварительно состаривали (окисляли) для повышения его способности ингибировать окисление. Оценивали влияние содержания MoSi_2 в покрытии и воздействие процесса предокислительной обработки на окалиностойкость материала. После ИПС для HfB_2 - MoSi_2 -

SiC покрытий с 20 % мас., 40 % мас. и 60 % мас. MoSi₂ относительная плотность покрытия составляют 92,6 %, 93,9 % и 85,6 % соответственно. Благодаря относительно высокой плотности покрытий, увеличение содержания MoSi₂ может значительно улучшить эффективность защиты покрытий на стадии активационного окисления [47]. Однако, из-за повышенного образования газообразных побочных продуктов на стадии окисления при инертизации покрытий к окислению, избыток MoSi₂ ослабляет защитные свойства покрытия. Авторы [47] отметили, что при окислении образуются разобщенные нанокристаллы оксида гафния в стекле. Такой защитный слой обладает повышенной способностью блокировать кислород, что делает покрытие состава 40HfB₂–40MoSi₂–20SiC наилучшим с точки зрения защиты от окисления. Предварительная оксидирование покрытий при 1773 К способствует формированию устойчивого стеклянного слоя с меньшим количеством дефектов за счет меньшего расхода покрытия на окисление, что повысило относительную эффективность защиты покрытия с 96,9 % до 99,8 % и снизило кислородопроницаемость с 0,13 % до 0,028 %.

Покрытие на силицированном графите, состоящее из TaB₂–SiC, модифицированное различным содержанием MoSi₂, было изготовлено авторами [48]. На графит–карбидокремниевый материал наносили внутреннее покрытие SiC, затем путем спекания в жидкой фазе для повышения антиокислительной способности покрытия в него вводили TaB₂ и TaB₂–MoSi₂. По сравнению с образцом с покрытием TaB₂–40 мас. % SiC, покрытие, модифицированное MoSi₂, продемонстрировало тенденцию увеличения веса при более низких температурах, в высокотемпературной области скорость изменения массы и суммарные ее потери снизилась на 76 %, а значение относительной кислородопроницаемости уменьшилось примерно с 1 % до величины, стремящейся к нулю. Авторы отмечают важный факт – образуется большое количество стеклофазы из SiO₂ за счет окисления MoSi₂, что оказалось полезным для диспергирования продуктов окисления диборида тантала его оксидов. Одновременно в покрытии формируется сплошной слой стекла состава Ta–Si–O–B (установлено с помощью энерго-дисперсионного анализа), который показал превосходную способность предотвращать проникновение кислорода в материал. Однако, когда содержание TaB₂ уменьшали с увеличением содержания MoSi₂, относительная кислородопроницаемость покрытия увеличилась. Оптимизированное по содержанию TaB₂ и MoSi₂ покрытие способствует снижению относительной кислородопроницаемости в широком диапазоне температур.

Авторы [48] установили, что в диапазоне температур от 900 до 1100 °C MoSi₂ с большей вероятностью реагирует с B₂O₃ с образованием более стабильного MoB, который является одним из реагентов для образования Mo₅SiB₂, который обнаруживали на

поверхности покрытия. Окисление указанного боросилицида позволяет уменьшить количество газообразных продуктов окисления, что в свою очередь уменьшает возможность диффузия кислорода внутрь материала.

Авторы патента [49] разработали антиабляционное композиционное покрытие, стойкое к высоким температурам в состав которого входят: основная фаза HfB_2 , вторая фаза SiC , третья фаза MeSi_2 ; при этом в качестве силицидной компоненты применяют TaSi_2 , либо один из силицидов MoSi_2 и WSi_2 или их смесь. Эффект повышенной окалиностойкости смешанных силицидов был изучен в [50].

Аналогично вышеприведенному примеру, авторы [51] предлагают использовать в качестве сверхвысокотемпературного покрытия керамическое покрытие на основе $\text{Hf}(\text{Zr})\text{B}_2$, которое характеризуется тем, что содержит 40–60 % HfB_2 и ZrB_2 , 20–40 % Me^dSi_2 , 20–40 % MoSi_2 , 2,0–20 % SiC , который включает MeB_2 , 20–40 % Mo и 0–20 % SiC ; причем объемное соотношение HfB_2 и ZrB_2 составляет от 4:1 до 1:4; Me^dSi_2 включает MoSi_2 , CrSi_2 , один или более из ZrSi_2 и TaSi_2 , и объемное соотношение MoSi_2 , CrSi_2 , ZrSi_2 и TaSi_2 составляет 0–4 : 0–4 : 1–8 : 0–2. Применение смешанных силицидов и твердых растворов на их основе повышает абляционную стойкость покрытия и его окалиностойкие характеристики.

1.3 Ультравысокотемпературные материалы на основе бескислородных композиционных материалов

В разработке новых сверхвысокотемпературных керамик УВТК (*Ultra-High Temperature Ceramics – UHTCs*) в последние годы наблюдается тенденция к усложнению их фазового и химического состава, созданию многокомпонентных материалов с участием тугоплавких боридов, карбидов, силицидов, нитридов переходных металлов, а также ковалентных соединений (SiC , B_4C , Si_3N_4) [52–62]. Это связано с тем, что возможности дальнейшего улучшения высокотемпературных свойств (стойкости к окислению, теплопроводности, термостойкости и др.) материалов, состоящих из индивидуальных соединений (тугоплавких боридов и карбидов ZrB_2 , HfB_2 , ZrC , HfC , TaC , NbC), практически исчерпаны [63]. Исследования трех последних десятилетий, направленные на совершенствование структуры, свойств и технологии высокотемпературной керамики на основе двойных (в том числе квазибинарных) систем, показали необходимость перехода от материалов на основе квазибинарных систем (например, $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$, $\text{TiB}_2\text{--SiC}$) к керамикам на основе квазитройных системы $\text{ZrB}_2\text{--ZrC--SiC}$, $\text{HfB}_2\text{--HfC--SiC}$ [56, 58, 64–69]. Для приведенного примера это позволяет существенно повысить стойкость материалов к окислению за счет уменьшения количества легкоплавкого и быстро испаряющегося B_2O_3 в

составе поверхностного окисленного слоя. На основе гетерофазных систем $ZrB_2-ZrC-SiC$, $ZrB_2-TaC-SiC$, $TaB_2-TaC-SiC$ в ряде работ разработаны защитные покрытия для углерод-углеродных (C-матрица/C-волокно) материалов [70–72]. Подобные композиты с высокими физико-механическими свойствами представляют интерес для применения в авиационно-космической технике для создания легких высокотемпературных деталей вследствие низкой относительной плотности. Основой гетерогенных тугоплавких керамик, как правило, являются квазибинарные и квазитройные системы, взаимодействие в которых описывается эвтектическими диаграммами состояния [3, 9]. Отмеченные материалы, как правило, сохраняют свой фазовый состав в процессе эксплуатации и могут характеризоваться сохранением основных служебных свойств в течение всего срока службы, если в них не происходит существенных структурных изменений. Характерное для таких систем снижение температуры появления жидкой фазы (рисунки 1 и 2 [1, 2]) способствует интенсификации уплотнения при спекании (горячем прессовании, *SPS*). Ускорение диффузионных процессов в твердом теле, вызванное приближением к точке плавления (в данном случае – к температуре эвтектики) в эвтектических системах происходит при существенно более низких температурах, чем при спекании индивидуальных фаз тугоплавких соединений, а также систем с не взаимодействующими компонентами или неограниченным рядом твердых растворов [63]. В работе [73] показано, что при горячем прессовании однофазного TaC при 2300 °C может быть достигнута относительная плотность не более 94 %, тогда как горячим прессованием TaC с добавкой B_4C (с образованием *in situ* третьего компонента TaB_2) можно получить керамику плотностью более 98 % уже при 2100 °C.

При достижении $T_{эвт}$ активация спекания осуществляется по жидкофазному механизму, причем в процессе кристаллизации расплава могут формироваться специфические структуры, армирующие керамику и повышающие ее физико-механические свойства (предельный случай – направленная кристаллизация [74–76]). Однако у ультравысокотемпературных керамик на основе эвтектических систем есть и существенный недостаток – сниженная по сравнению с индивидуальными соединениями тугоплавкость [63]. С другой стороны, еще одним направлением развития УВТК является создание смешанных карбидов типа $Me_xMe'_{1-x}C$ и $Me_xMe'_{1-x}(C,B)$ [77–80], в которых замещение атомов может приводить к повышению температуры плавления по сравнению с индивидуальными карбидами и боридами. В связи с этим следует отметить, что до недавнего времени наиболее тугоплавким соединением считался смешанный карбид Ta_4HfC_5 ($T_{пл} = 3990–4050$ °C) [81, 82]. Помимо максимумов температуры плавления, большой интерес представляют и другие концентрационные зависимости с наличием экстремумов: окислительной стойкости, высокотемпературной прочности, крипа и др. [80, 83–86]. При

создании сверхвысокотемпературной керамики сочетание двух описанных подходов (предпочтительность эвтектического типа систем и влияние замещения атомов металлов в кристаллической решетке на свойства материала) может способствовать одновременному проявлению таких эффектов, как увеличение стойкости к окислению, повышение физикомеханических характеристик, ограничение роста зерен при спекании и сохранение высокого уровня тугоплавкости. Представляет интерес расширение круга объектов за счет рассмотрения систем вида не только MeB_2-MeC , но и $MeB_2-Me'C$, $MeC-Me'C$, где Me и Me' – различные переходные металлы IV–V групп Периодической системы, способные замещать друг друга в кристаллической решетке соответствующих карбидов и боридов [63]. Отчасти такое сочетание подходов уже реализовано при создании материалов в системах $ZrB_2-ZrC-SiC$ [56, 58, 64–69], $ZrB_2-SiC-TaC$ [86] и TiB_2-TaC [87]. В работе [88] показано, что реакционно-спеченная при 2000 °С керамика системы TiB_2-TaC демонстрирует предел прочности при изгибе 480 МПа, при 1600 °С, тогда как предел прочности однофазных TaC и TiB_2 при 1600 °С вследствие высокотемпературного крипа не превышает 210 МПа.

Гиперзвуковые скорости обычно ассоциируются с полетом в верхних слоях стратосферы, где давление газа может быть очень низким, но присутствие кислородных радикалов велико [89]. При движении на таких скоростях внутри стратосферы необходимо учитывать множество сдерживающих физических факторов, но основной проблемой является поведение воздуха, который становится очень нестабильным, поскольку он больше не ведет себя как идеальный газ. Поведение гиперзвукового потока не регулируется каким-либо одним уравнением [90], особенно на большой высоте. В сочетании с тем фактом, что на меньших высотах воздух считается сплошным, но при движении по околоорбитальной орбите разреженность молекул означает, что необходимо принимать особые меры, поскольку динамика потока только усиливает его непредсказуемость [91]. Нелинейный характер течения означает, что ударные волны искривляются и создают завихренность, которая изменяет поле обтекания корпуса летательного аппарата. Это также зависит от формы передней кромки; ударная волна от острых передних кромок распространяется по поверхности конструкции, тогда как для тупых кромок поле потока распространяется вперед [92]. И то, и другое вызывает нагрев поверхности транспортного средства при трении, хотя и в меньшей степени на тупой кромке, что приводит к достаточно интенсивному нагреву, они генерируют достаточно мощные тепловые потоки, которые изменяют свойства окружающих газов, заставляя их вибрировать, диссоциировать, вступать в реакцию, возбуждаться и в конечном итоге становиться полностью ионизированными. Таким образом при определенных режимах эксплуатации (гиперзвуковой полет в верхних слоях атмосферы) материалы кромок и горячего тракта прямоточных жидкостных ракетных двигателей

находятся в окружении коррозионного слоя плазмы [92].

С конца 60-х годов 20 века было реализовано множество технических подходов, направленных на снижение температуры, при которой эксплуатируются элементы двигателей и кромочные конструкции летательных аппаратов, включая внутренние активные системы охлаждения, конструкции теплозащитных экранов и аэродинамические разработки для увеличения или уменьшения лобового сопротивления конструктивных элементов планера для увеличения преобразования кинетической энергии в тепловую или наоборот. Однако эти методы работают против основного принцип авиации – свести массу летательного аппарата к минимуму. Поскольку основной проблемой была способность выдерживать экстремальные режимы нагрева в агрессивных средах при значительных и изменяющихся механических нагрузках, основными материалами-кандидатами были определены карбиды и бориды переходных металлов с высокой огнеупорностью.

1.4 Состав, свойства, технология ультравысокотемпературных керамических материалов

Неоксидные материалы способные работать при температуре выше 1800 °С на воздухе, называются сверхвысокотемпературной керамикой, причем температура плавления образующихся при их окислении оксидов составляет около 3000 °С [93].

До сих пор УВТМ исследовались на предмет потенциального использования в качестве острых передних кромок на суборбитальных и межорбитальных аппаратах, среди прочих применений [94]. Они продемонстрировали возможность их применения в конструкционных узлах летательных аппаратов, которые могут облегчить маневрирование при выходе из атмосферы и повторном входе в нее, выдерживая нагрузку ударной волны и сильное окисление без существенного ущерба для их геометрической целостности [95, 96]. Примененные материалы соответствуют широко признанным стандартным критериям керамики, поскольку являются неорганическими, неметаллическими твердыми веществами и определяются тремя другими классификациями, описанными Фаренгольцем и др. [97]. Наиболее часто используемое определение УВТК заключается в том, что материалы имеют температуру плавления более 3000 °С. Однако это определение следует рассматривать более широко, поскольку многочисленные исследования сообщают о температурах плавления УВТК с разницей приблизительно в 500 °С [98, 99]. Вторым менее часто используемым критерием является определение, где самая высокая рабочая температура керамики в воздухе определяет ее классификацию как УВТК. Это значение было установлено на уровне ≈ 2000 °С [94] из-за температур, возникающих на гиперзвуковой скорости. Третье определение – качественное определение УВТК по их химическому составу постулирует,

что карбиды, нитриды и бориды ранних переходных металлов (IV группы) являются УВТК. Комбинация всех трех определений в настоящее время наилучшим образом определяет УВТК.

Применение УВТМ в виде однофазных монокристаллических компонентов в качестве конструктивных деталей строго ограничено, поскольку такие материалы обладают низкой трещиностойкостью (вязкостью разрушения). Это делает их очень чувствительными к тепловому удару, что затрудняет их кратковременное и долгосрочное использование в качестве внешних систем термозащиты передних кромок и двигательных установок. Это требует добавления второй фазы, которая повышает прочность, но не ухудшает другие свойства. Были предприняты попытки использовать добавление других керамических фаз, таких как SiC и LaB₆, но на сегодняшний день они имели ограниченный успех [100]. Несмотря на это, исследовательские усилия по-прежнему сосредоточены на повышении стойкости к окислению и термомеханическим свойствам, в то время как параллельно прилагаются усилия по воспроизведению экстремальных условий, с которыми компоненты будут сталкиваться в процессе эксплуатации [101] и во время наземных испытаний [102]. Это привело к использованию армирующих волокнистых фаз. Последние разработаны таким образом, чтобы работать в симбиозе с матрицей УВТК для повышения ударной вязкости, а также позволяют адаптировать механические и термические свойства к конкретным областям применения.

Быстрое распространение углеродных волокон на коммерческом аэрокосмическом рынке является свидетельством их способности легко формироваться в широкий спектр крупных сложных форм без ущерба для их превосходного соотношения прочности и веса [101]. Они обладают многими превосходными преимуществами по сравнению с другими армирующими волокнами: высоким удельным модулем, удельной прочностью и жесткостью, выдающимися усталостными свойствами, отрицательным коэффициентом продольного теплового расширения и низким коэффициентом теплового расширения (КТР). Углеродное волокно также обладает относительно хорошей термостойкостью в вакууме или инертных газах, но легко окисляется при ≈ 500 °C на воздухе [93]. В литературе показано, что это может быть компенсировано добавлением боридов или силицидов в качестве фаз наполнителя, покрытий или легирующих добавок. При высоких или сверхвысоких температурах эти добавки помогают защитить волокна от окисления, повышая высокотемпературные характеристики композитов [103]. Из сверхвысокотемпературных материалов дибориды гафния и циркония, армированные непрерывным углеродным волокном, были выбраны для использования в гиперзвуковых полетах благодаря сочетанию высоких механических и хороших физических свойств в сочетании со способностью

образовывать тугоплавкие оксиды, которые сопротивляются плавлению при температурах > 2500 °С [104]. Эти материалы также обладают высокой теплопроводностью и низким КТР, что выгодно для рассеивания тепла и выдерживания ими высоких температурных перепадов, возникающих в процессе эксплуатации. Их успешное применение зависит от детального понимания механизмов защиты, обеспечиваемых образованием оксидов на поверхности УВТК в процессе эксплуатации.

Как указывалось ранее, материалами УВТК обычно считаются карбиды, нитриды и бориды переходных металлов, но соединения IV группы (Ti, Zr, Hf) плюс TaC, как правило, считаются основным объектом исследований из-за их сверхвысоких температур плавления и стабильных оксидов с высокой температурой плавления, которые образуются *in situ*. Хотя УВТК с керамической матрицей в первую очередь рассматриваются для применения в аэрокосмической промышленности, их способность обеспечивать сочетание свойств, полезных для экстремальных условий эксплуатации, делает их потенциальными кандидатами для целого ряда других высокотемпературных конструкционных применений. Это включает в себя ядерную энергетику в качестве оболочки твэлов, поглотителей нейтронов (из-за присутствия В, Hf или Ta), первые контуры и стенки реакторов термоядерного синтеза и отклонители токамака из-за их превосходных нейтронных свойств [105–108].

К другим областям применения УВТК следует отнести материалы для плазменной наплавки, электроды плазменной дуги, режущие инструменты, огнеупоры при обработке металлов, например, трубы с термической оболочкой в процессе рафинирования стали, и электрические устройства, такие как нагреватели и воспламенители [97, 109, 110].

Перспективные технологии использования возобновляемых источников энергии, в которых солнечное излучение собирается и концентрируется на приемнике, что делает последний ключевым компонентом данных систем, установлено, что некоторые УВТК обладают хорошей спектральной селективностью и низким коэффициентом излучения при высоких температурах, что позволяет рассматривать их для этого применения [111].

Основным направлением работы [112] является объединение свойств соединений УВТК с разработкой технологических приемов производства композитов с керамической матрицей, армированных волокнами УВТК с керамической матрицей – (УВТККМ). Тип армирования влияет на механические свойства, особенно на трещиностойкость, также он влияет на способы механической обработки заготовок. УВТК нелегко обрабатывать; при спекании они требуют очень высоких температур (> 2000 °С). Несмотря на то, что непрерывные керамические волокна малого диаметра обладают превосходными механическими свойствами, в частности вязкостью разрушения, обработка этих материалов

без повреждения волокон или образования зерен в матрице является серьезной проблемой для традиционных методов спекания, таких как горячее прессование (ГП), которое обычно используется для уплотнения композитов, армированных частицами или измельченными волокнами. Такие методы, как искровое плазменное спекание (СПС), а также в настоящее время исследуются методы, не требующие спекания, включая химическую инфильтрацию паром (CVI), реактивную инфильтрацию расплавом (RMI), а также инфильтрацию прекурсорами и пиролиз (PIP). Интерес к УВТККМ значительно возрос в последние годы, поскольку становится все более очевидным, что монолитные УВТК не обладают достаточной устойчивостью к тепловому удару для обеспечения тепловой защиты в ряде применений, включая гиперзвуковые транспортные средства [97].

Ряд исследовательских групп по всему миру ведут исследования по подбору состава, технологий получения, реализуемому комплексу эксплуатационных свойств, областям применения, в том числе перспективным в будущем, для композитов, армированных непрерывным волокном, поскольку они, обладают потенциалом к коммерциализации в ближайшее время, и требуемыми от них свойствам [92].

Область применения УВТККМ определяет требования к их свойствам, структуре и химическому составу. Соответственно необходимо выбирать между такими свойствами компонентов и всего материала в целом, как температура плавления, стойкость к окислению, плотность, КТР и теплопроводность, так и условиями эксплуатации этих материалов [92]. Учитывая экстремальные условия и многократное повторение режима эксплуатации, а также возможность постоянного окисления в течение эксплуатационного цикла, предпочтение необходимо отдавать материалам, которые окисляются контролируемым образом с образованием продуктов окисления, способных защищать поверхность и объем материала от дальнейшей деградации. Для одноразового использования УВТМ такие требования менее критичны при условии, что данные материалы выдерживают условия разового их применения. Защитная способность продуктов окисления определяется их способностью сохранять определенные термомеханические свойства и уровень стойкости к дальнейшему окислению при одновременном сопротивлении абляции и уносу [113]. Следовательно, температуры плавления, микроструктура и свойства продуктов окисления используемых материалов имеют решающее значение. Высокие значения электропроводности и температуры плавления TaC и TiB₂ являются привлекательными качествами для их применения при высоких температурах, но продукты их окисления имеют неприемлемо низкую температуру плавления. Бориды, нитриды и карбиды Zr и Hf обладают высокой температурой плавления, твердостью [114], стойкостью к окислению [115] и электрической и тепловой проводимостью [4], причем их оксиды обладают высокой температурой плавления.

Однако, специфическая стойкость исходных бескислородных соединений к окислению влияет в конечном итоге как на стабильность продуктов окисления, которые образуются, так и на их структуру и комплекс защитных свойств [113].

В УВТККМ упрочненных углеродными волокнами защита фазы упрочнения матрицей от агрессивных внешних условий имеет решающее значение. Боридная керамика окисляется с образованием B_2O_3 , который при относительно низких температурах превращается в жидкость [116]. Тем не менее, даже при температуре ≤ 1000 °С образование аморфной стеклообразной или расплавленной фазы B_2O_3 обеспечивает защиту от окисления основной массы борида, находящегося под ней [117]. При более высоких температурах из-за потери кислорода и высокой упругости пара нестехиометрического оксида бора он испаряется, и этот механизм защиты теряется. Карбиды IV группы выигрывают из-за сверхвысоких эвтектических температур при использовании углерод/углеродистой подложки [97] (3180 и 2910 °С соответственно для HfC и ZrC). Однако исследования показали, что их стойкость к окислению ниже, чем у боридов [118], и что образование газов при окислении не приводит к образованию эффективной защитной пленки (покрытия), продукты окисления могут испаряться или механически удаляться с поверхности при температуре менее 1500 °С. Нитриды являются наименее изученными из УВТМ IV группы. Несмотря на то, что они характеризуются сравнительно высокими температурами плавления, они обладают столь же плохой защитой от окисления и образуют рыхлые не спеченные продукты окисления, плохо защищающие поверхность материала как и карбиды [97, 119, 120].

В матрицу могут быть включены добавки для изменения характеристик окисления/абляции [121–124]. Известно, что включения SiC повышают термостойкость и жаростойкость металлоподобных ковалентных соединений, при умеренных температурах за счет образования на поверхности таких УВТК слоя силикатного стекла/расплавленного диоксида кремния в результате окисления SiC до SiO_2 . Это подтверждается твердой окалиной из оксида УВТК, обеспечивающей эффективный барьер против проникновения кислорода [121, 113, 125, и др]. Однако при более высоких температурах механизм окисления SiC переходит от «пассивного окисления» с помощью твердого или жидкого продукта SiO_2 к «активному окислению», при котором образуется газообразный SiO [122]. Испаряясь, он обедняет защитное стекло, снижая или вовсе сводя на нет эффективность его защиты. Аналогичным образом, окисление SiC приводит к образованию области, обедненной SiC, в верхних слоях УВТК с соответствующей сетью пор. Последние, без защитного поверхностного слоя SiO_2 , обеспечивают путь для проникновения кислорода в глубину материала и могут привести к выходу из строя керамических конструктивных узлов [126].

Предельная температура, при которой SiC сообщает композиционной керамике повышенную защиту от окисления, составляет около 1650 °С [50]. Другим способом защиты материала от окисления может быть внесение в матрицу модификаторов образующегося поверхностного слоя оксидов, что позволяет манипулировать смачивающими и реологическими характеристиками этих оксидных слоев. Исследования с использованием боридной керамики Zr/Ta [123, 113, 127, 128] показали, что стеклообразный слой, образовавшийся при испытании плазменной горелкой при температуре 2900–3000 °С, заживляет поверхностный слой, который заполняет трещины матрицы и снижает активность поверхности к окислению. Важно соблюдать термомеханическую совместимость добавок с основным материалом матрицы. Таким образом, выбор используемых матричных фаз в значительной степени зависит как от желаемых свойств изделия в отношении предполагаемого периода его работоспособности, так и от используемой технологии изготовления. Последнее напрямую влияет на качество материала.

Имеется значительным объем литературных данных, в том числе сведенный в обзорные работы, по распространенным УВТТКМ где в качестве керамической матрицы использованы HfB_2 , ZrB_2 , ZrC , HfC , TaC , TiB_2 , SiC и их комбинации а упрочнение композитов реализовано углеродными волокнами [97, 129–135, 92, 136, 113]. При этом изучалось упрочнение дисперсными частицами, измельченными волокнами, углеродными нанотрубками (УНТ), графитом, графеновой пленкой и нитевидным упрочнением [137]. Авторы [77, 138–157] исследовали широкий спектр УВТК, армированный различными типами частиц и волокон, сводные данные и обобщения по указанным исследованиям представлены в [92]. Поскольку в настоящей работе не применяется упрочнение композитов длиннопериодными структурными элементами (волокнами, усами) приводить подробно указанный массив данных не целесообразно.

1.5 Технологические приемы интенсификации уплотнения УВТКМ

Применяемое в настоящий момент аппаратное оформление процесса консолидации дисперсных систем, особенно вторичной консолидации – спекания, требует применения спекающих добавок, ускоряющих массоперенос и улучшающих уплотнение при более низких технологических температурах, особенно для трудноспекаемых материалов, таких как УВТМ на основе боридов и карбида кремния. Такие добавки либо образуют жидкую фазу при температурах термообработки (как за счет собственного расплавления, так и за счет химического либо контактного взаимодействия с веществом основы) [158, 159], либо добавки ускоряют твердофазный в основном диффузионный массоперенос или приводят к

твердофазным реакциям во время спекания, которые также могут быть полезны для процесса уплотнения [50, 113, 140, 155, 157].

Относительно давно в технологии бескислородных материалов и керметов применяют металлические добавки, такие как Fe, Ni и Co, которые плавятся при более низких температурах и смачивают тугоплавкие частицы борида/карбида/нитрида, которые приводят к более быстрому массопереносу и перегруппировке частиц и одновременно приводят к достижению лучшего уплотнения при более низких температурах и более коротком времени за счет спекания в жидкой фазе [140, 155, 157, 160]. Однако проблема с использованием металлических добавок заключается в том, что при сверхвысоких температурах металлическая и интерметаллическая фазы размягчаются и плавятся, что значительно ухудшает механические свойства и сопротивление ползучести. Поэтому подход с использованием металлических спекающих добавок непригоден для уплотнения УВКТМ [140, 155, 157].

Спекание с использованием жидкой фазы также реализовано при использовании неоксидных добавок, особенно на основе кремнийсодержащих соединений: MoSi_2 , ZrSi_2 , TiSi_2 , WSi_2 и TaSi_2 или их смесей с SiC [105, 140, 155–157, 160–168]. Такие добавки привели к улучшению уплотнения и механических свойств большинства тугоплавких боридов, а также карбидов [169]. Следует отметить, что добавки на основе кремния вступают в реакцию с поверхностными оксидными фазами (такими как V_2O_3) с образованием SiO_2 , и целого ряда боросиликатных ликвирующих стекол, которые выступают переходной жидкостью при температуре выше ≈ 1850 °C и усиливает уплотнение, а заодно и стойкость к окислению при образовании боросиликатных пленок на поверхности консолидированного материала в процессе службы.

Также отмечено успешное применение AlN , ZrN и редкоземельных оксидов/боридов, включая La_2O_3 , LaB_6 , NdB_6 и EuB_6 , в качестве спекающих добавок к боридам для улучшения как спекаемости, так и повышения их служебных и ресурсных характеристик [105, 140, 157, 170–173]. Введенные нитриды удаляют V_2O_3 с поверхности зерен, их расположение на межзеренной границе также предотвращает рост зерен основной фазы. Тем не менее, проводимая последние два десятилетия масштабная исследовательская деятельность, связанная с изучением использования добавок для достижения улучшенного уплотнения путем твердофазного спекания и сопутствующего улучшения механических свойств УВКТМ, показала, что в большинстве случаев спекания без давления трудно достичь плотностей, близких к теоретическим [92]. Поэтому, большинство УВКТМ и композитов на их основе уплотняются с использованием методов спекания под внешним давлением, таких как ГП и СПС.

С целью уменьшения температуры спекания и одновременного модифицирования некоторых свойств композитов применяют добавки, совместимые с основой. В частности использование, например, 5 об. % Si_3N_4 или 10 об. % ZrSi_2 , TaSi_2 или MoSi_2 как в дисперсных УВТКМ, так и волоконно-упрочненных (углеродные нити) доказало их эффективность в повышении уплотнения и стойкости к окислению [174, 175]. Было показано, что температура начала спекания находится в диапазоне 1550–1580 °С, по сравнению, по меньшей мере, с 1900 °С для ZrB_2 [133]. Несмотря на снижение температуры спекания, наблюдалось образование SiC и ZrC , в зоне контакта боридов и силицидов с углеродным волокном [175]. Однако, несмотря на образование хрупких фаз, упрочнение за счет вытягивания все равно происходит из-за луковичной структуры углеродных волокон [176]. Авторы [177] сообщают, что активируются другие механизмы упрочнения, либо отклонение трещины, либо в композитах со слабой матрицей, таких как пористый $\text{C}_{\text{волокно}}\text{-ZrB}_2$ [178], с механизмом разрушения, аналогичным тому, который происходит в оксидно-оксидных керамоматричных волоконно упрочненных материалах [179]. В [92] обобщены термомеханические характеристики, достигаемые при горячем прессовании УВТКМ, включая параметры достигнутой структуры и физико-механические свойства.

Применение СПС [180–182] для УВТКМ армированными волокнами позволяет спекать керамику за короткое время благодаря высокой скорости нагрева ($\approx 1000 \text{ }^\circ\text{C мин}^{-1}$) и уменьшенному времени выдержки (несколько минут), что потенциально сокращает время взаимодействия волокна с матрицей [180]. Относительная плотность 96,7 %, для образцов из $\text{ZrB}_2\text{-C}_f$, спеченных при 1900 °С, были значительно выше, чем для аналогичных образцов, изготовленных обычным ГП, которые характеризуются только 85 % от их теоретической плотности. Ли и др. [181] исследовали влияние температуры на целостность композитов, изготовленных из волокон SiC (Hi-Никалон типа *S* с покрытием BN толщиной 200 нм) в матрице из ZrB_2 с добавками MoSi_2 , B_4C и углерода. Хрупкость композита наблюдалась при спекании при температуре выше 1600 °С; это объяснялось разрушением волокон, превращением зерен ZrB_2 в довольно мягкие BN и разложение BN вследствие реакции с ZrO_2 , B_4C и C .

Насири и др. [183] использовали спекание без давления для композитов $\text{C}_f\text{-ZrB}_2$, но при температурах, превышающих 2100 °С, что приводит к неизбежному росту зерен диборида и получению средних величин прочностных показателей. Подводя итог, можно сказать, что ГП является наиболее распространенным способом термообработки УВТКМ, который одновременно сокращает время обработки и позволяет достичь высокой плотности материала. Однако высокое давление и температура, связанные с этим, отрицательно сказываются на целостности армирующих компонентов – волокон и созданных на их основе

двумерных или трехмерных каркасных структур. Использование спекающих добавок также требует специфического их выбора в случае применения в армированных материалах, так как они с одной стороны условия спекания и ускоряют уплотнение, но с другой стороны могут образовывать хрупкие фазы на границе раздела волокно/матрица, и, следовательно, при их использовании наблюдается лишь незначительное повышение трещиностойкости всего материала. СПС способствует уплотнению при более низких температурах и за более короткое время, но по-прежнему требуются добавки, внешнее давление и высокие температуры (по сравнению с другими производственными процессами, такими как *RMI* и *CVI*) [92].

В качестве базового материала для УВТКМ можно рассматривать наиболее изученную керамику в системе ZrB_2-SiC , при эксплуатации такого композита основными параметрами следует считать теплопроводность, КТР, прочность, трещиностойкость и твердость композитов. Структура дисперсно-упрочненных самоармированных частицами ZrB_2 керамик ZrB_2-SiC , была исследована в [74, 184]. В результате установлено, что прочность при растягивающих напряжениях керамик ZrB_2-SiC при комнатной температуре в большей степени зависит от размера зерен SiC , а не от морфологии и размера частиц ZrB_2 ; с увеличением размера частиц SiC значительно понижались как прочность, так и ударная вязкость керамики [185]. Было обнаружено, что высокотемпературная прочность УВТКМ ZrB_2-SiC связана с примесями на границах зерен и с состоянием контактов между частицами на этих границах; при повышенных температурах, примеси вызывают размягчение керамики что приводит к снижению ее прочности при изгибе [186–190]. Для удаления оксидных примесей предлагается вводить в данную керамику карбидный компонент, например путем добавления WC в ZrB_2-SiC , получают прочную керамику без введения волокон [191].

1.6 Современные подходы к разработке УВТКМ

Сообщается [191–193], что была успешно разработана керамика $ZrB_2-SiC-WC$, которая характеризуется отсутствием снижения прочности до $2000\text{ }^\circ\text{C}$. Поэтому в этой главе основное внимание будет уделено механическим свойствам УВТКМ (*УНТСМС*).

Взаимосвязь и анализ влияния структурных элементов, в частности пористости, на показатели предела прочности и модуля упругости армированных волокнами УВТКМ на основе боридов приведен в [92]. Автор отмечает, что образцы, полученные с использованием *RMI* (в основном подразумеваются процессы силицирования), характеризуются более низкими значениями открытой пористости, обычно $< 10\%$. При использовании дополнительной и последующей стадии горячего прессования наблюдалась уменьшение

открытой пористости до величин менее 5 % [176]. Размер пор наполнителя и его распределение в пористых заготовках также очень важны для уменьшения пустот в композитах, поскольку они связаны с капиллярным давлением, движущей силой расплава во время *RMI*. Проведя анализ данных, полученных авторами [178, 194–198], Мурфи отмечает, что меньшая открытая пористость не всегда означает более высокую прочность при изгибе. На самом деле, значения прочности при изгибе многих УВТККМ, особенно тех, которые производятся *RMI*, обычно составляют менее 200 МПа. Низкая прочность также наблюдалась у образцов, изготовленных из 1D- или 2D-стекированных тканей горячим прессованием [178]; детальные исследования показали, что в этих образцах обнаружены дефекты, такие как трещины и пустоты. Как для *RMI*, так и для ГП-материалов, низкая прочность, вероятно, является результатом наличия остаточных напряжений, которые, в свою очередь, будут возникать при охлаждении после уплотнения в результате несоответствия КТР между матрицей, волокном и/или непрореагировавшим расплавом. Дефекты чаще всего возникают в плотных образцах, где нет свободного пространства для снятия напряжения, что подтверждает причину, по которой прочность композитов, изготовленных *RMI* и ГП, обычно ниже по сравнению с материалами, полученными комбинацией *PIP* и *CVI* [199]. Подробное обсуждение влияния остаточных напряжений на накопление термических повреждений в УВТК, армированных филаментными углеродными волокнами C_f , можно найти в [200]. Образцы керамики C_f /ZrC–SiC, полученные модифицированным методом *RMI* (инфильтрация Si в нанопористые заготовки C_f /ZrC–C,) демонстрируют значительно более высокую прочность ≈ 380 МПа [197]. Авторы утверждали, что отличные механические характеристики могут быть объяснены более плотной микроструктурой, малым количеством остаточных Si или C, отсутствием микротрещин на межфазной границе и упрочнением контактов волокно–матрица.

Было также показано [176], что дополнительное ГП или ГИП позволяют уплотнить материалы и значительно снизить в них количество крупных дефектов, что позволяет улучшить их механические свойства до 1500 °С. Следует отметить, что трещиностойкость (определяемая методом изгиба балки с шевронным надрезом) для керамики с 2D-армированием C_f композита ZrB₂–SiC–Si₃N₄, изготовленного путем инфильтрации суспензии и горячего прессования, достигает величин $K_{IC} = 9,6 \pm 0,7$ МПа м^{1/2} [176], что значительно выше, чем для керамики ZrB₂–SiC, подвергнутой горячему прессованию в аналогичных условиях ($K_{IC} = 3–5$ МПа м^{1/2}) [201, 202]. Величина K_{IC} 1D-армированных C_f композитов ZrB₂–SiC [203] варьировалась от 4,75 до 8,35 МПа м^{1/2}. Кривые зависимостей напряжения от деформации всех образцов во время измерений трещиностойкости показали квазихрупкое разрушение и значительное вытягивание пучков волокон, в то время как вытягивание

отдельных волокон наблюдалось для образцов с более высоким K_{IC} и менее прочной границей раздела волокно/матрица.

По сравнению с композитами, армированными частицами, ожидается, что композиты, армированные волокнами, будут демонстрировать значительное внешнее упрочнение в результате вытягивания волокна с распространением трещины. Как отмечает автор [92] кривая трещиностойкости, или R -кривая (сопротивление материала как функция расширения трещины [204]), недостаточно хорошо изучена в области армированных волокнами УВТКМ.

В целом, УВТКМ должны иметь малый КТР, поскольку во время эксплуатации может происходить их разрушение при резком повышении температуры в результате дисбаланса внутренних тепловых напряжений. Приведенные в [92] данные по величинам КТР позволяют отметить, что его величина для не содержащих волокон композитов колеблется около $7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, причем изменение в зависимости от температуры относительно невелико, а разница между карбидами переходных металлов и боридами так же не очень велика. Естественно, на КТР монолитных УВТКМ может влиять присутствие добавок вторых фаз, таких как MoSi_2 , TaSi_2 , ZrSi_2 и др. Пиенти и др. [205, 206] обнаружили, что добавление SiC значительно снижает КТР HfC и TaC из-за более низкого КТР SiC ; в то время как легирование TaSi_2 или MoSi_2 вызывал лишь незначительное изменение значения. Циммерманн и др. [207] также сообщили, что добавление 30 об. % SiC к ZrB_2 приводило к снижению КТР только при высоких температурах (1300–1675 К), в то время как при более низких температурах (300–1300 К) этот эффект не наблюдался. КТР армированных УВТКМ значительно ниже, чем у соответствующих монолитных УВТКМ, из-за значительно более низкого КТР углеродных и карбидокремниевых волокон (C_f , SiC_f). Однако анизотропия свойств, вызванная присутствием волокон, может вызывать и анизотропию расширения материала в направлении вдоль волокон или перпендикулярно преимущественному расположению филаментных элементов структуры [208]. Так же необходимо иметь в виду, что значительная разница в величине КТР между углеродным волокном и матрицей УВТМ также может приводить к остаточным напряжениям в материале и оказывать значительное влияние на механические свойства керамик.

Теплопроводность боридов выше, чем у карбидов, это связано с меньшим атомным весом, приводящим к более высокой температуре Дебая. Например, Го и др. [209] указали, что введение MoSi_2 в ZrB_2 приводит к снижению теплопроводности, в то время как 5–30 об. % SiC увеличивает значения λ [210, 211]. В ряде работ [206, 212–215] указано, что наличие дефектов, таких как пористость, может значительно снизить теплопроводность. Отчасти это связано с тем, что теплопроводность газов близко к нулю, а отчасти из-за

рассеяния фоонов, поэтому более плотные материалы, как и ожидалось, имеют более высокие значения теплопроводности.

Поведение не оксидных керамических материалов при окислении в значительной степени зависит от свойств продукта окисления и сочетания физических и химических процессов, происходящие на поверхности, подвергающейся воздействию кислородсодержащей атмосферы. В целом, химический состав, структура и текстура окисленной поверхности определяют устойчивость керамического материала к окислению [94]. Однако быстрое окисление боридов и карбидов при температуре ≈ 600 °C приводит к образованию V_2O_3 , который испаряется при температуре выше 1000 °C, углеродная составляющая карбидов превращается в газообразные CO/CO₂ при $T > 500$ °C [95, 140, 216]. Сообщается, что ZrB_2 обладает большей защитой по сравнению с ZrC в отношении окисления при температуре до 1200 °C из-за образования ZrO_2 , содержащего расплавленный слой оксида бора, тогда как только пористый ZrO_2 образует ZrC , который не защищает от дальнейшего проникновения кислорода [118].

Исследования по окислению диборидов [130] и УВТКМ на основе ZrB_2 , HfB_2 , ZrC , HfC , SiC и их комбинаций за последнее десятилетие [105, 113, 165, 217–221]. Модификация химического состава оксидного поверхностного слоя, приводящая к уменьшению диффузии кислорода внутрь, является одним из способов регулирования стойкости неоксидных керамических изделий к окислению. Эта модификация может быть осуществлена путем изменения объемного состава материала или нанесения подходящих покрытий [92, 220]. Низкая стойкость ZrC к окислению рассматривается как серьезное ограничение при применении при высоких температурах в присутствии кислорода. Многочисленные исследования [222–227] сообщалось о поведении ZrC и HfC при окислении в зависимости от температуры, времени, парциальных давлений кислорода и добавок для спекания (тип и их количество). В целом, окисление ZrC контролируется диффузией, как и для других УВТКМ, и окисление проявляется преимущественно вдоль границ зерен в спеченных материалах [226]. Начальная температура окисления определена в 300 °C для стехиометрического или почти стехиометрического ZrC , независимо от давления кислорода [223]. Считается, что перед образованием диоксида циркония вследствие диффузии кислорода образуется тонкий промежуточный слой оксикарбида [222, 228]. При повышенных температурах кристаллический оксикарбидный слой может стать аморфным, из которого впоследствии будут формироваться кубические/тетрагональные нанокристаллы диоксида циркония. Сообщалось также, что кубический ZrO -подобный оксид образуется после низкотемпературного окисления, что подтверждено измерениями с использованием фотоэлектронной спектроскопии [227, 229]. Известно, что добавление металлов с более

высокой валентностью в решетку ZrO_2 уменьшит концентрацию кислородных вакансий и диффузию, которые уменьшают транспорт кислорода через каркасную фазу, и, таким образом, это также может улучшить устойчивость к окислению/абляции [94, 113].

В работе [230] проведено исследование по окислению и термоабляции армированных углеродом УВТККМ, процесс окисления рассматривали с целью выработки механизма и способов защиты углеродных волокон и, следовательно, границ раздела волокно/матрица от окислительной среды. Покрытия на границе раздела волокон могут служить реакционными и диффузионными барьерами в агрессивных условиях эксплуатации, защищая нижележащие волокна от окисления [231, 232]. Критически важно, чтобы все волокна были равномерно покрыты, поскольку волокна с плохим покрытием или без покрытия могут сцепляться с матрицей, повышая прочность соединения волокна с матрицей и, следовательно, снижая вероятность образования трещин, отклоняющаяся вдоль границы раздела. Окисление поверхности волокна также ухудшит свойства волокна, что приведет к потере волокна и, следовательно, прочности композита [232]. Сообщалось, что многослойное покрытие $SiC-Si-ZrB_2$, нанесенное методом пакетной цементации на C/C композиты [233], обладает превосходной стойкостью к окислению при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение более 386 ч благодаря образованию интегрированного слоя $SiO_2-ZrSiO_4$. Также было обнаружено сохранение 84 % прочности при изгибе после 20 термических ударов при температуре от $1500\text{ }^\circ\text{C}$ до комнатной.

Покрытие $\alpha-SiC_{nanowire}-SiC-Si/SiC-ZrB_2-ZrC$ также было нанесено на C/C композиты комбинированным способом пакетной цементации и *EPD* [234] с целью повышения стойкости к окислению. По сравнению с бескерновым покрытием $SiC-ZrB_2-ZrC$, упрочненное керновое покрытие *EPD-SiC* продемонстрировало значительно улучшенную стойкость к окислению и термическому удару, что было связано с меньшим размером образовавшихся трещин. Считалось, что последнее происходит благодаря наличию керновой сердцевин, помогающей уменьшить возникающие термические напряжения и увеличивающих прочность покрытия и его ударная вязкость [234]. Комбинация ZrB_2 или HfB_2 и SiC , нанесенная методом *CVD* на C/C композиты, обеспечивала защиту от окисления даже во влажном воздухе [235]. Поскольку роль второй фазы в поведении при окислении остается принципиально одинаковой независимо от того, является ли материал УВТК или УВТККМ, большая часть приведенного ниже обсуждения основана на данных о поведении при окислении УВТК. Добавление кремнеземообразующих или редкоземельных элементов, в частности силицидов, SiC , Si_3N_4 , Ti_3SiC_2 , Y , La , Eu , Ce и Yb , может снизить скорость окисления за счет образования пленки из более стабильного боросиликатного стекла с включениями или слоями оксидов редкоземельных элементов (RE) до $\approx 1600\text{ }^\circ\text{C}$ (для $Si-$

образующих) и > 2000 °C (для оксидов RE) [113, 125, 153, 188, 189, 202, 216, 236–249]. Влияние добавок SiC на поведение диборидов или карбидов Zr и Hf при воздействии воздуха при повышенных температурах изучали авторы [220, 221, 243, 250–253]. Изотермически окисленная поверхность керамики $ZrB_2-SiC-ZrC$ была окислена до белой фазы ZrO_2 , которая была частично покрыта тонким слоем, обогащенным SiO_2 , при температуре 1600 ± 15 °C в 2 мин. Толщина оксидного слоя увеличивалась по мере увеличения времени окисления до 40 мин с сопутствующим увеличением количества пор в оксидном слое [254]. Шаффер [255] и Пастор и Мейер [256] оценивали стойкость ZrB_2 к окислению с добавками силицидов Ta, Nb, W, Cr, Mo, Zr, $Mo_{0,5}Ta_{0,5}$ и $Mo_{0,8}Ta_{0,2}$. Эксперименты по окислению с различными пропорциями $MoSi_2$ (1–20 мол. %) были проведены при 1950 °C, и заявленный оптимальный состав составил 10 мол. % добавки для ZrB_2 .

Керамика ZrB_2-MoSi_2 с содержанием 10 мол. % дисилицида продавалась компанией *Carborundum*, США, под торговым названием «*Boride-Z*» [94, 255]. Пастор и Мейер [256] сообщили, что состав $ZrB_2 + 15$ мас. % $CrSi_2$ наиболее устойчив к окислению. Окисление влияет на прочностные характеристики УВТК неоднозначно. Образцы керамики $ZrB_2-SiC-ZrC$, окисленные при 1400 °C в течение 30 мин, имели $\sigma_{изг} = 660$ МПа, что выше, чем при комнатной температуре – 580 МПа [69]. По мнению авторов [69] образование оксидных слоев привело к: (1) заживлению поверхностных дефектов, (2) увеличению прочности при изгибе, (3) образованию зоны сжимающих напряжений под поверхностными оксидными слоями, (4) снижению теплового напряжения и (5) диссипации тепловых напряжений. Эти пять аспектов улучшили стойкость керамики $ZrB_2-SiC-ZrC$ к тепловому удару. Таким образом, образовавшийся тонкий оксидный слой действовал как защитный слой и предотвращал дальнейшее окисление, а также залечивал поверхностные дефекты и изъяны. Одним из ключевых результатов, полученных на основе боридов и карбидов Zr и Hf с добавками на основе Si при температурах до 1500 °C, является образование оксидного слоя различного состава, включая: (1) стеклообразный слой с высоким содержанием SiO_2 на поверхности (верхний слой), (2) тонкий слой ZrO_2/HfO_2-SiO_2 (промежуточный слой с возможным образованием силикатов циркония или гафния [113]) и (3) матричная фаза, обедненная Si (под вышеуказанным слоем), и (4) незатронутая матричная фаза [221, 251, 253, 254, 257–262]. Было исследовано окислительное поведение композитов на основе TaC и HfC с добавлением 15 об. % коротких волокон SiC *Tyranno SA3* [205]. Сообщалось, что изучение поведения при окислении керамических композитов ZrB_2-SiC , армированных непрерывным углеродным волокном, показало, что при концентрации SiC 15 об. % образуется однородный защитный слой боросиликатного стекла, которое покрывало весь образец и сводило к минимуму выгорание волокон [263]. Присутствие 8 мол. % W в ZrB_2 образовало оксидный

слой на границе раздела WO_3/B_2O_3 , который улучшил адгезию окисленных слоев, и в частности, оксида ZrO_2 к композиту [264]. Талми и др. [265] сообщалось, что добавки TaB_2 к ZrB_2 –20 об. % SiC были более эффективны в повышении стойкости к окислению при температурах от 1200 до 1400 °С, чем добавки других боридов переходных металлов IV–VI групп, включая Cr , Nb , Ti и V . Аналогичным образом, также сообщается о добавлении редкоземельных элементов в форме их боридов (NdB_6 , LaB_6 , EuB_6) к ZrB_2 для улучшения стойкости к окислению по сравнению с монолитным ZrB_2 [124, 170]. LaB_6 также был идентифицирован как полезная добавка к ZrB_2 – SiC на основе его способности действовать как модификатор для ZrO_2 , который стабилизирует образование тетрагональной фазы [124, 220]. При добавлении больших количеств соединений РЗЭ на основе продуктов их окисления и продуктов окисления основного бориды, на поверхности керамики формируются слои перовскитоподобных соединений – цирконатов и гафнатов РЗЭ, которые также защищают материал от окисления при температурах выше 1600 °С [113]. Поведение при окислении направленно-закристаллизованных эвтектических композитов LaB_6 – ZrB_2 *in situ* было изучено Ченом и др. [266], которые сообщили, что постоянная параболической скорости окисления (kp) составляет $9,71 \cdot 10^{-3} \exp(-31000/RT)$ мг² см⁻⁴ мин⁻¹ в диапазоне 912–1094 °С. При температуре выше 1094 °С наблюдалось ускоренное окисление с образованием обогащенного La_2O_3 борного стекла B_2O_3 , с дефицитом ZrO_2 во внешних слоях [76, 267]. Известно также, что фазы пироклора, связанные с оксидами ZrO_2 и редкоземельных элементов, демонстрируют значительно меньшую диффузию кислорода, чем ZrO_2 [94, 113, 125, 268].

В литературных источниках отмечается, что текстура материалов влияет на механические свойства, также сообщается, что текстура играет важную роль в стойкости к окислению. Например, Ни и др. [269] сообщили, что текстурированный материал на основе HfB_2 обладает гораздо лучшей стойкостью к окислению за счет образования богатого стеклообразного слоя SiO_2 на специально ориентированной матрице. Однако подобные наблюдения не были замечены в композитах ZrB_2 – SiC [269]. О поведении HfB_2 при окислении с добавлением SiC и других силицидов также сообщалось в источниках [270–273]. Поведение HfB_2 – $TaSi_2$ при окислении аналогично поведению диборидов с добавками $MoSi_2$ при температурах до 1900 °С [274]. Добавки SiB_6 (10 и 20 об. %) к HfB_2 повышают стойкость к окислению, достигаемая окалиностойкость не превосходит таковую в случае добавок SiC [94]. В свою очередь при введении в карбид кремния модифицирующих добавок диборидов приводило к образованию соответствующих оксидов на поверхности боросиликатного стекла. Добавление TaB_2 в HfB_2 повышает окалиностойкость материала. В качестве примера реализации указанного способа можно привести работу [275]: легирующие

добавки боридов получали при помощи боро/карботермического восстановления смеси соответствующих оксидов, полученных в свою очередь способом совместного осаждения, способствующим тщательному перемешиванию компонентов на субмикронном уровне. Атом Та из легирующей добавки замещает атом Нf в решетке HfB_2 с образованием твердого раствора $(\text{Hf,Ta})\text{B}_2$, который играет ключевую роль в стабилизации продуктов окисления HfB_2 в тетрагональной фазе. Результаты испытаний на окисление в статической печи при температуре 1400–1600 °С показали, что добавление Та ингибировало образование моноклинного HfB_2 и почти полностью стабилизировало оксид гафния, получающийся из окисленного HfB_2 в тетрагональной фазе. Таким образом, удалось избежать изменения объема из-за тетрагонально-моноклинного фазового превращения HfO_2 , что привело к образованию более плотного и стабильного оксидного слоя.

Из литературы известно, что боратные и силикатные стекла, содержащие оксиды переходных/редкоземельных металлов, проявляют сильную тенденцию к фазовому разделению в результате несмешиваемости на фазовой диаграмме [276]. Системы, проявляющие такую несмешиваемость, характеризуются резким повышением температуры ликвидуса и повышенной вязкостью. Как показано соотношением Стокса–Эйнштейна [277], последнее уменьшает скорость диффузии кислорода через поверхностный оксидный слой, поскольку коэффициент диффузии обратно пропорционален вязкости. Еще одно потенциальное преимущество повышенной вязкости продуктов окисления связано с тем, что наряду с увеличением температуры ликвидуса, происходит подавление испарения бора из стекла [94]. Исследование стойкости к окислению диборидов Hf, Zr, Ti, Ta и Nb при температуре от 1200 до 2200 °С с использованием образцов с индуктивным нагревом в проточных смесях He–O₂ показало, что наиболее стойким к окислению является HfB_2 , за которым следует ZrB_2 [94, 278], а затем другие дибориды, такие как TiB_2 , TaB_2 и NbB_2 [220, 279]. Опила и др. [94] также сообщили, что добавление 20 об. % TaSi_2 улучшило окислительную способность $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$ до 1627 °С на воздухе, однако его добавление не показало какого-либо улучшения в системе $\text{HfB}_2\text{--SiC}$. В [271] образцы $\text{HfB}_2\text{--SiC}$ с добавками WC и WB окисляли при 1600 и 1800 °С, сообщалось, что полученные оксидные чешуйки были такой же толщины, как и у базовых материалов, что свидетельствует о том, что стойкость к окислению не изменялась. Однако, когда образцы подвергли окислению при 2000 °С, сообщалось об уменьшении толщины окалины на 30 % из-за образования более вязкого стекла с разделением фаз во внешних областях окалины и более плотного внутреннего слоя из HfO_2 , который ограничивал проникновение кислорода в образец [271]. Аналогичные наблюдения были сделаны авторами работ [264, 280], которые отметили улучшение окалиностойкости при добавлении соединений вольфрама к ZrB_2 . Было показано,

что сформированные *in situ* нитевидные кристаллы SiC (SiC_w) улучшают стойкость к окислению композитов на основе HfB_2 [281], в то время как покрытия HfB_2 -SiC-Si/SiC Si/SiC, нанесенные методом CVD на C/C композиты, улучшают стойкость к окислению и снижают существующие термические напряжения. Наконец, было показано, что использование нитридных добавок приводит к разрушению оксидной окалины и потере защитных свойств при температурах до 1400 °C [220, 259]. Таким образом, стойкость УВТТКМ к окислению может быть значительно улучшена за счет введения в состав добавок, приводящих к образованию поверхностного слоя из несмешивающихся многокомпонентных стекол. В результате повышения температуры ликвидуса и вязкости, а также понижения диффузионной способности кислорода в несмешивающихся стеклах происходит улучшение стойкости композитов к окислению. Полезно оптимизировать тип и количество стеклообразующих элементов в виде добавок в УВТТКМ в том числе и армированные для получения высокой стойкости их к окислению и абляции при применении при сверхвысоких температурах. Хотя добавление вторых фаз может повысить стойкость к окислению, существует также необходимость в оптимизации типа и количества второй фазы, чтобы оптимизировать и сбалансировать присущие компонентам свойства (механические, физические, термические).

1.7 Принципы создания и технология высокотемпературной и ультравысокотемпературной композиционной керамики на основе диборидов

УВТКМ на основе боридов перспективны для потенциального использования в качестве теплозащитных конструкций и деталей двигателей летательных аппаратов следующего поколения (в том числе и гиперзвуковых), для создания конструктивных узлов космической техники многоразового применения, в том числе возвращаемых на землю, а также в наземных энергетических установках [133, 282–286]. За два последних десятилетия сообщается об успешных испытаниях керамических материалов на основе диборидов переходных металлов IV группы, причем наибольшее внимание при изучении и разработке технологий изготовления кромочных материалов, деталей горячего тракта реактивных ЖРД и турбовинтовых двигателей уделяется диборидам гафния и циркония из-за проявления ими уникального сочетания высокой температуры плавления, химической стабильности, механических свойств, высокой теплопроводности и стойкости к эрозии, абляционному воздействию и окислению [130, 133, 287, 288]. Керамика на основе TiB_2 имеет много общего с керамикой на основе ZrB_2 и HfB_2 , но характеризуется несколько меньшими температурами плавления и высокой испаряемостью продуктов окисления, плохой устойчивостью этих продуктов к абляции.

Высокий процент ковалентных связей в материалах на основе диборидов титана, циркония и гафния обеспечивает высокую температуру плавления ($> 3000\text{ }^{\circ}\text{C}$), высокую прочность и устойчивость к химическим воздействиям. Кроме того, высокий процент доли ковалентной связи, в ковалентных металлоподобных боридах d -элементов и низкий коэффициент самодиффузии очень затрудняют уплотнение чистых MeB_2 [289]. С другой стороны, как и все хрупкие материалы, MeB_2 обладает такими недостатками, как относительно низкая вязкость разрушения, низкая механическая надежность и чувствительность к медленному или подкритическому росту трещин, которые препятствуют широкому применению этих материалов. В частности, для мономатериалов на основе диборидов отмечено значительное снижение высокотемпературных механических свойств, пониженная устойчивость к тепловому удару и окислению при $T > 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, что является серьезными препятствия для потенциального применения при сверхвысоких температурах. Указанные недостатки боридных материалов требуют значительных исследовательских усилий, направленных на разработку технологических приемов и подбору исходного сырья с целью улучшения спекаемости, ударной вязкости и высокотемпературной надежности керамики из MeB_2 [290–293].

Улучшить спекаемость диборидных материалов позволяет уменьшение исходного размера частиц и подбор соответствующих эффективных методов консолидации порошковых материалов при повышенной температуре, также эти дибориды можно уплотнить до плотности близкой к теоретической путем введения добавок для спекания и/или под высоким давлением [289, 291–293], причем желательно чтобы добавки выполняли роль модификаторов свойств материалов. Без спекающих добавок для уплотнения диборидов обычно требуются высокие температуры и внешнее давление (горячее прессование (ГП), горячее изостатическое прессование (ГИП), электроискровое (плазменное) спекание под давлением (СПС)) [294–298]. Фактически с 1960-х по 1990-е годы значительные усилия исследователей были направлены на уплотнение коммерчески доступных нереактивных порошков диборидов. Исследования были сосредоточены на способах активизации спекания без давления, чтобы можно было изготавливать более крупные детали более сложной формы, поскольку ГП имеет ограничения, связанные как с размером, так и с геометрией получаемых изделий. Добавки металлов и относительно низкотемпературных соединений, сосуществующих в контакте с боридами или образующих с боридами низкотемпературные фазы, применяются для жидкофазного спекания с целью получения плотных изделий на основе MeB_2 с незначительно оптимизированными механическими свойствами при более низких температурах спекания.

Значительной перспективой обладает второй путь оптимизации и повышения служебных характеристик материалов на основе боридов - добавление второй фазы в материал, такой как SiC, MeC и MeSi₂, что позволяет улучшить стойкость керамики на основе HfB₂(ZrB₂) к окислению при высоких температурах [133]. Монтеверде и др. [299–301] и Zhang и др. [292, 302–306] систематически изучали влияние различных фаз на уплотнение и свойства керамики из диборидов. Эти исследования позволили расширить знания о механизме уплотнения и структуре фаз, а также об их взаимосвязи со свойствами ультравысокотемпературных материалов на основе MeB₂. Основные результаты данных работ обобщены в обзорных статьях [133, 307, 308], в которых сообщается о прогрессе в исследованиях по вышеуказанным темам.

В настоящее время ограниченная трещиностойкость и низкая устойчивость к термическому удару являются основными препятствиями для широкого применения керамики на основе MeB₂. Известно, что трещиностойкость керамики может быть улучшена различными способами:

1. За счет введения упрочняющих фаз (таких как нитевидные кристаллы или волокна), которые образуют зону, препятствующую прямому распространению трещины [309]. Добавление нитевидных кристаллов SiC [310, 311] и углеродных нанотрубок (УНТ) [312] к матрице MeB₂ повышает механическую прочность материала. Однако волокна SiC, нитевидные кристаллы или УНТ трудно диспергировать в композите, и еще труднее задать им наиболее выгодную ориентацию при компактировании, кроме того волокна SiC склонны легко разрушаться при высоких (> 2000 °C) температурах спекания.

2. Упрочнение при фазовом превращении ZrO₂ при его введении в керамику на основе ZrB₂, что улучшает трещиностойкость напряженной керамики на основе ZrB₂ при комнатной температуре в некоторой степени [313, 314]. Однако данный механизм упрочнения перестает работать при высоких температурах, превышающих температуру обратимого мартенситного превращения тетрагонального ZrO₂ в моноклинный.

3. Использование нитрида кремния и силановой керамики, являющихся одними из наиболее широко используемых веществ для создания конструкционных материалов из-за их высоких механических свойств и хорошей стойкости к тепловому удару [315–317]. Существует возможность стимулировать анизотропный рост зерен Si₃N₄, дополнительно создавая уникальные самоупрочняющиеся взаимосвязанные и/или текстурированные микроstructures, что может не только предотвратить образование скоплений дефектов, но и увеличить возможность образования мостиков и прогибов трещин, что в свою очередь приводит как к повышению прочности, так и к повышению K_{IC} [309]. Такая композиционная керамика обладает более высоким показателем усталостной прочности и повышенным

сопротивлением ползучести, что является результатом образования самоупрочняющейся взаимосвязанной микроструктуры.

Существует еще один подход к получению гетерофазных материалов на основе боридов – применение Zr, Si, B и Mo в качестве сырья или ряда их соединений (B_4C , MeC), которые за счет химического взаимодействия позволят получать 2-х (ZrB_2 – $MoSi_2$) или 3-х (ZrB_2 – $MoSi_2$ – SiC) материалы с частично ориентированными фазовыми составляющими методом реакционного ГП или, например, по двухстадийной технологии сначала совместный синтез из элементов, затем горячее прессование при $1800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 0,5 ч под давлением 20 МПа. [302, 318] В получаемых материалах удлиненные призматические зерна боридов равномерно распределены между зернами других фаз, характеризующихся неправильной формой, причем сплюснутые призмы ZrB_2 , имеют размер в поперечнике 1,0–2,6 мкм и толщину в диапазоне 0,21–0,63 мкм (среднее соотношение сторон ≈ 5). Также исследование структуры материалов показало, что зерна ZrB_2 слабо ориентированы относительно направления горячего прессования [319, 320].

Указанный структурный эффект позволяет увеличить параметр K_{IC} композита ZrB_2 – $MoSi_2$ почти в 2 раза по сравнению с аналогичным параметром для композитов ZrB_2 – $MoSi_2$ (2,3–2,8 МПа·м^{1/2}), полученных другими способами [321, 322]. Зафиксировано в основном межкристаллитное разрушение вдоль удлиненных зерен ZrB_2 , которое сопровождается вытягиванием зерен из матрицы и отклонением трещины.

Подобно композитам ZrB_2 – ZrC_x –Zr, был приготовлен материал на основе ZrB_2 содержащий 20 об. % $MoSi_2$ и 10 об. % металлического циркония, указанный композит обладает пластичностью при повышенной температуре, и высоким текстурированием зерен ZrB_2 –20 об. %. При горячей штамповке были получены листовые материалы на основе дисперсноупрочненного силицидом молибдена и диборидом циркония циркониево-молибденового сплава, в котором пластинчатые зерна диборида были расположены вдоль плоскости листа [323]. Прочность такого кермета на 40 % выше – 871 МПа против 572 МПа. Кроме того, текстурированная горячей ковкой металлокерамика ZrB_2 –20 об. % $MoSi_2$ –Zr продемонстрировала очевидную анизотропную способность к окислению, а поверхность, нормальная к давлению горячейковки, продемонстрировала лучшую стойкость к окислению. Это анизотропное поведение при окислении уже было предсказано Саном и соавторами с использованием первых принципов, основанных на *DFT* [324]. Такая текстурированная керамика на основе ZrB_2 с микроструктурой, усиленной призматическими преимущественно ориентированными зернами, показывает высокие прочностные характеристики при сверхвысоких температурах. Как упоминалось выше, используя аналогичную реакцию *in situ* между цирконием и бором с добавлением кремния и

переходных металлов (Mo, Nb, Ti и W), Ху и др. успешно изготовили пластинчатые порошки ZrB_2 [319]. Считается, что высокоэффективные текстурированные УВТКМ на основе ZrB_2 со структурой, упрочненной продолговатыми призматическими зёрнами, могут быть получены литьем пленок и лент или другими методами при использовании пластинчатых порошков ZrB_2 в качестве сырья [325]. Данный факт нашел подтверждение в работе Лю и соавторов [326] Используя стержнеобразные порошки ZrB_2 в качестве исходных материалов [327, 328], авторы получали монолитную керамику из ZrB_2 и композиты ZrB_2 с содержанием SiC 20 об. % методами ленточного литья и последующего горячего прессования. Было показано, что стержнеобразные зёрна ZrB_2 могут перестраиваться с образованием частично текстурированной структуры в процессе ленточного литья и дополнительно в процессе ГП степень текстуры может быть повышена. Однако после ГП при значительной выдержке (более 15 минут) или при повышении температуры ГП более 2100 °С в конечном продукте не осталось стержнеобразных зёрен ZrB_2 , что объясняется ростом зёрен ZrB_2 вдоль осей a и b , что приводит к «равноосной» морфологии. Тем не менее, предел прочности при изгибе таких композитов превышал 730 МПа и был достигнут как для монолитных композитов ZrB_2 , так и для композитов ZrB_2 с содержанием SiC 20 об. %.

Горячее прессование, искровое плазменное спекание (*SPS*) и спекание без давления (*PLS*) являются тремя основными способами неактивного спекания для получения уплотненной керамики на основе MeB_2 . Во многих источниках сообщается, что спекание под давлением (ГП и *SPS*) может индуцировать преимущественную ориентацию зёрен в некоторых материалах [329]. Однако зёрна самих MeB_2 всегда ориентированы случайным образом в керамике, спеченной под давлением.

Исследование композитов ZrB_2 – ZrC , спеченных в искровой плазме (*SPS*), и керамики горячего прессования на основе TiB_2 показало, что ориентированные зёрна MeB_2 также присутствовали в спеченной под давлением керамике, содержащей большие количества борида. Шим и др. [330] сообщили, что плоскости (001) ZrB_2 частично ориентированы перпендикулярно поверхности образца и слабо в направлении, параллельном поверхности образца подвергнутого *SPS*. Дженсен и др. [331] также выявили предпочтительную ориентацию зёрен в керамике, изготовленной ГП, содержащей TiB_2 . Однако рост кристаллов вдоль соответствующего предпочтительного кристаллографического направления и организация предпочтительно ориентированной структуры зёрен, приводящее к повышению прочности и трещиностойкости весьма ограничены для такой керамики на основе боридов.

В керамике на основе MeB_2 , спеченной без давления, свободный рост зёрен MeB_2 обычно приводит к относительно большому размеру зёрен, что приводит к снижению механических свойств по сравнению с аналогичными композитами, полученными другими

методами. В некоторых случаях высокая температура спекания может в некоторой степени способствовать анизотропному росту зерен; однако этого недостаточно для формирования самоупрочняющейся структуры [332].

О возможности получения самоупрочняющихся УВТМ с продолговатыми зернами ZrB_2 , характеризующихся высокой плотностью, полученных спеканием без давления с использованием промышленных порошков сообщают авторы работ [304, 333, 334], в качестве компонентов применяли порошки ZrB_2 , SiC и WC. Введением в керамику состава 80 об. % ZrB_2 –20 об. % SiC–10 об. % WC в качестве спекающей добавки, были получены традиционным спеканием без давления плотные композиты при температурах в диапазоне от 1900 до 2200 °C. Зерна как SiC, так и ZrB_2 , проявляли пластинчатую морфологию при спекании выше 2100 °C, особенно при 2200 °C. В отсутствие WC, такой же морфологии боридных зерен для образца без добавок достичь не удалось.

Рентгеноструктурный и последующий термодинамический анализ подтвердили наличие двух независимых путей химической реакции внутри материалов: ZrO_2 –WC или ZrO_2 –WC– ZrB_2 , где ZrO_2 образуется в результате загрязнения ZrB_2 кислородом. В результате химической реакции образовалась переходная жидкая фаза, состоящая либо из расплава, содержащего твердые растворы (W,Zr)B, либо (W,Zr)Si₂. Электронно-микроскопический анализ показал, что рост пластинчатых зерен ZrB_2 был связан с растворением и повторным осаждением W и Zr в вышеупомянутой жидкой фазе [333, 334]. В исследовании Занг и соавторов далее было доказано, что присутствие WSi₂ благоприятно для образования зерен ZrB_2 в форме пластин [335]. Аналогичные удлиненные кристаллы ZrB_2 также появлялись при спекании 80 об. % ZrB_2 –20 об. % SiC при добавлении 10 об. % VC при температуре 2200 °C, где соединения V–Si могли образовываться в процессе спекания и ускорять преимущественный рост зерен ZrB_2 [292]. Механизм роста пластинчатых кристаллов ZrB_2 и возможность его контролировать все еще находятся в стадии изучения. По-видимому [325], давление может в некоторой степени препятствовать анизотропному росту зерен ZrB_2 в композитах на основе ZrB_2 , легированных WC. Более того, в керамических композитах ZrB_2 – $ZrSi_2$, легированных WC, при горячем прессовании наблюдалось очень ограниченное количество пластинчатых зерен ZrB_2 , как сообщили Ша и соавторы. [336].

Благодаря уникальной структуре со взаимопроникающими каркасами с большим количеством сильно анизотропных удлиненных пластинчатых кристаллов ZrB_2 , механические свойства (спеченного при 2200 °C) материала не ухудшились из-за большого размера зерен в нем. Напротив, этот материал обладал повышенной прочностью (518 ± 10 МПа) и более высокой трещиностойкостью ($6,5 \pm 0,2$ МПа·м^{1/2}) по сравнению с другими материалами, о которых сообщалось в работах [133, 332]. Повышенная

трещиностойкость была обусловлена механизмом отклонения трещин и транскристаллитным огибанием зерен.

В дополнение к вышеупомянутой обычной керамике следует упомянуть большое количество работ направленных на получение удлиненных зерен MeB_2 в двух и трехфазных материалах на основе систем $\text{B}_4\text{C}-\text{MeB}_2$, $\text{SiC}-\text{MeB}_2$, $\text{MeB}_2-\text{LnB}_6$, $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}-\text{MeB}_2$, $\text{SiC}-\text{MeC}-\text{MeB}_2(\text{Me}_x\text{B}_y)$ с применением направленной кристаллизации из расплавов (эвтектического состава и вне эвтектик) с использованием методов нагрева электронным пучком, лазером, зонной плавки, индукционной плавки [337–345]. Эвтектические композиты TiB_2-TiC (28 мол. % TiB_2 –72 мол. % TiC) демонстрировали пластинчатые зерна TiB_2 и слоистую текстуру ((100) ориентированных пластин TiB_2), тогда как эвтектические композиты $\text{LaB}_6-\text{ZrB}_2$ (80 мас. % LaB_6 –20 мас. % ZrB_2) продемонстрировал ориентированную микроструктуру с волокнами ZrB_2 (диаметр: 0,2–1,2 мкм; длина: ≈ 100 мкм), распределенными в пластинчатой матрице LaB_6 . В работе [342] на основе анализа кристаллизации боридных и карбидных фаз в 37 двойных и тройных системах сделан вывод о влиянии концентрации компонентов на морфологию закристаллизованных зерен. Так для бинарных материалов при концентрации компонента с меньшим содержанием более 38 об. % в материале фиксируется только ламелярная (пластинчатая) микроструктура зерен.

Применение процессов формования литьем с наложением внешнего магнитного поля, позволяет заложить изначальное текстурированное расположение отдельных фаз среди остальных частиц материала, так называемый метод *SMFA* (выравнивание частиц под действием направленного сильного электромагнитного поля) удачно использован при изготовлении текстурированной керамики из слабо реагирующих на внешнее ЭМП частиц (например, Al_2O_3 , TiO_2 , AlN и Si_3N_4). Этот метод включает выравнивание частиц в сильном магнитном поле с индукцией более 10 Тл, во время уплотнения (структурирования) суспензии, что приводит к образованию текстурированной керамики во время последующего спекания [317, 346].

По сравнению с обычными методами формования, технологии создания текстуры *SMFA* обладают такими преимуществами, как независимость от морфологии зерен и возможность применения даже к очень мелким (наноразмерным) зернам. Так же их отличает универсальность и простота процесса изготовления, поскольку хорошо разработаны различные аппаратурные и методические подходы к коллоидному формованию, в частности шликерное литье, электрофоретическое осаждение и гелевое литье. При этом метод очень требователен к качеству и структуре самих дисперсных систем (суспензий), не допускается наличие агломератов и агрегатов, желательнее что бы суспензии имели при этом относительно высокую концентрацию твердой фазы, которая в свою очередь

характеризовалась бы наличием анизотропии кристаллической решетки. Дибориды переходных металлов имеют гексагональную структуру типа AB_2 ; следовательно, метод *SMFA* можно эффективно применить для создания текстурированных материалов на их основе [325].

Авторы [269, 347–349] исследовали возможность использования *SMFA* для керамических композитов MeB_2 , MeB_2-SiC ($Me = Zr, Hf$) и ZrB_2-MoSi_2 . Присутствие магнитного поля приводило к сильной кристаллографической ориентации MeB_2 зерен (установлено путем микрорентгеноспектрального анализа), причем плоскости (001) повернуты перпендикулярно приложенному магнитному полю. То есть главные оси кристаллических ячеек MeB_2 расположены параллельно направлению магнитного поля, что показывает магнитную анизотропию MeB_2 : $\chi_c > \chi_{a-b}$, где χ_{a-b} и χ_c – магнитные восприимчивости вдоль оси a или b и оси c MeB_2 соответственно. Коэффициент ориентации $f(001)$ готовых композитов достигал 0,95. Однако текстура зерен MeB_2 не оказывает значительного влияния на свойства материала, так как после спекания зерна характеризуются сопоставимыми размерами в трех измерениях.

Высокотекстурированные композиты на основе MeB_2 проявляют некоторую анизотропию свойств, взаимосвязанную со структурой материала, в качестве примера можно рассмотреть анизотропию прочности при изгибе текстурированного композита ZrB_2-MoSi_2 [325]. Более того, в [349] продемонстрировано, что текстурирование является эффективной стратегией повышения прочности при изгибе монолитного ZrB_2 , которая достигает высокого значения ≈ 810 МПа при температуре 1600 °С при нагружении в направлении оси c . Повышенная прочность текстурированной керамики при изгибе обусловлена направлением зерен MeB_2 и различными плоскостями скольжения в монокристаллах MeB_2 . Высокие значения прочности при высоких температурах в основном связаны с торможением развития, а иногда и подавлением распространения трещин по границам зерен благодаря прочному соединению на границах раздела чистых ZrB_2/ZrB_2 и значительному энергопоглощению во время пластической деформации при $T > 1400$ °С, что увеличивает прочность при изгибе и растяжении таких материалов [349].

Стойкость к окислению текстурированных материалов на основе систем MeB_2-SiC и ZrB_2-MoSi_2 различается в соответствии с анизотропией их структуры [325] однако данный факт требует дальнейшего изучения и анализа.

Резюмируя вышеизложенные факты, можно сделать вывод, что самоупрочняющаяся микроструктура с удлиненными зёрнами MeB_2 может быть получена либо путем реактивного спекания, путем формирования в композиционной керамике жидкой фазы при спекании, причем способ реактивного спекания обладает большей перспективой. Спекание

под давлением (ГП, СПС) также эффективно для создания текстуры в двух- и более фазных керамических материалах на основе MeB_2 . Благодаря уникальной взаимосвязанной и/или текстурированной микроструктуре удлиненные зерна действуют как упрочняющая фаза, вызывая различные эффекты упрочнения, такие как образование мостиков трещин, прогиб трещин и вытягивание зерен, что приводит к относительно высокой трещиностойкости и прочности. Более того, текстурирование придает анизотропные характеристики эксплуатационным характеристикам композитов на основе MeB_2 . Многофазная керамика с микроструктурой, адаптированной для получения самоупрочняющихся материалов с улучшенными или оптимизированными показателями свойств на основе MeB_2 является основным технологическим трендом последнего десятилетия в области УВТМ (*УНТС*).

С другой стороны, фазы, расположенные на контактах (границе) боридных зерен, являются еще одним ключевым фактором, влияющим на эксплуатационные характеристики керамики. И только тогда, когда прочность и состав фазы на границе зерен являются оптимальными, удлиненные зерна выступают в качестве армирующих элементов, и становятся возможными вышеупомянутые эффекты упрочнения (такие как замедления образования и распространения трещин, прогиб трещин и вытягивание зерен) [325].

Учитывая успехи в технологии керамики на основе Si_3N_4 в области ВТМ, не менее важной становится разработка эффективного способа синтеза дисперсных порошков MeB_2 с удлиненной морфологией. Это позволит дополнительно создать текстурированную микроструктуру с удлиненными зернами MeB_2 и контролируемой зернограницной фазой с помощью литейных способов первичной консолидации и последующей термообработки. Такая керамика на основе MeB_2 обладает высокой вязкостью разрушения, теплопроводностью, надежными механическими свойствами при высоких температурах и стойкостью к тепловому удару, которые могут удовлетворять требованиям применения при сверхвысоких температурах. Огромный потенциал для повышения применимости деталей и высокотемпературных устройств на базе MeB_2 может быть реализован с использованием подхода микроструктурного проектирования, которое в свою очередь обеспечивает развитие и перспективы и будущего практического применения УВТК с высокой организацией микроструктуры.

Глава 2 Характеристика исходных материалов и методики исследования

2.1 Характеристика исходных материалов

Для получения шихт, используемых при создании спеченных композиционных материалов, в работе использовались порошки веществ, указанные в таблице 4. Размеры частиц используемых порошков для синтеза грубодисперсных диборидов, силицидов и карбидов получены при помощи оптической микроскопии, сведения о фазовом составе были получены рентгенофазовым анализом.

2.2 Методы исследования и обработка экспериментальных данных

2.2.1 Подготовка материалов

Измельчение порошков осуществляли с помощью лабораторной вибрационной мельницы в среде неводного растворителя (этиловый, изопропиловый спирт, бензин БР-2) мелющими телами из SiC при массовом соотношении материал, среда помола и мелющие тела 1 : 1 : 10 в течение 48 часов. В процессе помола и абразивного износа мелющих тел в смесь вносится до 3 % мас. SiC, что учитывалось при дозировании навесок.

Смешение компонентов осуществлялось в барабанном смесителе типа «пьяная бочка» с добавкой 5 % мас. пластификатора (парафина) в присутствии мелющих тел из карбида кремния в среде бензина. Из полученных составов одноосным полусухим прессованием получали цилиндрические образцы диаметром 15 мм и высотой 4 мм и прямоугольные призмы длиной 32 мм, шириной 4 мм и высотой (4–5) мм. Вторичную консолидацию керамических материалов проводили свободным спеканием (спеканием без приложения внешнего давления). Цилиндрические и призматические образцы спекали в печи сопротивления СШВЭ 1.2.5 (СНВГ 1.2.1) в атмосфере аргона с изотермической выдержкой в течение 1 часа. Давление прессования и максимальная температура обжига зависит от состава образцов и указаны в соответствующих разделах далее.

Для проведения исследований предварительно синтезировали пентаборид дивольфрама из элементов путем термообработки в вакууме по технологии, отраженной в [350]. Исходный порошок вольфрама подвергали помолу мелющими телами из вольфрама в бензине в течение 30 часов. Проводился синтез из элементов по уравнению реакции:



Таблица 4 – Химический, гранулометрический, фазовый состав исходных порошков

Материал	ГОСТ, ТУ	Марка, производитель	Химический состав, мас. %		Удельная поверхность $S_{уд}$	Размер зерна d , мкм	Фазовый состав (по данным РФА), %	
			Основная фаза	Примеси			Основная фаза	Примеси
SiC	ГОСТ 3647-80	M40, ЗАК	SiC – 98	Fe – 0,2, Ca – 0,2, Al – 0,08, Si _{своб} – 0,6, C _{своб} – 0,1, O – 0,9	–	20–40	α -SiC (6H) > 80	α -SiC (4H, 15R) < 15; SiO ₂ ≤ 3
	–	B-10, Starck	SiC – 97,5	Al – 0,1, B – 0,2, O – 0,3, Fe – 0,015	12,5 м ² /г	0,8–1,0	β -SiC ≥ 70; α -SiC (6H) ≤ 25	α -SiC (4H, 15R) ≤ 5
	–	Sika Sintex 13C (Saint-Gobain)	SiC – 98,5	Fe – 0,2, Si _{своб} – 0,57, C _{своб} – 0,28, SiO ₂ < 0,1	–	1,15	α -SiC (6H) > 80 α -SiC (4H) > 15	α -SiC (33R) ≤ 5
TiB ₂	ТУ 6-09-03-521-86	«Ч», ДЗХР	TiB ₂ – 99,0	Fe – 0,03, C _{своб} – 0,1	–	1–11	TiB ₂ гекс.	–
HfB ₂	ТУ 6-09-03-418-76	«Ч», ДЗХР	HfB ₂ – 98,0	–	–	7–10	HfB ₂ гекс.	–
ZrB ₂	ТУ 6-09-03-46-75	«Ч», ДЗХР	ZrB ₂ – 98,0	C _{своб} – 0,1	2700 см ² /г	3,6	ZrB ₂ гекс.	–
VB ₂	ТУ-6-09-03-261-75	«Ч», ДЗХР	VB ₂ – 99,2	–	–	7–10	VB ₂ гекс.	–
NbB ₂	ТУ 6-09-03-536-89	«Ч», ДЗХР	NbB ₂ – 98,0	C _{своб} – 0,1	–	7–10	NbB ₂ гекс.	–
TaB ₂	ТУ 6-09-03-415-76	«Ч», ДЗХР	TaB ₂ – 99,0	C _{своб} – 0,1	–	7–10	TaB ₂ гекс.	–
CrB ₂	ТУ 6-09-03-385-76	«Ч», ДЗХР	CrB ₂ – 98,0	B _{своб} – 0,4, C _{своб} – 0,1	–	7–10	CrB ₂ гекс.	–
LaB ₆	ТУ 6-09-03-8-75	«Ч», ДЗХР	LaB ₆ – 99,8	Fe – 0,05, C _{своб} – 0,1	–	5–15	LaB ₆ куб.	–

Продолжение таблицы 4

Материал	ГОСТ, ТУ	Марка, производитель	Химический состав, мас. %		Удельная поверхность $S_{уд}$	Размер зерна d , мкм	Фазовый состав (по данным РФА), %	
			Основная фаза	Примеси			Основная фаза	Примеси
YB ₆	ТУ 6-09-03-422-76	«Ч», ДЗХР	YB ₆ – 99,7	C _{своб} – 0,3	–	5–15	YB ₆ куб.	–
CeB ₆	ТУ 6-09-03-421-76	«Ч», ДЗХР	CeB ₆ – 99,0	C _{своб} – 0,1	–	5–10	CeB ₆ куб.	–
GdB ₆	ТУ 6-09-03-239-81	«Ч», ДЗХР	GdB ₆ – 98,0		–	5–10	GdB ₆ куб.	–
MoSi ₂	ТУ 6-09-03-395-74	«Ч», ДЗХР	MoSi ₂ – 98,0		–	15–30	MoSi ₂ тетрагон.	–
WSi ₂	ТУ 6-09-03-376-74	«Ч», ДЗХР	WSi ₂ – 99,0	Fe – 0,05	–	15–30	WSi ₂ тетрагон.	–
VSi ₂	ТУ 6-09-03-18-75	«Ч», ДЗХР	VSi ₂ – 98,0	C _{своб} – 0,3	–	10–20	VSi ₂ гекс.	–
NbSi ₂	ТУ 6-09-03-1-75	«Ч», ДЗХР	NbSi ₂ – 98,0	Fe – 0,1	–	10–20	NbSi ₂ тетрагон.	–
TaSi ₂	ТУ 6-09-03-371-74	«Ч», ДЗХР	TaSi ₂ – 98,0	Fe – 0,05	–	10–20	TaSi ₂ тетрагон.	–
TiC	ТУ 6-09-492-75	«Ч», ДЗХР	TiC – 99,0	Fe – 0,05, C _{своб} – 0,5	–	2–15	TiC куб.	–
ZrC	ТУ 6-09-03-408-75	«Ч», ДЗХР	ZrC – 98,0	Fe – 0,05, C _{своб} – 0,5	–	7–10	ZrC куб.	–
HfC	ТУ 6-09-03-361-78	«Ч», ДЗХР	HfC – 99,0	Fe – 0,05, C _{своб} – 0,1	–	10–20	HfC куб.	–

Продолжение таблицы 4

Материал	ГОСТ, ТУ	Марка, производитель	Химический состав, мас. %		Удельная поверхность $S_{уд}$	Размер зерна d , мкм	Фазовый состав (по данным РФА), %	
			Основная фаза	Примеси			Основная фаза	Примеси
B_4C	ТУ 6-09-668-76	«Ч», ДЗХР	B_4C – 98,0	–	–	7–10	B_4C ромбоэдр.	–
Y_2O_3	ТУ 88 Латв. ССР 038-83	СКТБ ИНХ	Y_2O_3 – 99,8	–	33,0 м ² /г	0,04–0,06	Y_2O_3 куб	–
Al_2O_3	ГОСТ 305599 8	1М АО «Русал»	Al_2O_3 – 98,0	SiO_2 – 0,12, Fe_2O_3 – 0,03; Na_2O+K_2O – 0,3	–	0,5–3	Al_2O_3 ромб.	–
La_2O_3	ТУ 48-4-523-90	«Ч», АО «УНИХИМ»	La_2O_3 – 99,9	–	–	3–8	La_2O_3 гекс.	–
Nd_2O_3	ТУ 48-4-523-90	«Ч», АО «УНИХИМ»	Nd_2O_3 – 99,9	–	–	6–20	Nd_2O_3 гекс.	–
Gd_2O_3	ТУ 48-4-200-72	«Ч», АО «УНИХИМ»	Gd_2O_3 – 99,9	–	–	5–10	Gd_2O_3 куб.	–
CeO_2	ТУ 48-4-523-90	«Ч», АО «УНИХИМ»	CeO_2 – 99,9	–	–	3–6	CeO_2 куб.	–
В аморфный	ТУ 2112-001-49534204-2003	«Ч», АО «УНИХИМ»	В – 92,1	$Si_{своб}$ – 0,3, Mg – 6; Fe – 0,7	–	0,02–0,04	В аморфн.	–
W	ТУ 48-19-417-86	АО «Полема»	W – 99,9	–	–	2–6	W куб.	–

Спеканием в вакууме при температуре 1650 °С с выдержкой при конечных условиях в течение 2 часов. Количество бора в смеси увеличили на 3 % относительно стехиометрического для компенсации возможного испарения реагента или его соединений с примесями.

Дифрактограмма полученного порошка W_2B_5 представлена на рисунке 9.

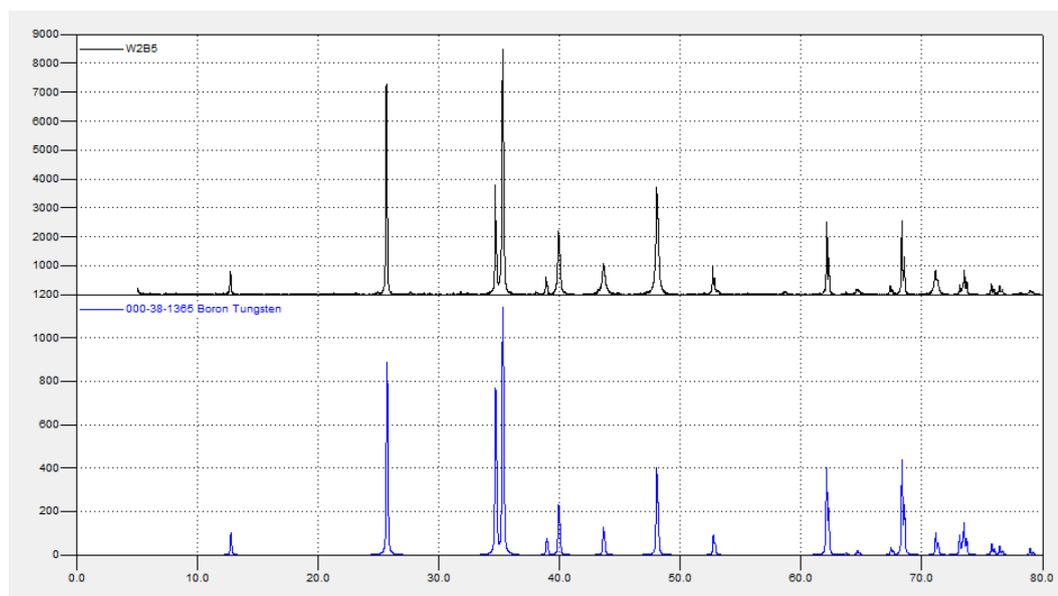


Рисунок 9 – Дифрактограмма полученного спеканием порошка W_2B_5

2.2.2 Определение размеров частиц исходных и измельченных порошков

Определение размера частиц методом лазерной дифракции на анализаторах HORIBA V950, Malvern Mastersizer 3000, Shimadzu SALD-7500 nano проводили в соответствии с международным стандартом ISO 24235. Определялась интенсивность света, рассеянного частицами порошков, диспергированными в жидкой среде, при облучении лучом лазера.

Гранулометрический состав частиц рассчитывался математически на основе теории светорассеяния Ми. В качестве источника излучения использовался полупроводниковый лазер. Приготовление пробы осуществлялось в соответствии со стандартом ISO 14703.

В качестве растворителя использовался абсолютизированный этанол. Перед измерением суспензия исследуемых частиц в растворителе подвергалась ультразвуковой обработке. В процессе измерения осуществлялось механическое перемешивание суспензии.

2.2.3 Определение плотности и пористости материалов

Определение плотности и пористости спечённых керамических материалов

проводилось методом гидростатического взвешивания. Погрешность метода составляет 0,1 г/см³ для плотности и 1 % для открытой пористости образцов.

Кажущаяся плотность ($\rho_{\text{каж}}$, г/см³) рассчитывалась по формуле:

$$\rho_{\text{каж}} = \frac{m_{\text{сух}}}{m_{\text{вл}} - m_{\text{в воде}}} \cdot \rho_{\text{воды}}, \quad (4)$$

где $m_{\text{сух}}$ – масса сухого образца; $m_{\text{вл}}$ – масса образца после обработки в вакууматоре на воздухе; $m_{\text{в воде}}$ – масса образца после обработки в вакууматоре в воде.

Относительная плотность ($\rho_{\text{отн}}$, %) представляет собой отношение кажущейся плотности к теоретической плотности $\rho_{\text{теор}}$:

$$\rho_{\text{отн}} = \frac{\rho_{\text{каж}}}{\rho_{\text{теор}}} \cdot 100 \% \quad , \quad (5)$$

Теоретическая плотность для однофазных материалов является справочной величиной, для многофазных материалов – рассчитывается по аддитивности с учетом объемных долей.

Общая пористость (Π , %) оценивается по формуле:

$$\Pi = 1 - \rho_{\text{отн}} \quad , \quad (6)$$

Открытая пористость ($\Pi_{\text{откр}}$, %) рассчитывалась по формуле:

$$\Pi_{\text{откр}} = \frac{m_{\text{вл}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{вл}} - m_{\text{в воде}}} \cdot 100 \% \quad , \quad (7)$$

где $m_{\text{сух}}$ – масса сухого образца; $m_{\text{вл}}$ – масса образца после обработки в вакууматоре на воздухе; $m_{\text{в воде}}$ – масса образца после обработки в вакууматоре в воде.

2.2.4 Рентгенофазовый анализ

При рентгенофазовом анализе (РФА) исходных порошковых объектов и спечённых композиционных материалов использовался метод порошка. Для съёмки по методу порошка

образцы измельчали до размера частиц менее 60 мкм. Съёмка осуществлялась с использованием CuK_α и CoK_α излучения на дифрактометрах *Shimadzu 7600* и *Rigaku Smart Lab 3*. Для идентификации соединений при РФА использовали программные пакеты комплекса *Smart Lab Studio*.

Уточнение структуры включало определение координат атомов в элементарной ячейке, длины связей. Расчеты осуществляли при помощи программного комплекса *Smart Lab Studio*, основанного на методе полнопрофильного анализа Ритвельда, в котором описывается профиль всей экспериментальной картины рассеяния и проводится сравнительный анализ с теоретической рентгенограммой. Профили рентгендифракционных пиков моделировали с использованием функций псевдо-Войта и Пирсона:

$$I(2\theta) = I_{hkl}[\eta L(2\theta - 2\theta_0) + (1 - \eta)G(2\theta - 2\theta_0)] \quad , \quad (8)$$

где L и G – функции Гаусса и Лоренца соответственно; η – коэффициент смешения функций Гаусса и Лоренца;

$$I_{i,k} = I_{max} \frac{w^{2m}}{[w^2 + (2^{\frac{1}{m}} - 1)(2\theta - 2\theta_0)^2]^m} \quad , \quad (9)$$

где m отвечает за форму пиков;

w – полуширина пика на полувисоте.

Интенсивность фона вычислялась при помощи полинома Чебышева 7-й степени. Асимметрия рефлексов была учтена с помощью специальной поправки. Сдвиг нулевой отметки счетчика и смещение образца были введены в качестве уточняемых параметров в общую процедуру уточнения. Степень совпадения теоретической и экспериментальной рентгенограмм оценивалась с помощью профильного и брэгговского факторов недостоверности, а также критерия χ^2 .

2.2.5 Определение линейной усадки

Усадка (Y , %) образцов определялась по формуле

$$Y = \frac{l_0 - l_1}{l_0} \cdot 100 \% \quad , \quad (10)$$

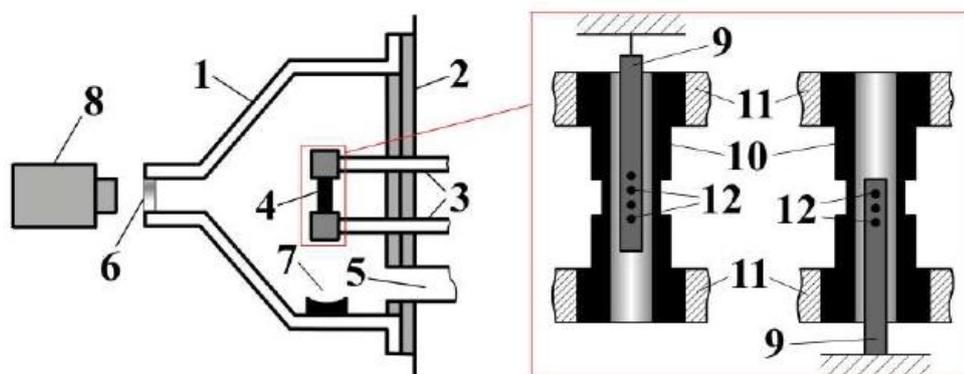
где l_0 – размер образца после прессования; l_1 – размер образца после спекания.

2.2.6 Определение зависимости линейной усадки от температуры

Определение зависимости линейной усадки от температуры проводили на дилатометрической установке в среде аргона или в вакууме до $T = 1900\text{ °C}$ при скорости подъема температуры $300\text{--}500\text{ °C/ч}$ на цилиндрических образцах высотой $8\text{--}10\text{ мм}$, диаметром $8\text{--}10\text{ мм}$. Изменения линейных размеров непрерывно автоматически фиксировались с помощью индуктивного датчика перемещения, аналоговый сигнал передается через АЦП МВА-8 (ОВЕН) в интерфейсную программу «Дилатометр 2.52» разработки Д.В. Королева и перерасчитывались с помощью ЭВМ в относительную величину.

2.2.7 Экспресс-метод определения температуры плавления

В данном исследовании для определения температуры плавления использовался «метод отжига и закалки» и «метод капли». Температуру начала плавления определяли по методу Пирани-Альтертума [351] с помощью пирометра ЛМП-014 с введением поправки на поглощение светового потока в оптической системе, считая излучение в отверстии излучением абсолютно черного тел [352]. Плавление и измерение температуры плавления образцов осуществляли на специальной установке (рисунок 10) в среде аргона при избыточном давлении $0,1\text{--}0,2\text{ МПа}$ при косвенном нагреве.



1, 2 – камера, 3, 11 – токоподводы, 5 – вакуумный тракт, 6 – смотровое окно, 7 – медная чаша, 8 – пирометр, 9 – образец, 4, 10 – трубчатый графитовый нагреватель, 12 – углубление, имитирующее абсолютно чёрное тело

Рисунок 10 – Схема установки для оценки температуры плавления тугоплавких соединений

В качестве нагревателя использовали полый графитовый контейнер с отверстиями, внутри которого образец устанавливался вертикально таким образом, чтобы не допустить соприкосновения со стенками контейнера. Установка позволяет проводить экспрессную оценку температуры появления жидкой фазы до уровня 3500 ± 30 К в вакууме или в среде инертного газа.

В вакуумной камере с водоохлаждаемыми стенками 1, 2 образец 9 закреплён без контакта с трубчатым графитовым нагревателем 10, зафиксированным в водоохлаждаемых токоподводах 3, 11. Центральная часть нагревателя выполнена с минимальным сечением для создания зоны с наиболее высоким сопротивлением, и как следствие, температурой. Косвенный нагрев образца осуществляется излучением и конвекцией (при работе в среде инертного газа). Температура образца измеряется пирометром 8 через смотровое окно 6 в углублении 12, имитирующем абсолютно чёрное тело. При анализе эвтектических систем температуру появления капли расплава принимают за температуру солидуса T_{sol} , а температуру отрыва капли – за температуру ликвидуса T_{liq} . Для всех составов, за исключением эвтектического, выполняется условие $T_{liq} > T_{sol}$. В случае эвтектики справедливо равенство $T_{liq} = T_{sol}$. После отрыва капля расплава падает в водоохлаждаемую медную чашу 7. Высокая скорость охлаждения капли обеспечивает фиксацию структурного и фазового состояний для последующего анализа закристаллизованных объектов.

2.2.8 Дифференциально-термический анализ

Дифференциально-термический анализ (ДТА) основан на фиксации изменения энергии системы (образца) в процессе нагревания или охлаждения. Анализ образцов проводился на высокотемпературном термоанализаторе. В методе ДТА в одной и той же печи нагревали исследуемое вещество и эталон. Когда в образце протекали процессы с выделением или поглощением теплоты, горячие спаи имели различную температуру, в цепи возникал нескомпенсированный термоток, и на дифференциальной кривой записывались соответствующие пики. При эндотермических процессах дифференциальная кривая записывается вниз от нулевой линии, а при экзотермических – вверх.

2.2.9 Микроскопические исследования, локальный химический микроанализ

Изучение структуры материала производилось на порошках и изломах образцов, а также на изготовленных аншлифах, содержащих исследуемые образцы.

Исследования методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) проводились на

микроскопах *Quanta 200*, *Supra 55 VP (Carl Zeiss)* и *TESCAN VEGA 3*. Элементный анализ проводился при помощи метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с помощью рентгеновского микроспектрального анализатора *EDAX* или детектора *INCA WAVE (Oxford Instruments)*. В случае исследования порошковых объектов пробоподготовка заключалась в нанесении малого количества образца на углеродный скотч, зафиксированный на прободержателе.

2.2.10 Металлографический анализ

С помощью металлографического анализа исследовали микроструктуру спеченных материалов. Для проведения анализа структуры образцов изготавливали аншлифы. Аншлиф изучаемого спеченного материала изготавливали по поперечному сечению (излому) образца или его части площадью до 1 см². Шлифование и полирование производились на плоском стекле и ватмане. В качестве абразивного материала использовались алмазные пасты.

Металлографические исследования образцов проводили в отраженном свете на оптических микроскопах МИМ-10 и МЕЛ-7200 при увеличении от 200 до 2000. Определение среднего размера зерна проводилось при помощи программ анализа изображений Видеотест-Морфо версия 3.2 и *Thixomet*.

Определение размеров зерен в спеченном материале проводилось по электронным микрофотографиям шлифованных поверхностей образцов в обратно рассеянных электронах (BSE) с использованием металлографического программного обеспечения *Thixomet Lite*. Погрешность измерений при этом составляет 0,1 мкм.

2.2.11 Определение предела прочности при поперечном изгибе

Предел прочности при изгибе при комнатной температуре определялся на разрывной машине марки *Shimadzu Ag-XD plus 50 kH* (ГОСТ Р 57749-2017. Композиты керамические. Метод испытания на изгиб при нормальной температуре). Расчет выполнялся по формуле:

$$\sigma_{\text{изг}} = \frac{1,5 \cdot P \cdot l_0}{b \cdot h^2}, \quad (11)$$

где P – нагрузка в момент излома, Н; l_0 – расстояние между нижними опорами, мм; b и h – ширина и высота испытуемого образца, мм.

2.2.12 Определение предела прочности при поперечном изгибе при высоких температурах

Испытания по определению высокотемпературной прочности на воздухе проводились на модифицированной установке по измерению крипа, позволяющей испытывать образцы на изгиб (трехточечная модель нагружения) при температурах до 1300°C. Образцы размещаются в установке при комнатной температуре, производится нагрев до заданной температуры испытаний со скоростью 300–600 °/час, изотермическая выдержка составляет 5–10 мин (для гарантированного разогрева образца и всей системы до температуры испытания), затем нагрузка подается на образец. Расчет предела прочности при изгибе проводили по формуле (7).

Температурную зависимость предела прочности при четырехточечном изгибе в защитной среде (до 1800 °C) исследовали на установке конструкции кафедры керамики СПбГТИ. Образец помещался в вакуумную камеру и нагревался косвенным нагревом до необходимой температуры. Температура измерялась термопарой вблизи поверхности образца. По достижении необходимой температуры образец подвергался разрушению с помощью нагружающего устройства.

Расчет предела прочности при изгибе проводили по формуле:

$$\sigma_{\text{изг}} = 1,5 \cdot (l_{\text{н}} - l_{\text{в}}) \cdot \frac{P}{b \cdot h^2}, \quad (12)$$

где P – нагрузка в момент излома, Н; $l_{\text{в}}$ и $l_{\text{н}}$ – расстояние между опорами верхней и нижней баз соответственно, мм; b и h – ширина и высота испытуемого образца, мм.

2.2.13 Определение теплопроводности

Определение теплопроводности осуществляли с помощью измерения температуропроводности материалов в соответствии с международными стандартами *ASTM E1461*, *ASTM C714*, *ASTM C1113*, *ASTM C201*, *ISO 18755* методом лазерной вспышки (методом Паркера) с использованием установки *Netzsch LFA 457 MicroFlash*. Пробоподготовка включала шлифование и полирование плоскопараллельного цилиндрического образца диаметром 12,2 мм и высотой 2 мм. Процедура измерения включала мгновенный нагрев нижней поверхности образца с помощью Nd:YAG лазера с длительностью импульса 330 мкс. Увеличение температуры на верхней поверхности образца фиксируется инфракрасным детектором (InSb).

Сбор данных осуществляется аналого-цифровым преобразователем с частотой 500 КГц. Обработку и анализ данных осуществляли с помощью встроенного ПО *Proteus* на основе улучшенной модели *Cape-Lehmann* с учётом радиальных и поверхностных тепловых потерь, и внутреннего радиационного теплообмена. Расчет значений теплопроводности проводили по формуле:

$$\lambda(T) = a(T) \cdot C_p(T) \cdot \rho(T), \quad (13)$$

где a – измеренные значения температуропроводности; C_p , ρ – аддитивная теплоёмкость и плотность образцов.

Для оценки корректности измерений проводили сравнение полученных значений теплопроводности материалов с расчётными. Для прогнозирования идеальной теплопроводности гетерофазного композиционного материала λ_c использовали модель *Hasselman-Johnson*:

$$\lambda_c = \lambda_m \cdot \frac{2f_p \left(\frac{\lambda_p}{\lambda_m} - 1 \right) + \frac{\lambda_p}{\lambda_m} + 2}{f_m \left(1 - \frac{\lambda_p}{\lambda_m} \right) + \frac{\lambda_p}{\lambda_m} + 2}, \quad (14)$$

где λ_m и λ_p – теплопроводность матрицы (первого компонента) и диспергированных частиц (второго компонента) соответственно; f_p и $f_m = 1 - f_p$ – объёмная доля матрицы (первого компонента) и диспергированных частиц (второго компонента) соответственно.

Учёт пористости осуществляли по формуле:

$$\lambda_k = \lambda_c \cdot \frac{1 - f_{por}}{1 + f_{por}/2}, \quad (15)$$

где λ_k – значение теплопроводности с учётом пористости; f_{por} – объёмная доля пор.

2.2.14 Определение зависимости удельного объёмного электрического сопротивления и удельной электропроводности от температуры

Зависимость электросопротивления образцов от температуры определяли измерением падения напряжения на участке образца заданной длины четырехзондовым методом при

пропускании через образец постоянного тока, получаемого с помощью выпрямителя из переменного электрического тока частотой 50 Гц и силой 0,01–1,0 А. Значение объемного удельного сопротивления измеряли в пределах от 0,00001 Ом до 10 МОм с погрешностью 4 %. Удельная электропроводность (σ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) рассчитывалась по формуле:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}, \quad (16)$$

где ρ – удельное электрическое сопротивление $\text{Ом} \cdot \text{м}$.

2.2.15 Определение модуля нормальной упругости

Упругие характеристики исследуемых материалов изучали динамическим методом на приборе «Звук-130» по методике, представленной в ГОСТ Р 52710-2007 «Инструмент абразивный. Акустический метод определения твердости и звуковых индексов по скорости распространения акустических волн». В основе метода лежит электростатический способ определения частоты собственных колебаний. Для этого в образце с помощью звукового генератора возбуждают продольные колебания переменной частоты и определяют частоту, при которой произойдет резонанс (совпадение частоты возбужденных и собственных колебаний). Модуль упругости (E , ГПа) для образцов призматической формы находят по формуле:

$$E = 4 \cdot \rho \cdot l^2 \cdot f^2, \quad (17)$$

где ρ – плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$; l – длина образца, м; f – резонансная частота, Гц.

Определение E на цилиндрических и дискообразных образцах проводили в соответствии с [353]. Для пересчета значений E на беспористое состояние керамики использовали математические модели, предложенные в [354].

2.2.16 Определение твердости по Виккерсу

Микротвердость по Виккерсу определяли по ГОСТ 9450-76 «Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников» на микротвердомере ПМТ-3 с использованием предварительно подготовленных шлифов. Нагрузка на индентор выбиралась

в зависимости от размера и качества получаемых отпечатков и составляла 50–200 г. Время нагружения 15 ± 2 с, время действия нагрузки 15 ± 2 с, время снятия нагрузки 10 ± 2 с. Погрешность при определении составляла порядка 2–3 %.

Твердость по Виккерсу определялась на шлифованных образцах на приборе ТП-7р-1 (ГОСТ 23677-79 «Твердомеры для металлов. Общие технические требования»). Измерения проводились в соответствии с ГОСТ 2999-75 «Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу» при нагрузке 5–50 кг (50–5000 Н).

Значение твердости по Виккерсу (H_V , ГПа) определялось по формуле:

$$H_V = 1,854 \cdot \frac{P}{d^2}, \quad (18)$$

где P – нагрузка, Н; d – размер диагонали отпечатка, мм.

2.2.17 Измерение коэффициента линейного теплового расширения

Коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР) измерялся на термомеханическом анализаторе *Shimadzu TMA-60* в интервале температур 25–1000 °С для призматических образцов спеченных материалов с плоско-параллельными торцами. Скорость нагрева для всех образцов составляла 10 °/мин. Измерения проводились в воздушной среде.

2.2.18 Определение коэффициента трещиностойкости или критического коэффициента интенсивности напряжений K_{1C}

Определение коэффициента трещиностойкости проводилось по методу индентирования пирамидой Виккерса. Длина трещин определялась с помощью оптического устройства твердомера ТП-7Р-1 (ГОСТ 23677-79) с точностью до 1 мкм.

Значение коэффициента трещиностойкости (K_{1C} , МПа·м^{1/2}) определялось по формуле:

$$K_{1C} = \frac{0,035 \cdot a \cdot H_V^{3/5} \cdot E \cdot \Phi^{2/5}}{\Phi \cdot l^{1/2}}, \quad (19)$$

где a – половина диагонали отпечатка, мкм; H_V – твердость по Виккерсу, ГПа, Н; E – модуль упругости, ГПа; Φ – коэффициент пропорциональности, $\Phi = 3$; l – длина трещины, мкм.

2.2.19 Исследование окисляемости материалов

Для оценки устойчивости материалов к окислению спеченные образцы выдерживались в муфельной печи в воздушной атмосфере при температуре 1400 °С. Время выдержки на каждом этапе окисления составляло 5 ч. Скорость нагрева и охлаждения – 400 °/ч. Окисляемость образцов оценивалась по изменению их массы после каждого цикла окисления.

2.20 Моделирование поверхности ликвидуса трёхкомпонентных систем

Моделирование поверхности ликвидуса трёхкомпонентных систем проводили на основании модели регулярных растворов. Модель регулярных растворов позволяет описать все типы бинарных и тройных систем, включая области с ограниченными и неограниченными твёрдыми растворами и ликвацию [355]. Расчёт по формуле 20 вели в программе *DIATRIS* 1.2.

$$R \cdot T = \frac{X^2 V_1 - Y^2 V_S + R \cdot S_f \cdot T_f}{S_f - \ln \left(\frac{1-X}{1-Y} \right)}, \quad (20)$$

где X – концентрация компонента в расплаве, Y – в сосуществующем твёрдом растворе при температуре T , V_1 – энергия взаимодействия компонента в расплаве, V_S – энергия взаимодействия компонента в твёрдом растворе, $S_i = \Delta H_{\text{пл}}/S_{\text{пл}}$ – скачок энтропии при фазовом переходе жидкость – твёрдое, $\Delta H_{\text{пл}}$ –энтальпия плавления, $T_{\text{пл}}$ – температура плавления.

За основу принимались следующие допущения.

А. Для полей кристаллизации соединений в тройной системе энергию взаимодействия компонента с остальными двумя в жидкой и твёрдых фазах V_1 , V_S вычисляли по правилу аддитивности (выражения 21 и 22).

$$V_1 = V_{1,1} \cdot X_1 + V_{1,2} \cdot X_2; \quad V_S = V_{s,1} \cdot X_1 + V_{s,2} \cdot X_2 \quad (21)$$

где $V_{1,1}$, $V_{1,2}$ – энергии взаимодействия кристаллизующегося компонента с компонентами 1 и 2 системы в жидкой фазе, а $V_{s,1}$, $V_{s,2}$ – в твёрдом растворе. Относительные концентрации

этих компонентов в данном лучевом разрезе вычисляли по уравнениям:

$$X_1 = \frac{C_1}{C_1 + C_2}; X_2 = \frac{C_2}{C_1 + C_2} \quad (22)$$

Б. В качестве условной (фиктивной) температуры плавления инконгруэнтно плавящегося соединения принимали температуру на линии ликвидуса в соответствующей бинарной системе, отвечающей составу этого соединения, плавящегося с разложением. Однако поле его первичной кристаллизации очерчивается только в области температур ниже перитектической.

В. Если данный состав находится одновременно на пересечении линий, соединяющих две пары сосуществующих в тройной системе соединений, то за температуру ликвидуса принимается наибольшее расчетное значение, полученное по 20 с учётом уравнения 21. Соответственно, данный состав находится в поле первичной кристаллизации того соединения, для которого расчётная температура плавления выше.

Г. Точка пересечения изотерм на поверхности ликвидуса двух соседних полей первичной кристаллизации принадлежит соответствующей эвтектической линии.

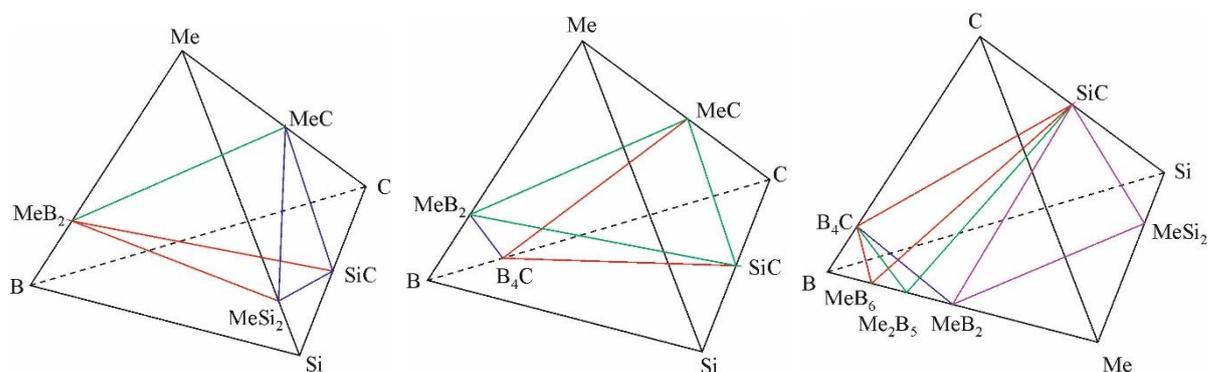
Д. Точка пересечения эвтектических линий, разделяющих три соседних поля первичной кристаллизации определяют положение тройной эвтектики.

Глава 3. Двойные системы на основе бескислородных соединений

Разработка высокотемпературных материалов основывается на подборе компонентов с уникальными свойствами двух- трёх- и более фазных керамик таким образом, чтобы каждая фаза придавала композиционному материалу особые свойства пропорционально своему объёмному содержанию. В проектировании высокотемпературных материалов особую важность приобретает условие отсутствия взаимодействия компонентов друг с другом ни в процессе производства керамики, ни в течение всего срока эксплуатации. Это особенно трудно выполнимо в области температур выше 1800 °С. Для решения указанной проблемы необходимо проводить комплекс материаловедческих исследований, направленных на изучение взаимодействия фаз в многокомпонентных материалах. В частности, необходимо получать информацию о политермических разрезах в двойных и тройных системах (квазидвойных и квазитройных).

Изучение диаграмм состояния двойных и тройных систем и установление границ сосуществования компонентов в них, является основой для выбора состава и технологических параметров при создании многофазных высокотемпературных композиционных керамик. В некоторых случаях взаимодействие компонентов приводит к образованию новых фаз, обладающих уникальными свойствами, что улучшает эксплуатационные характеристики композита. С этой точки зрения также необходимо изучить условия образования новых фаз, а также их устойчивость в широком интервале температур.

В этой главе диссертационной работы приведены результаты исследований квазибинарных систем на основе тугоплавких соединений d -элементов 4–6 групп периодической системы: $\text{SiC}-\text{Me}_x\text{B}_y$, $\text{SiC}-\text{MeC}$, $\text{SiC}-\text{MeSi}_2$, $\text{MeB}_2-\text{MeSi}_2$, $\text{MeC}-\text{MeSi}_2$, $\text{B}_4\text{C}-\text{Me}_x\text{B}_y$ как граничные для соответствующих тройных систем. Графически указанные разрезы удобно представить в виде сечений тетраэдра, в вершинах которого расположены отдельные элементы: $\text{Me}-\text{C}-\text{B}-\text{Si}$ (рисунок 11).

Рисунок 11 – Квазибинарные разрезы в системе $\text{Me}-\text{C}-\text{B}-\text{Si}$

3.1 Квазибинарные системы на основе карбида кремния и боридов металлов

3.1.1 Система SiC–HfB₂

Как уже отмечалось в литературном обзоре, ранее подробно исследована совместимость SiC с тугоплавкими диборидами [11, 356]. В широком интервале температур изучались системы SiC–TiB₂ [357], SiC–ZrB₂ [358], SiC–CrB₂ [359]. Показано, что все изученные системы при температуре ниже 2760 °С (температура разложения SiC) описываются квазибинарными диаграммами эвтектического типа с практически не фиксируемой взаимной растворимостью компонентов. В данной работе с целью завершения общей картины строения и свойств систем SiC–MeB₂ исследована система SiC–HfB₂. Применение в качестве боридной фазы диборида гафния – наиболее тугоплавкого диборида – представляет интерес для создания сверхвысокотемпературных материалов.

В работе [360] подробно приведены особенности взаимодействия компонентов и строение системы SiC–HfB₂. Использовались порошки карбида кремния и диборида гафния производства Донецкого завода химических реактивов, квалификация «чистые». Рентгеноструктурный анализ исходных порошков показал, что параметры элементарных ячеек α -SiC и HfB₂ близки к справочным данным (α -SiC: $a = b = 0,3080$, $c = 1,5091$ нм; HfB₂: $a = b = 0,3141$, $c = 0,3475$ нм).

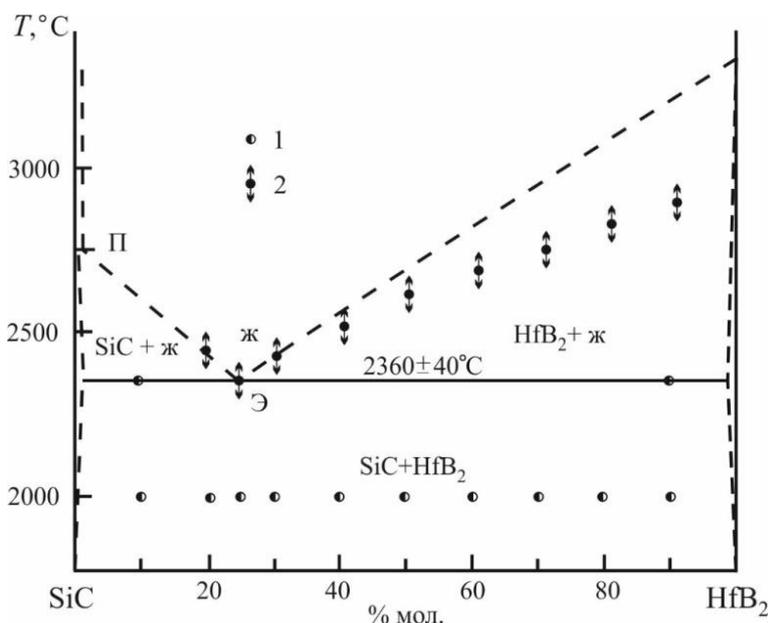
Образцы для термообработки получали в виде стержней по керамической технологии. Температура первичной обработки образцов во всем диапазоне концентраций составляла 2000 °С. При такой температуре образцы обладают достаточной прочностью и их можно нагревать, используя как нагрев прямым пропусканием тока (образцы, содержание 50 мол. % и более диборида гафния), так и косвенный нагрев в вольфрамовой спирали с измерением температуры появления жидкой фазы оптическим пирометром ЛМП-14 в отверстии, имитирующем абсолютно черное тело и просверленном в центре разогреваемого образца (см. методику в разделе 2.2.7). В качестве газовой среды в установке использовали особо чистый аргон для предотвращения испарения диссоциирующих при высоких температурах компонентов. Необходимо отметить, что невозможно нагреть образец прямым пропусканием тока до температуры, соответствующей температуре ликвидуса данного состава, так как при накоплении определенного количества расплава происходит разрыв образца с образованием электрической дуги с оплавлением краев. Косвенный же нагрев (в вольфрамовой спирали) позволяет оценить температуру каплеобразования – температуру линии ликвидуса; в рассматриваемой системе это было возможно до температуры 2400–2450 °С.

Полученные данные позволили предложить для описания условно квазибинарного разреза SiC–HfB₂ в четверной системе Hf–B–C–Si диаграмму состояния эвтектического типа

(рисунок 12) с составом эвтектики 24–25 мол. % HfB_2 и $T_{\text{эвт}} = 2360 \pm 40$ °С. На диаграмме обозначены области существования двух фаз: SiC и HfB_2 (точки 1) и температуры «разрыва» образцов при нагреве прямым пропусканием тока (точки 2).

Термообработанные в широком интервале температур, включая плавление, образцы подвергали рентгеновскому и металлографическому анализам, также измеряли микротвердость фазовых составляющих.

Рентгеноструктурный анализ показал неизменность параметров элементарной ячейки SiC и HfB_2 в широком интервале температур, это говорит о том, что взаимная растворимость компонентов практически отсутствует. Отмеченное явление является общим для всех систем $\text{SiC}-\text{MeB}_2$. Концентрационное изменение измеренных температур плавления типично для эвтектических систем – минимальное значение температуры фиксируется у состава, содержащего 75 мол. % SiC и 25 мол. % HfB_2 , 2360 ± 40 °С. Указанному составу соответствует типичная для эвтектических сплавов структура (рисунок 13).



1 – две фазы; 2 – плавление (разрыв) образца

Рисунок 12 – Диаграмма состояния системы $\text{SiC}-\text{HfB}_2$

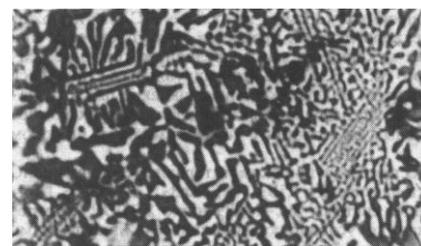


Рисунок 13 – Структура закристаллизованного эвтектического сплава в системе $\text{SiC}-\text{HfB}_2$. Увеличение $\times 600$

В системе $\text{SiC}-\text{HfB}_2$, аналогично другим системам $\text{SiC}-\text{MeB}_2$, обнаружен эффект уменьшения микротвердости эвтектического состава относительно аддитивной величины, рассчитанный для данного состава при смешении идеально хрупких фаз. Так, микротвердость эвтектики составляет 22–26,5 ГПа, тогда как состав, содержащий 75 мол. % SiC и 25 мол. % HfB_2 должен характеризоваться твердостью 30,5 ГПа. При измерении микротвердости на эвтектическом составе обнаружено, что в зоне отпечатка

индентора трещины – продолжения диагоналей пирамиды Виккерса, появляются при существенно более высоких нагрузках по сравнению с индивидуальными фазами изучаемой системы. Это говорит о проявлении признаков пластической деформации в образующейся эвтектической структуре. При реализации высокодисперсной структуры – аналога эвтектики, в спеченном композиционном материале, появляется возможность получения экстремальных значений прочности и трещиностойкости керамик.

Актуальной задачей является решение вопроса о подборе компонентов, целенаправленно вовлекаемых в создание планируемого 2–3 компонентного материала, а также исследование взаимодействия этих компонентов с SiC с целью выбора таковых по принципу совместимости в широком интервале температур. Квазибинарная система карбид кремния – диборид гафния – является самой высокотемпературной из исследованных среди класса систем SiC–дибориды *d*-элементов, установление ее вида и минимальной температуры образования жидкой фазы позволяет осознано создавать УВТК как на ее основе, так и на основе трехкомпонентных – *n*-компонентных материалов. В литературном обзоре отмечалось, что в последние десятилетия в мировой науке возник интерес к трехфазным высокотемпературным материалам на основе систем SiC–MeB₂–MeC и SiC–B₄C–MeB₂, а затем, с развитием технологии импульсного спекания под давлением, СПС-компактирования и.т.д. и к УВТК более сложного состава на основе системы SiC–HfC–TaC–Ta(Hf)B₂.

3.1.2 Система SiC–W₂B₅

Изучение строения разреза SiC–W₂B₅, позволяет не только получить дополнить массив данных о строении соответствующих квазибинарных систем карбид кремния – бориды переходных металлов, температурах и концентрациях эвтектик, но и применить их для создания достаточно эффективных упрощенных математических моделей для расчета полей температур и концентраций компонентов в эвтектиках тройных и четверных систем на основе карбида кремния, карбида бора, боридов, силицидов и карбидов *d*-элементов 4–6 групп периодической системы, для которых затруднительно получить данные о термодинамических константах или их температурных функциях (уравнениях), позволяющих выполнить указанные расчеты «исходя из первых принципов». Получение информации о $T_{эвт}$ и концентрации компонентов в ней, завершает целый цикл исследований, проведенных в России, Японии и Украине о строении квазибинарных систем SiC–MeB₂ и B₄C–MeB₂, с учетом того факта что пентаборид дивольфрама (как и пентаборид димолибдена) относится к материалам с гексагональной кристаллической решеткой и

фактическим аналогом фазы W_2B_4 или WB_2 , что подтверждается исследованиями последнего десятилетия [361–364].

Изучение взаимодействия SiC и W_2B_5 [365] позволяет создавать перспективные конструкционные материалы в тройной системе $SiC-B_4C-W_2B_5$ (рисунок 14).

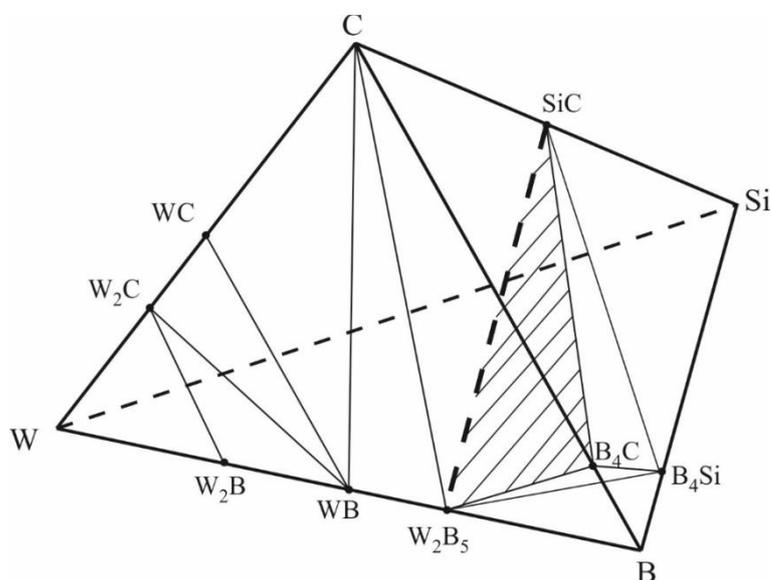
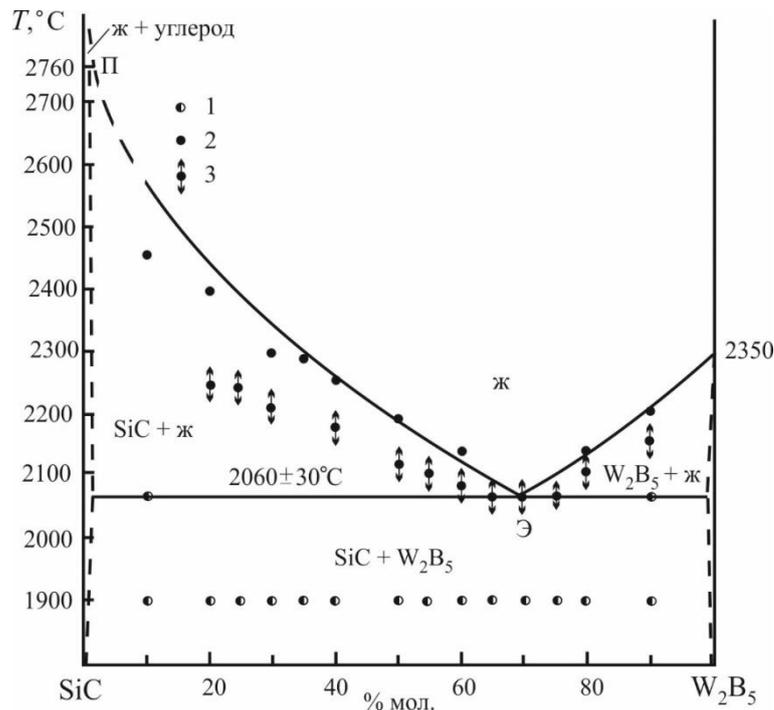


Рисунок 14 – Условная тетраэдрация системы $B-C-Si-W$ с выделением разреза $SiC-W_2B_5$ и тройной системы $SiC-B_4C-W_2B_5$

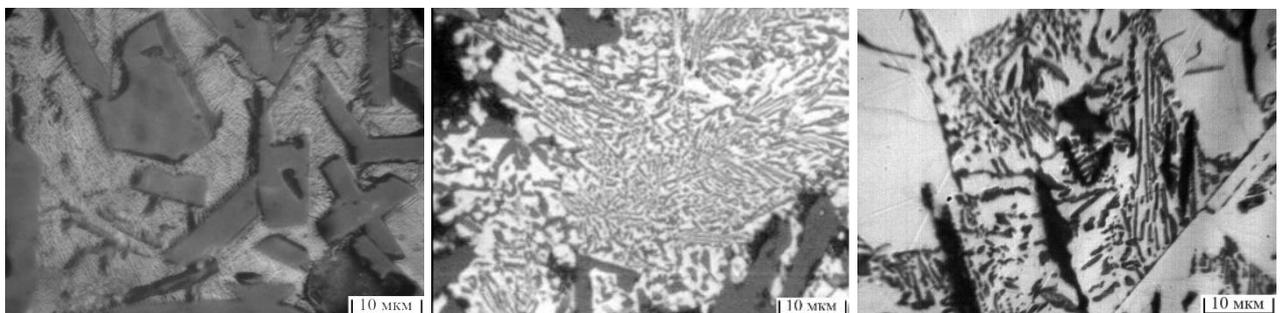
В исследовании использовался порошок карбида кремния марки *Sika Sintex 13C* (*Saint-Gobain*), содержание $SiC \geq 99\%$, размер частиц ~ 1 мкм и W_2B_5 производства Донецкого завода химических реактивов, квалификация «чистые», размер частиц 3–8 мкм. Рентгенографически обе фазы идентифицированы как гексагональные ($\alpha-SiC$: $a = b = 0,3080$, $c = 1,5098$ нм; W_2B_5 : $a = b = 0,2983$, $c = 1,3872$ нм). Из порошков были приготовлены смеси, с содержанием W_2B_5 10, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 90 и 100 мол. %. Из смесей прессовали призматические образцы $3 \times 3 \times 40$ мм, которые, для придания определенной прочности, спекали в среде высокочистого аргона при $1900^\circ C$. В центре (по длине) спеченных образцов с помощью электроэрозии были получены отверстия $\varnothing = 0,5$ и $l = 1,5$ мм для измерения в них температуры оптическим микропирометром ЛМП-014 по методике 2.2.7. Термообработку, включая плавление, проводили на специальной установке в среде аргона при избыточном давлении 0,2 МПа, осуществляя нагрев прямым пропусканием тока через электропроводный образец или с помощью графитового трубчатого нагревателя, исключая контакт последнего с образцом (образцы с преимущественным содержанием SiC). При прямом пропускании тока при определенной температуре и соответствующем соотношении жидкость : твердое фиксируется «разрыв» образца. При внешнем нагреве

фиксируется температура каплеобразования; эта температура всегда выше температуры разрыва образца при прямом пропускании тока. Анализируя концентрационный ход полученных значений температуры плавления (рисунок 15) следует отметить наличие минимума у состава с 70 % мол. W_2B_5 и практическое равенство температуры «разрыва» и каплеобразования ($2060 \text{ } ^\circ\text{C}$). Рентгенографический анализ спеченных и термообработанных образцов подтвердил их двухфазность. Металлографический анализ фрагментов образцов после плавления (и практической «заковки») выявил структуру, типичную для эвтектических систем (рисунок 16).



1 – две фазы; 2 – плавление при косвенном нагреве; 3 – разрыв образца при прямом пропускании тока

Рисунок 15 – Строение политермического разреза системы SiC–W₂B₅



а

б

в

Содержание W₂B₅: а – 40, б – 70, в – 80 % мол.

Рисунок 16 – Микроструктура сплавов системы SiC–W₂B₅

Рентгеноструктурный анализ сплавов, содержащих 10 % мол. W_2B_5 и выдержанных в течение 1 часа при $T = 2060$ °С (эвтектической температуре), продемонстрировал практическую неизменность параметров решетки как SiC, так и W_2B_5 , что может свидетельствовать об отсутствии заметной взаимной растворимости компонентов. Подтверждают это и данные о микротвердости фаз, соответствующие справочным (микротвёрдость SiC = 31,7 ГПа, W_2B_5 = 24,6 ГПа).

Для этой эвтектической системы также фиксируется снижение твердости эвтектики в сравнении с аддитивной ее величиной. Микротвердость эвтектики составляет $24 \pm 0,5$ ГПа, тогда как состав, содержащий 70 мол. % SiC и 30 мол. % W_2B_5 должен характеризоваться твердостью 25,5 ГПа.

Таким образом, политермический разрез SiC– W_2B_5 четверной системы B–C–Si–W описывается эвтектической диаграммой состояния с $T_{эвт} = 2060 \pm 30$ °С и составом 30 % мол. SiC 70 % мол. W_2B_5 с практически пренебрежимой взаимной растворимостью этих фаз. Следует отметить, что в силу более высокой $T_{пл}$ (разложения) SiC состав эвтектики сдвинут (например, в сравнении с системой B_4C – W_2B_5 , для которой эвтектика содержит 60 % мол. W_2B_5) к более легкоплавкому W_2B_5 . Однако, собственно $T_{эвт}$ изучаемой системы меньше $T_{эвт}$ в системе B_4C – W_2B_5 , несмотря на то, что $T_{разл} SiC > T_{пл} B_4C$ (2760 и 2450 °С, соответственно). Этот факт свидетельствует о меньшей устойчивости SiC к контактному взаимодействию (плавлению) в композициях с боридами. Полученное относительно низкое значение эвтектической температуры позволяет прогнозировать, что в тройной системе SiC– B_4C – W_2B_5 тройная эвтектика должна плавиться при еще более низких температурах, что делает эту систему перспективной для создания новых керамик с широким спектром свойств.

3.1.3 Система SiC– LaB_6

Ранее было показано, что в четверной системе Me^d –B–C–Si разрезы SiC– Me^dB_2 , проходящие в объеме указанной системы, являются квазибинарными [11, 357, 360]. Квазибинарность разрезов B_4C – Me^dB_2 установлена в исследованиях систем Me^d –B–C [2].

Гексабориды редкоземельных металлов (РЗМ) характеризуются сложным электронным строением, сочетающим ковалентную межатомную связь с электронной проводимостью, предопределяющим высокие температуру плавления, твердость, термоэмиссионную активность.

С учетом того факта, что термодинамически стабильные бориды Me^dB_2 и LnB_6 сосуществуют с B_4C в тройных системах Me^d –B–C и Ln–B–C [366], а также факта

квазибинарности разрезов $\text{SiC}-\text{Me}^d\text{B}_2$, представляется вероятным сосуществование SiC с рядом стабильных гексаборидов лантаноидов. Комбинация термодинамически сосуществующих фаз в композиционном материале, сочетающем полупроводниковый SiC и LaB_6 с высокими термоэмиссионными характеристиками [367], может представлять интерес при создании высокотемпературных функциональных керамик, обладающих высокими механическими, антикоррозионными и эмиссионными параметрами.

В данной работе [368] исследовано взаимодействие компонентов в системе $\text{La}-\text{B}-\text{C}-\text{Si}$ по разрезу $\text{SiC}-\text{LaB}_6$ (рисунок 17).

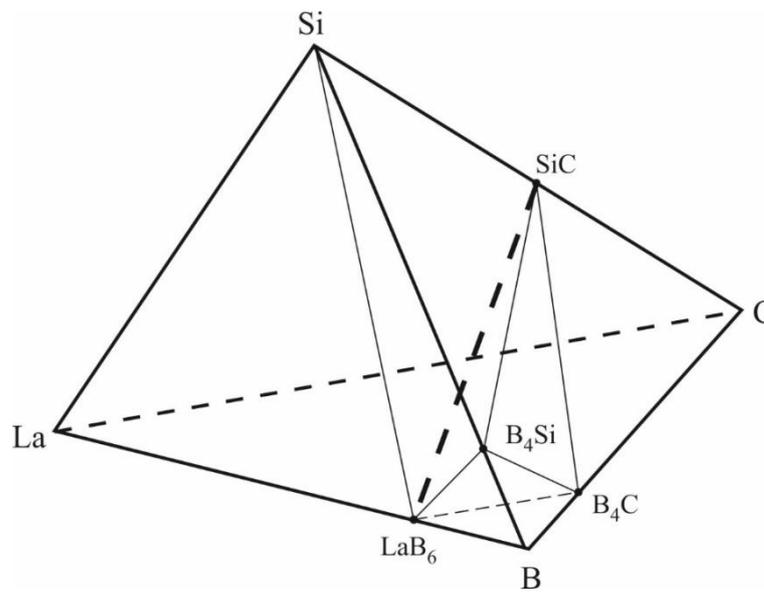


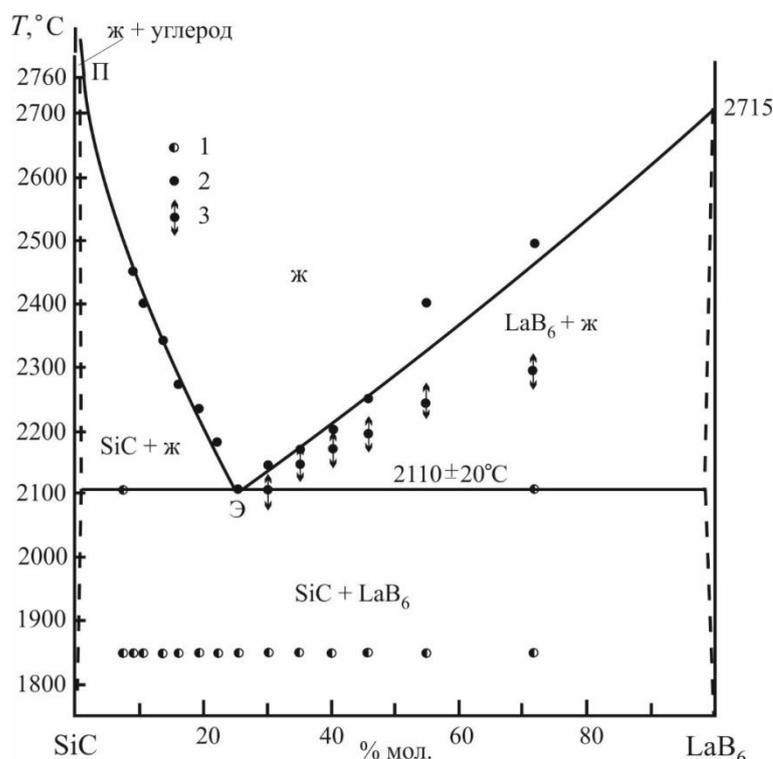
Рисунок 17 – Условная тетраэдрация системы $\text{La}-\text{B}-\text{C}-\text{Si}$ с выделением разреза $\text{SiC}-\text{LaB}_6$

В исследовании использовался порошок карбида кремния производства фирмы «Starck», содержание $\alpha\text{-SiC} \geq 99,5\%$ и W_2B_5 производства Донецкого завода химических реактивов, квалификация «чистые». Учитывая более высокую дисперсность применяемого SiC ($d \leq 1$ мкм), было использовано дополнительное измельчение порошка LaB_6 в вибромельнице (шары из TiB_2 , дисперсионная среда спирт этиловый высокой очистки) до размера частиц < 3 мкм. Рассчитанные составы (с содержанием LaB_6 7, 9, 11, 13,5, 16, 19, 22, 26, 30, 35, 40, 46, 54 и 72 мол. %) изготавливались перемешиванием порошков $\text{SiC}-\text{LaB}_6$ в бензине, с введением временной технологической связки – парафина (2 мас. %). Из порошков прессовали опытные образцы, которые спекали при 1850°C в аргоне в течение 1 часа.

По принятой ранее методике 2.2.7 образцы подвергали термообработке вплоть до плавления косвенным нагревом в графитовом нагревателе (причем образцы помещались в

нагреваемый объем таким образом, чтобы не допускать их касания нагревателя во избежание эффектов, связанных с контактным плавлением) и прямым пропусканием тока (недостатки такого нагрева изложены выше). Температуру плавления определяли оптическим микропирометром ЛМП-014 в отверстиях в образцах, имитирующих абсолютно черное тело, по изменению свечения в отверстии в момент появления жидкой фазы.

Косвенным нагревом определен характер линии ликвидуса от $T_{\text{эвт}}$ до ~ 2500 °С, максимальной температуры, достигаемой по принятой методике. Эвтектика содержит 74 % мол. SiC и 26 % мол. LaB₆, её температура плавления 2110 ± 20 °С (рисунок 18).

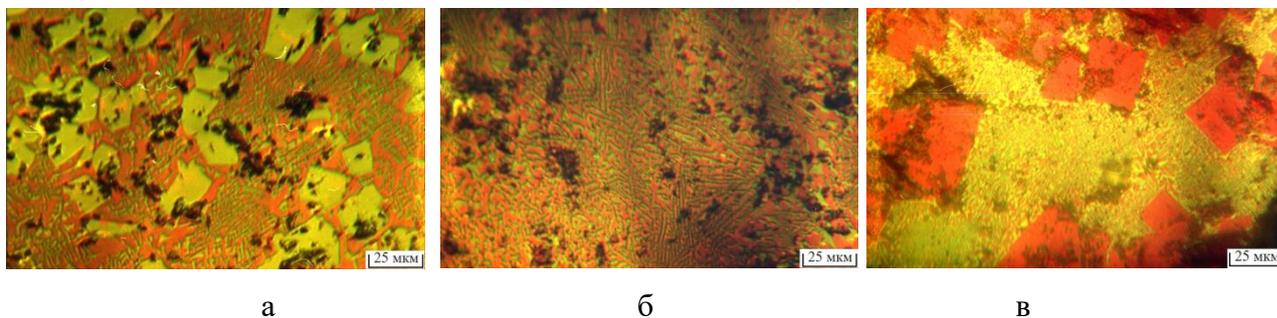


1 – две фазы; 2 – плавление при косвенном нагреве; 3 – разрыв образца при прямом пропускании тока

Рисунок 18 – Политермический разрез системы SiC–LaB₆

Микроструктурный анализ образцов с минимальной $T_{\text{пл}}$ подтвердил, что состав, плавящийся при этой температуре, определенный двумя используемыми методами, характеризуется типичной для эвтектик структурой (рисунок 19). В закристаллизовавшихся после плавления, а также выдержанных при $T \approx T_{\text{эвт}}$ образцах, содержащих минимальное количество второй фазы, рентгенографическим анализом не фиксируется взаимная растворимость, т.к. параметры решеток и SiC и LaB₆ остаются практически неизменными. Вероятность растворения атомов бора в SiC существует, однако в наших исследованиях подтвердить это не ставилось целью. Микротвердость компонентов остается также

неизменной, хотя твердость собственно эвтектики заметно меньше аддитивной величины (микротвердость эвтектики составляет 23,2 ГПа); этот эффект ранее наблюдался для всех эвтектик на основе тугоплавких бескислородных соединений [369].



Содержание LaB_6 : а – 13, б – 26 (эвтектика), в – 40 мол. %

Рисунок 19 – Микроструктура плавящихся образцов в системе SiC-LaB_6

3.1.4 Система SiC-YB_6

Как было показано выше, политемический разрез системы SiC-LaB_6 , при температурах ниже ($T_{\text{разл}} \text{SiC} = 2760^\circ\text{C}$) относится к квазибинарным и эвтектическим. В отличие от нее в системе SiC-YB_6 оба компонента плавятся по перитектической реакции ($T_{\text{разл}} \text{SiC} = 2760^\circ\text{C}$, $T_{\text{разл}} \text{YB}_6 = 2770^\circ\text{C}$). Представляет интерес информация о взаимодействии между выбранными тугоплавкими соединениями, что важно для оценки возможности создания специальных композиционных материалов на их основе.

Карбид кремния и гексаборид иттрия использовались производства Донецкого завода химических реактивов, квалификация «чистые». Размер частиц $\alpha\text{-SiC}$ составлял 8–12 мкм, исходный порошок YB_6 подвергался виброизмельчению шарами из TiB_2 до размера частиц 5–8 мкм. Рентгеноструктурный анализ исходных порошков показал, что параметры элементарных ячеек $\alpha\text{-SiC}$ и YB_6 близки к справочным данным ($\alpha\text{-SiC}$: $a = b = 0,3080$ нм, $c = 1,5091$ нм; YB_6 : $a = 0,4103$ нм).

По методике [370] из порошков SiC и YB_6 были подготовлены смеси с содержанием YB_6 9, 14, 19, 16, 21, 29, 38, 52, 61 и 69 мол. %. Образцы в виде прямоугольных призм предварительно спекали в аргоне при 1800°C с выдержкой при максимальной температуре 1 ч. В центре спеченного образца с помощью электроэрозии прожигали глухое отверстие диаметром 0,7–1 мм, глубиной 1,5–2 мм, имитирующее абсолютно черное тело, по свечению которого микропирометром ЛМП-014 оценивали температуру. Температуру плавления определяли при нагреве прямым пропусканием тока через спеченный образец или при

косвенном нагреве от графитового трубчатого нагревателя. В случае нагрева прямым пропусканием тока при определенном соотношении в нагретом образце Ж : Т происходил разрыв образца и фиксировалась $T_{\text{разр}}$, в случае косвенного разрыва фиксировалась температура, при которой на подвешенном образце формировалась капля расплава, которую принимали за температуру ликвидуса.

После термообработки на образцах изучали структуру с помощью оптической микроскопии, рентгенографически оценивали фазовый состав и параметры элементарной ячейки фаз, определяли микротвердость фазовых составляющих. При анализе концентрационной зависимости $T_{\text{пл}}$ ($T_{\text{разр}}$ и $T_{\text{лик}}$) установлено наличие минимума и практическое равенство значений $T_{\text{разр}}$ и $T_{\text{лик}}$ в точке минимума, что характерно для систем, в которых реализуется эвтектика (рисунок 20). Анализ структуры расплавленного образца подтвердил эвтектический характер рассматриваемой системы (рисунок 21) температура плавления эвтектического состава оценивается $T_{\text{эвт}} = 2200 \pm 30$ °С.

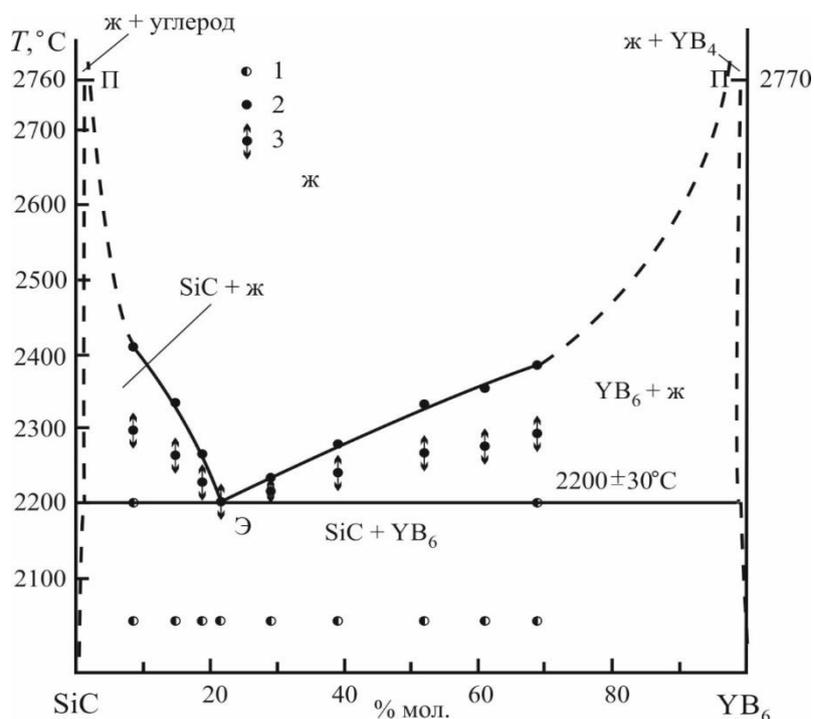


Рисунок 20 – Политермический разрез системы SiC–YB₆

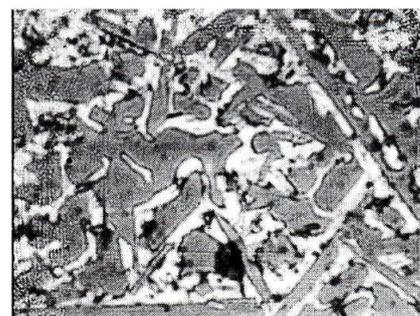


Рисунок 21 – Микроструктура сплава в системе SiC–YB₆

В эвтектике содержится 78–80 мол. % SiC и 20–22 мол. % YB₆. Рентгенографически в образцах также подтверждается практическое отсутствие взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии как после плавления, так и после выдержки при эвтектической температуре 2200 °С в течение 30 мин.

Для системы SiC–YB₆ также подтверждён эффект снижения твердости эвтектик в

сравнении с твердостью индивидуальных компонентов при неизменной твердости фазовых составляющих (микротвердость эвтектики составляет 25,8 ГПа). В этой системе также проявляется изменение механизма деформационных процессов – переноса из объема частиц на межфазные границы, где в процессе совместной кристаллизации двух твердых фаз (YB_6 и SiC) формируются специальные межфазные границы, стимулирующие процесс взаимного «проскальзывания» зёрен YB_6 и SiC при индентировании. Установленная эвтектическая температура и состав эвтектики позволяют рационально выбрать режим термообработки разрабатываемой керамики с планируемым комплексом свойств.

3.1.5 Системы SiC–CeB₆ и SiC–GdB₆

Как уже отмечалось, композиции SiC с гексаборидами лантаноидов весьма перспективны для применения в технике (катоды для термоэмиссионной техники, высокотемпературные конструкционные материалы катодных узлов, функциональные материалы и покрытия). Ранее [371] была исследована система SiC–LaB₆ и разработаны гетерофазные материалы на её основе, однако взаимодействие SiC с гексаборидами прочих лантаноидов оставалось неизученным.

В работе [372] изучали взаимодействие SiC с гексаборидами CeB₆ и GdB₆. Как было установлено ранее, взаимодействие SiC с LaB₆ описывается эвтектической диаграммой состояния. Учитывая близкое электронное строение LaB₆ и гексаборидов CeB₆ и GdB₆, можно предположить однотипность контактных явлений, лежащих в основе снижения температуры, при которой начинается расплавление в двухфазной смеси, т.е. принадлежность к эвтектическому строению рассматриваемых систем.

Карбид кремния и гексабориды церия и гадолиния использовались производства Донецкого завода химических реактивов, квалификация «чистые». Размер частиц α -SiC составлял 8–12 мкм, исходные порошки гексаборидов подвергались виброизмельчению шарами из TiB₂ до размера частиц 8–10 мкм. При этом из-за высокой твёрдости диборида титана «намола» материала шаров практически не происходило ($H_V(TiB_2) = 34,5$ ГПа, $H_V(CeB_6) = 28,5$ ГПа, $H_V(GdB_6) = 18,5$ ГПа).

Рентгеноструктурным анализом были подтверждены справочные данные о параметрах кристаллической решетки кубических CeB₆, GdB₆ и гексагонального α -SiC (α -SiC: $a = b = 0,3080$, $c = 1,5091$ нм; CeB₆: $a = 0,414$ нм; GdB₆: $a = 0,4107$ нм).

Из полученных порошков SiC и CeB₆ были подготовлены смеси с содержанием CeB₆ 5, 15, 22, 26, 30, 35, 40, 45, 55 и 65 мол. %. Из порошков SiC и GdB₆ были подготовлены

смеси с содержанием GdV_6 10, 16, 25, 26, 30, 35, 40, 55 и 72 мол. %. После гомогенизации из этих смесей прессовали опытные призматические образцы. Для определения температуры плавления образцы предварительно спекали при температуре 1800–1900 °С в защитной атмосфере аргона.

Температуры плавления и температуры разрыва были получены по методикам, описанным в предыдущих пунктах. Концентрационные зависимости температуры плавления образцов приведены на рисунках 22 и 24, микроструктуры – на 23 и 25.

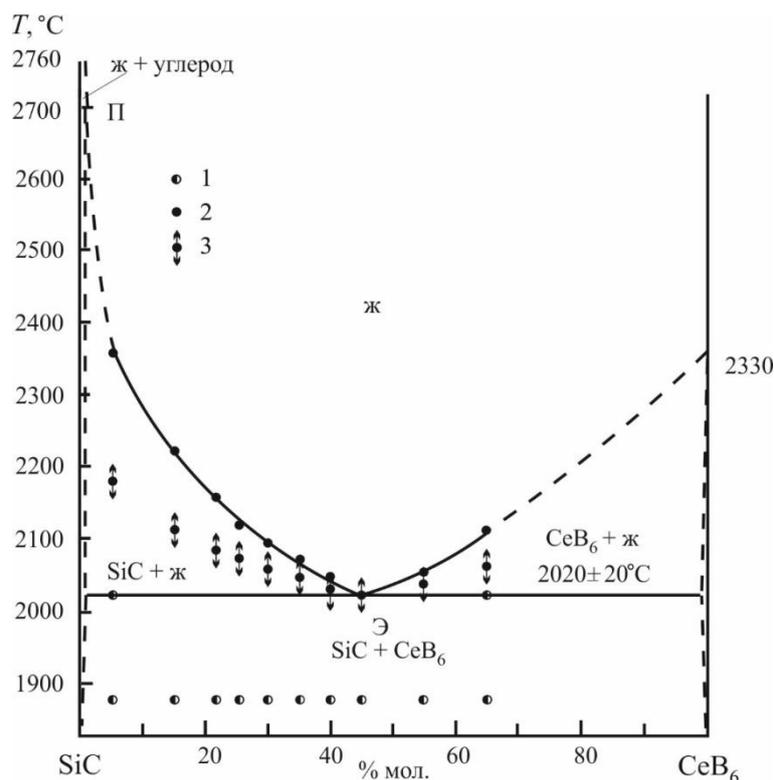


Рисунок 22 – Строение политермического разреза $SiC-CeB_6$

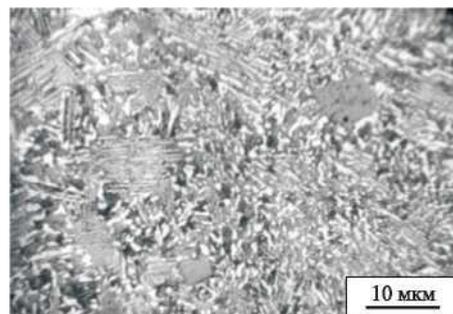


Рисунок 23 – Структура закристаллизованного образца состава 55 мол. % SiC , 45 мол. % CeB_6

Минимальные значения температуры ликвидуса обнаружены у составов, которые характеризуются и минимальной температурой разрыва образца, причем $T_{разр} \sim T_{ликв}$. Проявление этой особенности характерно для эвтектического взаимодействия в изучаемых системах, что было подтверждено металлографическим анализом закристаллизованных после плавления опытных составов. В системе $SiC-CeB_6$ равенство $T_{min} = T_{эвт}$ реализуется при составе 55 мол. % SiC , 45 мол. % CeB_6 , приобретающем при быстром охлаждении после плавления характерную структуру (рисунок 23). Аналогичная ситуация в системе $SiC-GdV_6$ реализуется для состава 60 мол. % SiC , 40 мол. % GdV_6 (рисунок 25).

Структура сплавов до- и заэвтектических составов также характерна для эв-

тектических систем: соответственно фиксируются первичные кристаллы карбида кремния и гексаборидов. На этих кристаллах определяли микротвердость SiC и гексаборидов, практически совпадающую со справочными значениями. Это косвенно свидетельствует об отсутствии взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии, что также подтверждается рентгенографическими исследованиями, фиксирующими неизменность параметров кристаллической решетки гексаборидов и SiC.

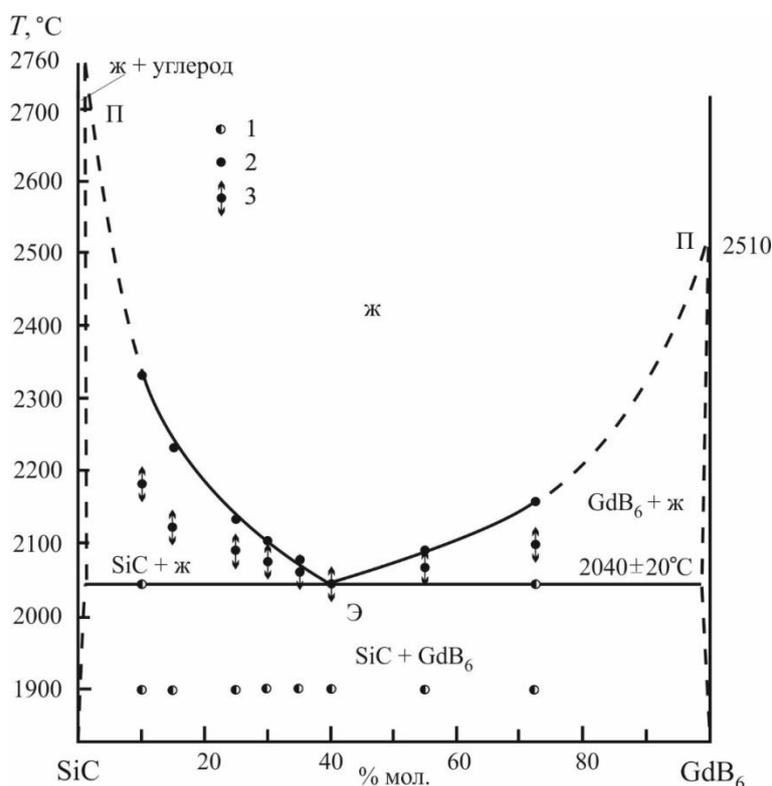


Рисунок 24 – Строение политермического разреза SiC–GdB₆

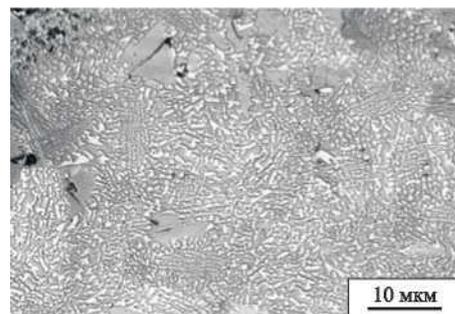


Рисунок 25 – Структура закристаллизованного образца состава 60 мол. % SiC, 40 мол. % GdB₆

Полученная информация позволяет описывать строение квазибинарных разрезов SiC–CeB₆ (GdB₆) в четверных системах Si–C–Me–B (рисунок 11) (где – Me = Ce(Gd)) эвтектическими диаграммами состояния.

Сравнивая предлагаемые политермические разрезы изучаемых систем и учитывая имеющиеся справочные данные о температуре плавления гексаборидов [373, 374], можно видеть, что изменение состава эвтектики и ее температура плавления коррелирует с температурой плавления гексаборидов.

Учитывая, что в изученных квазибинарных системах SiC–MeB₆ оба компонента являются высокотемпературными эмиссионными материалами, полученные данные

позволяют на основе систем SiC-CeB_6 , SiC-LaB_6 , SiC-Yb_6 и SiC-GdB_6 проектировать гетерофазные композиционные керамики и направленно закристаллизованные эвтектики, отличающиеся повышенным по сравнению с однофазными материалами уровнем физико-механических, электрофизических и термоэмиссионных свойств. Установленные для указанных гексаборидов общие закономерности их взаимодействия с карбидом кремния, позволяют предположить, что для других перспективных для производства высокотемпературных катодов гексаборидов металлов РЗЭ в том числе Nd, Yb, Sm, Er, Eu, а также и для квазитройных систем с их участием, сохраняется эвтектический характер диаграмм состояния, описывающих их взаимодействие при повышенных температурах.

3.2 Квазибинарные системы на основе карбида кремния и силицидов металлов

Кремнийсодержащие тугоплавкие соединения (SiC , Si_3N_4 , MeSi_2), характеризуются значительной стойкостью к окислению и могут применяться при высоких температурах не только в защитной, но и в окислительной среде. Материалы на основе карбида кремния имеют относительно низкую температуру эксплуатации (до 1700 К), т.к. образующаяся на поверхности защитная пленка SiO_2 термодинамически несовместима с основой [375]. Керамика из нитрида кремния, в силу образования между Si_3N_4 и SiO_2 достаточного стабильного расплава оксинитрида, может применяться до температуры 1800 К. Наиболее высокие температуры (до 2000 К) эксплуатации при этом демонстрируют дисилициды молибдена и вольфрама, являющиеся основой высокотемпературных нагревателей. Высокая окалиностойкость объясняется образованием защитного слоя стекла в системе $\text{SiO}_2\text{-MoO}_3(\text{WO}_3)$, совместимого с дисилицидом молибдена (вольфрама) и являющегося барьером для диффузии кислорода воздуха во внутренние слои материала.

Общим недостатком силицидов металлов и керамических материалов на их основе является то, что при нагреве до температур выше 1500 °С в результате «металлизации» (разрушения) связей Me-Si , Si-Si существенно возрастает пластичность материалов, что ограничивает возможность работы деталей конструкций под нагрузкой. Повышение сопротивления ползучести может быть реализовано созданием композиционных материалов, в которых матрица $\text{MoSi}_2(\text{WSi}_2)$ будет упрочнена введением более «жестких» компонентов, сосуществующих с $\text{MoSi}_2(\text{WSi}_2)$.

Анализ систем $\text{Me}^d\text{-Si-C}$ [17], $\text{Me}^d\text{-Si-N}$ [18], Si-C-N [19] показывает, что MeSi_2 сосуществуют как с SiC , так и с Si_3N_4 ; в свою очередь SiC сосуществует с Si_3N_4 . Изучение строения политермических разрезов $\text{Me}^d\text{Si}_2\text{-SiC}$, $\text{Me}^d\text{Si}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ [14], будет способствовать разработке технологии важных для практики керамических гетерофазных

материалов с регулируемой структурой и свойствами [369].

Системы $Me^dSi_2-Si_3N_4$, $SiC-Si_3N_4$ сложно исследовать при температурах выше 2100 К в силу заметно возрастающего эффекта диссоциации нитрида кремния. Системы Me^dSi_2-SiC , возможно исследовать и при более высоких температурах: в работах [17], [11], [376] показано, что ниже 2760 °С (температуры инконгруэнтного плавления SiC) эти системы можно рассматривать как условно квазибинарные.

3.2.1 Система SiC–MoSi₂

В ранних исследованиях Новотного [24] рассматривался вопрос о строении системы Mo–Si–C, в том числе и разрез MoSi₂–SiC: было установлено, что для смесей MoSi₂ и SiC существует минимальная температура плавления – около 1900 °С; это свидетельствует об эвтектическом характере диаграммы состояния MoSi₂–SiC, хотя собственно политемический разрез представлен не был.

В данной работе изучено взаимодействие между SiC и MoSi₂ во всем концентрационном и широком температурном интервале [377]. Карбид кремния и дисилицид молибдена использовались производства Донецкого завода химических реактивов, квалификация «чистые». Размер частиц α -SiC составлял ~1 мкм, размер частиц MoSi₂ не превышал 10 мкм; поэтому смеси готовили из исходных компонентов.

Рентгеноструктурный анализ исходных порошков показал, что параметры элементарных ячеек α -SiC и MoSi₂ близки к справочным данным (α -SiC: $a = b = 0,3080$ нм, $c = 1,5098$ нм; MoSi₂: $a = b = 0,4642$ нм, $c = 0,6529$ нм).

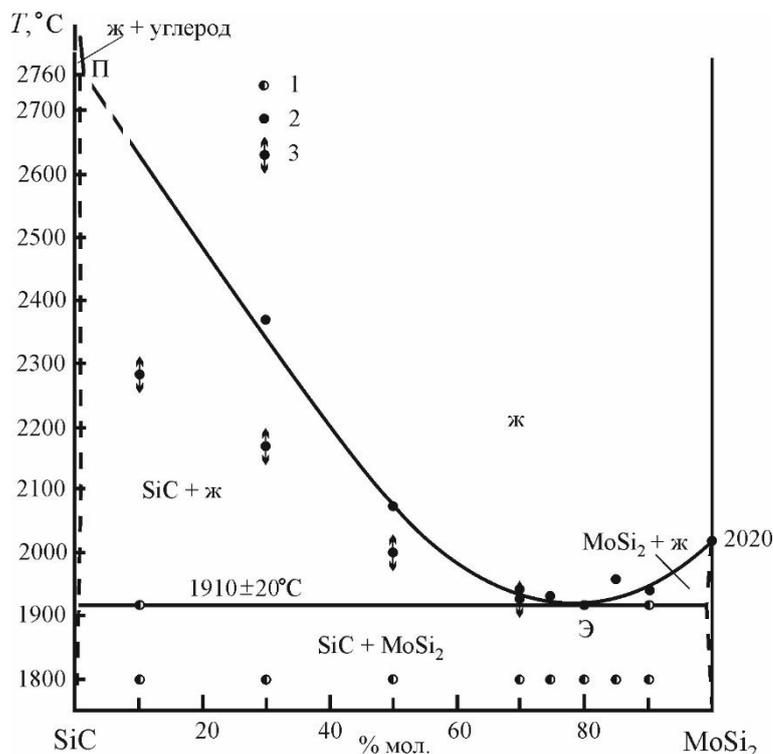
Для уточнения линий ликвидуса, температуры и состава эвтектики двухкомпонентной системы MoSi₂–SiC был приготовлены с содержанием MoSi₂ 10, 30, 50, 70, 75, 80, 85, 90 и 100 мол.

Исходные компоненты SiC и MoSi₂ тщательно перемешивали в барабанном смесителе, затем добавляли временную технологическую связку – парафин. Из смеси прессовали образцы в форме прямоугольных призм для определения температуры плавления ($l = 30$ мм, $h = 3$ мм, $b = 4$ мм), а также образцы для плавки во взвешенном состоянии [378]. Прессование производилось при давлении 75 МПа. Полученные образцы спекали в среде аргона при $T = 1750-1800$ °С с часовой выдержкой при конечной температуре.

Температуру начала плавления обожженных образцов определяли по методу Пирани-Альтертума с помощью пирометра ЛМП-014 с введением поправки на поглощение светового потока в оптической системе в отверстиях, имитирующих излучение абсолютно черного

тела. Плавление и измерение температуры плавления образцов осуществляли на специальной установке в среде аргона при избыточном давлении 0,1–0,2 МПа как косвенным нагревом, где в качестве нагревателя использовали полый графитовый цилиндр с отверстиями, так и прямым пропусканием тока. Поправку на измеряемую температуру проводили путем плавления образца, спеченного из материала с известной температурой плавления – MoSi_2 ($T_{\text{пл}} = 2020$ °С) и CrB_2 ($T_{\text{пл}} = 2200$ °С). Эти материалы были выбраны, так как определяемые опытным путем температуры плавления образцов исследуемой системы находятся в интервале 1900–2500 °С. За температуру ликвидуса принимали температуру появления «капли» в зоне плавления образца.

На основании данных рентгеновского, металлографического анализа, определения температур плавления составов и микротвердости, была построена диаграмма состояния квазибинарной системы SiC-MoSi_2 (рисунок 26).

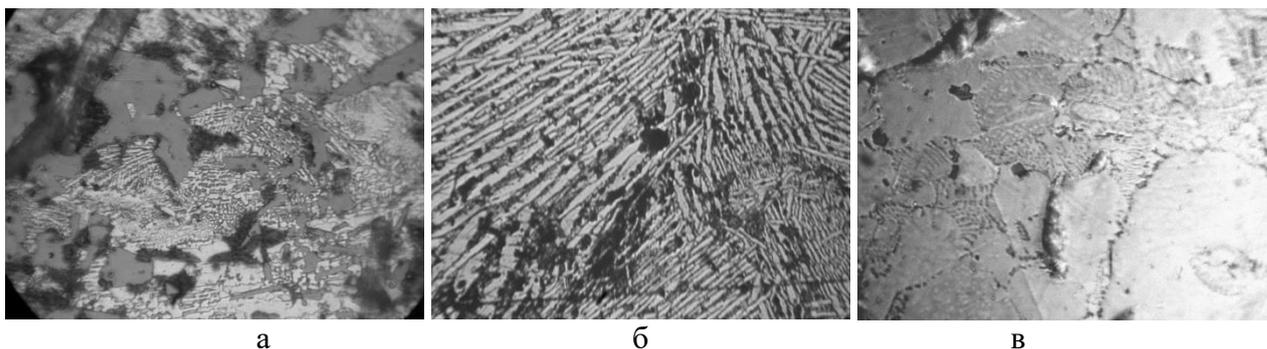


1 – две фазы; 2 – плавление при косвенном нагреве; 3 – разрыв образца при прямом пропускании тока

Рисунок 26 – Строение политермического разреза системы SiC-MoSi_2

Линия ликвидуса в этой системе имеет типичный для эвтектических систем минимум: составом эвтектики 20 мол. % SiC и 80 мол. % MoSi_2 , $T_{\text{эвт}} = 1910 \pm 20$ °С. Структура сплавов вблизи минимума температуры после плавления косвенным нагревом, включая структуру сплавов, расплавленных во взвешенном состоянии (рисунок 27), может быть отнесена к

типично эвтектической. Рентгеноструктурный анализ показал неизменность параметров элементарной ячейки SiC и MoSi₂ в широком интервале температур, это говорит о том, что взаимная растворимость компонентов практически отсутствует, что вполне закономерно, если учесть заметное отличие в природе химической связи изучаемых веществ. Микротвердость эвтектики закономерно ниже аддитивной величины (микротвердость эвтектики составляет 14,4 ГПа, тогда как состав, содержащий 20 мол. % SiC и 80 мол. % MoSi₂ должен характеризоваться твердостью 16,2 ГПа), что свидетельствует о специфическом состоянии межфазных границ в эвтектике [369].



а б в
Содержание MoSi₂: а – 10, б – 20 (эвтектика), в – 50 % мол.
Рисунок 27 – Структура сплавов в системе SiC–MoSi₂, увеличение 360^х

3.2.2 Система SiC–WSi₂

Среди бескислородных металлоподобных соединений силициды металлов характеризуются наименьшей тугоплавкостью и твердостью, что связано с существенно меньшим вкладом ковалентной компоненты межатомной связи в энергию решетки [379]. Однако по такой важной для практики характеристике, как сопротивление окислению при высоких температурах (более 1200 К) они существенно превосходят остальные классы упомянутых соединений, включая ковалентные SiC, Si₃N₄. Сочетание металлической проводимости с высоким сопротивлением окислению рационально использовано, в частности, при разработке нагревателей на основе MoSi₂.

Дисилицид вольфрама более тугоплавок ($T_{пл} = 2160$ °С), он также находит применение в технике, в частности, как защитное покрытие на жаропрочных сплавах. Это представляет интерес для создания гетерофазных керамических материалов, проектируемых для эксплуатации при высоких температурах. Естественно, многие важные вопросы как для технологии создания композиций WSi₂–SiC, так и для выявления предельной температуры применения последних, можно решить, имея информацию о строении политемпературного разреза WSi₂–SiC. По аналогии с системой MoSi₂–SiC, можно утверждать, что этот разрез будет также описываться эвтектической диаграммой состояния.

В работе [380] использовался порошок карбида кремния производства фирмы «*Saint-Goben*», с содержанием основной фазы более 99 %, размер частиц ~ 1 мкм и WSi_2 производства Донецкого завода химических реактивов, квалификация «чистые», размер частиц до 10 мкм.

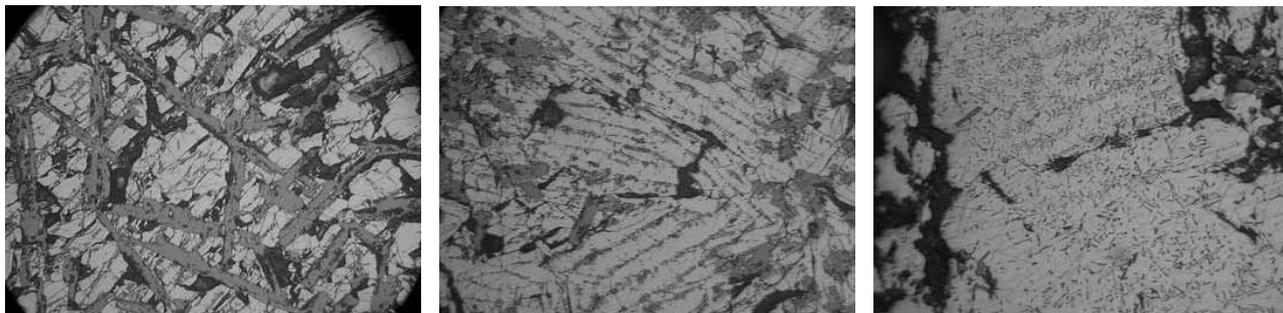
Из порошков были приготовлены смеси, с содержанием WSi_2 10, 30, 50, 65, 68, 70, 73, 75, 78, 80, 85 и 90 мол. %. Исходные компоненты SiC и WSi_2 тщательно перемешивали в барабанном смесителе, затем добавляли временную технологическую связку – парафин. Из смеси прессовали образцы в форме прямоугольных призм для определения температуры плавления ($l = 30$ мм, $h = 3$ мм, $b = 4$ мм) прямым пропусканием тока и косвенным нагревом графитовым нагревателем, а также цилиндрические образцы для плавки во взвешенном состоянии [378]. Прессование производилось при давлении 75 МПа. Полученные образцы спекали в среде аргона при $T = 1800$ °С с часовой выдержкой при конечной температуре. Плавление материалов во взвешенном состоянии позволяет получать хорошо гомогенизированный расплав, структура которого после кристаллизации дает ценную информацию об особенностях взаимодействия компонентов и строении диаграммы состояния.

По методике 2.2.7 определяли $T_{\text{разр}}$ – температуру разрыва образцов при прямом пропускании тока, $T_{\text{пл}}$ – температуру образования капли расплава при внешнем нагреве (позволяющим достигать температуры до 2500 °С). Температуру фиксировали по методу Пирани-Альтертума оптическим микропирометром ЛМП-014, с введением поправки на поглощение светового потока в оптической системе в отверстиях, имитирующих излучение абсолютно черного тела. Нагрев осуществляли в среде высокочистого аргона. Для анализа термообработанных образцов применяли рентгеновский, металлографический методы, определяли микротвердость фазовых составляющих.

Концентрационные зависимости температур плавления (каплеобразования) и разрыва образцов при прямом пропускании тока, происходящего при определенном соотношении в образце твердой и жидкой составляющих, характеризуются минимумом; сплаву с T_{min} соответствует типичная эвтектическая структура (рисунок 28).

Это естественно для системы, представленной компонентами, отличающимися по структуре и электронному строению и, в частности, подтверждает однотипность взаимодействия с ранее изученной системой $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$ [377]. Измеренная микротвердость отдельных фаз в до- и заэвтектических сплавах соответствует справочным данным (13,0 ГПа и 32,0 ГПа соответственно) [4], что наряду с практической неизменностью параметров решетки каждой из фаз, свидетельствует об отсутствии значимой взаимной растворимости, дифференцируемой примененными методами. Микротвердость эвтектики 16,5 ГПа в

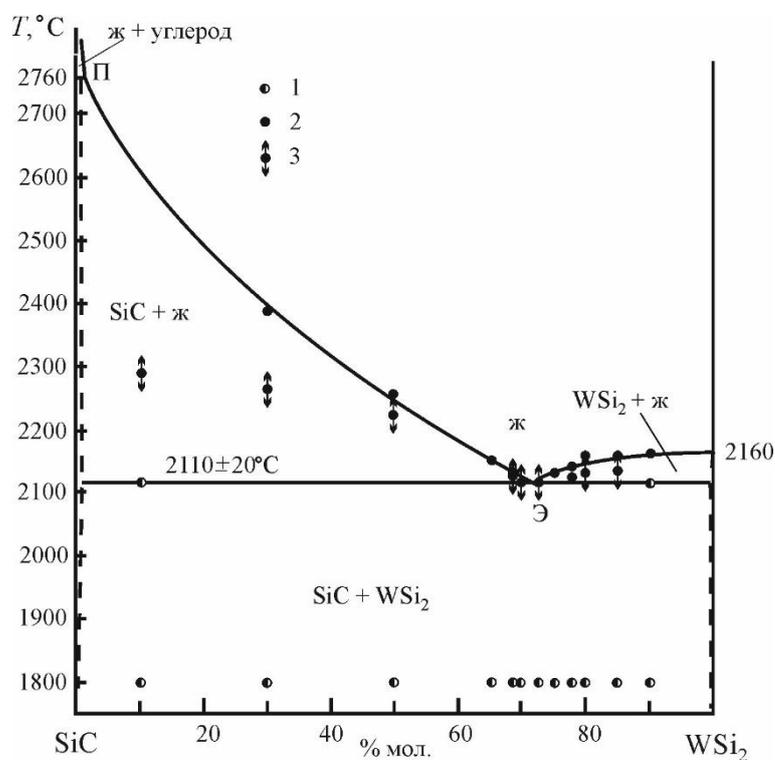
изученной системе меньше аддитивной величины – 18,4 ГПа (эта особенность отмечена для всех эвтектик в системах с участием тугоплавких соединений) [381].



а б в
Содержание SiC: а – 50, б – 27 (эвтектика), в – 20 % мол.

Рисунок 28 – Структура сплавов в системе SiC–WSi₂, увеличение 360^х

Полученные результаты позволяют описать строение политермического разреза WSi₂–SiC диаграммой состояния эвтектического типа (рисунок 29) с $T_{\text{эвт}} = 2110^\circ\text{C}$ и составом эвтектики 73 мол. % WSi₂, 27 мол. % SiC. Вероятно, можно спрогнозировать, что все политермические разрезы Me^{VI}Si₂–SiC должны описываться эвтектическими диаграммами состояния [25].



1 – две фазы; 2 – плавление при косвенном нагреве; 3 – разрыв образца при прямом пропускании тока

Рисунок 29 – Строение политермического разреза системы SiC–WSi₂

3.2.3 Система SiC–Me^vSi₂

Кремнийсодержащие металлоподобные соединения Me^dSi₂, хотя и являются наименее тугоплавкими веществами в ряду бескислородных соединений Me^dX (где X = B, C, N, Si), обладают тем не менее рядом важных для практического использования свойств – металлической проводимостью и высокой жаростойкостью до предплавильных температур. Если учесть такую особенность дисилицидов, как проявление заметной пластичности при высоких температурах в результате «металлизации» ковалентной компоненты химических связей Me–Si, Si–Si, возможно создание композиций с участием карбида кремния, в которых существенно не снижаются параметры жаростойкости на фоне увеличения жаропрочности и сопротивления ползучести.

Выше нами было изучено строение политермических разрезов SiC–MoSi₂, SiC–WSi₂, описываемых эвтектическими диаграммами состояния с $T_{\text{эвт}} = 1910\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $2100\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно, что лишь на $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже $T_{\text{пл}}$ чистых компонентов и гарантирует возможность применения гетерофазных материалов на их основе до соизмеримых температур. В настоящей работе изучено взаимодействие SiC с дисилицидами переходных металлов пятой группы – VSi₂, NbSi₂, TaSi₂, характеризующихся меньшей тугоплавкостью по сравнению с MoSi₂, WSi₂, однако установление общей картины взаимодействия SiC с Me^dSi₂ представляет определенный научный и практический интерес.

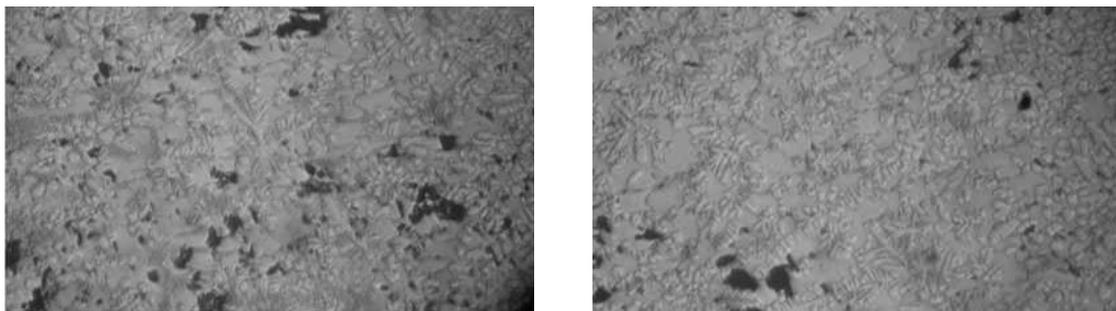
В работе [382] использовался порошок карбида кремния производства фирмы «Saint-Goben», с содержанием основной фазы более 99 %, размер частиц ~ 1 мкм и силициды ванадия, ниобия и тантала производства Донецкого завода химических реактивов, квалификация «чистые», с размер частиц 5–20 мкм. Рентгеноструктурный анализ исходных порошков показал, что параметры элементарных ячеек α -SiC и силицидов металлов близки к справочным данным (α -SiC: $a = b = 0,3080$, $c = 1,5098$ нм; VSi₂: $a = b = 0,4571$ нм, $c = 0,6372$ нм; NbSi₂: $a = b = 0,4795$ нм, $c = 0,6589$ нм; TaSi₂: $a = b = 0,4783$ нм, $c = 0,6565$ нм).

С помощью предварительно проведенного термодинамического моделирования температур ликвидуса в двойных системах SiC–Me^vSi₂ с использованием модели смешения регулярных растворов [355] были определены концентрационные интервалы вероятного положения эвтектик и оценена температура эвтектики для каждой системы. Учитывая результаты расчётов, были приготовлены 3 ряда смесей: для изучения системы SiC–VSi₂ с содержанием VSi₂ 30, 40, 60, 70, 75, 80, 85, 90, 94 и 95 мол. %; для изучения системы SiC–NbSi₂ с содержанием NbSi₂ 10, 20, 40, 50, 60, 70, 75, 80, 85 и 90 мол. %; для изучения системы SiC–TaSi₂ с содержанием TaSi₂ 10, 20, 30, 40, 50, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 и 95 мол. %.

Смеси разного состава из карбида и указанных силицидов перемешивали (и частично измельчали) в вибромельнице шарами из SiC в этиловом спирте. Из высушенных и пластифицированных парафином смесей прессовали призматические образцы. Образцы спекали в среде аргона при различных температурах (образцы системы SiC–VSi₂ при 1550 °С; систем SiC–NbSi₂ и SiC–TaSi₂ при 1700 °С) и использовали для определения температур начала плавления и точек на линии ликвидуса по ранее использованной методике.

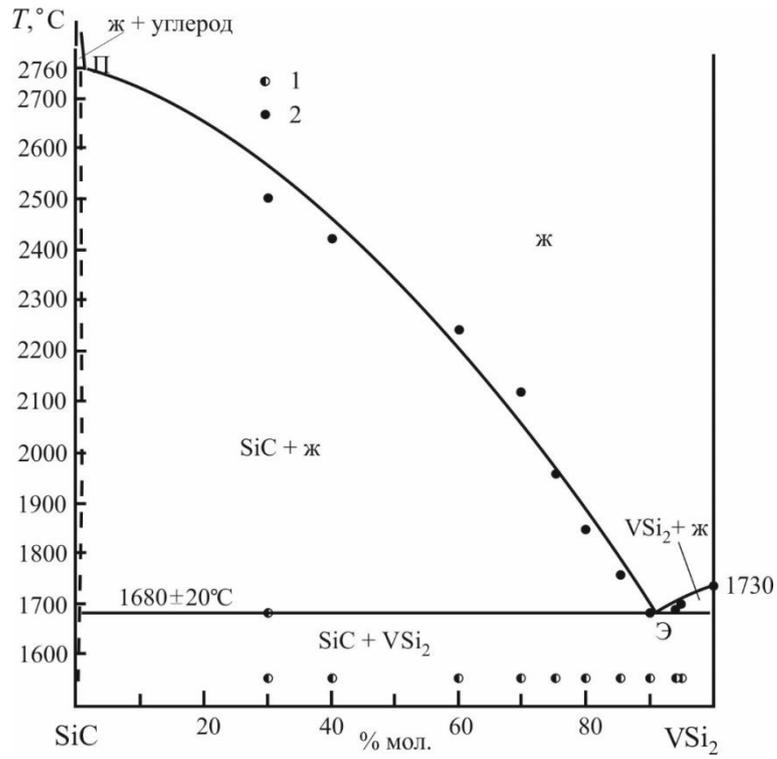
На спеченных и плавленных образцах исследовались микроструктура, фазовый состав, микротвердость фазовых составляющих. Образцы продемонстрировали присутствие двух фаз с характерным для них уровнем микротвердости. Этот факт, а также практическая неизменность параметров кристаллической решетки свидетельствуют об отсутствии заметной взаимной растворимости между SiC и Me^VSi₂. Даже при длительной изотермической экспозиции при $T = T_{эвт}$ (для крайних составов) растворимость компонентов друг в друге рентгенографически не фиксируется. Следы Ta₅Si₃ обнаруживаются лишь в сплавах, богатых TaSi₂; это связано с возможной потерей кремния при плавлении ($T > 2000$ °С). Концентрационная зависимость $T_{пл}$ имеет типичный для эвтектических систем вид – с минимумом. Положение этого минимума связано с $T_{пл}$ вводимых в смесь силицидов и по мере ее снижения приближается к чистому компоненту Me^VSi₂. Микротвёрдость эвтектик во всех трёх системах ниже аддитивной величины: 9,4 ГПа (вместо 10,4 аддитивной) для системы SiC–VSi₂; 11,0 ГПа (вместо 12,3 аддитивной) для системы SiC–NbSi₂; 12,6 ГПа (вместо 14,1 аддитивной) для системы SiC–TaSi₂.

Металлографический анализ расплавленных образцов показал эвтектическую кристаллизацию в сплавах, имеющих минимальную $T_{пл}$ (рисунок 30). Это позволило описать политермические разрезы SiC–Me^VSi₂ квазибинарными диаграммами состояния эвтектического типа (рисунки 31–33), для которых имеет место закономерное возрастание концентрации Me^VSi₂ в эвтектике по мере снижения $T_{пл}$ последнего: в системе SiC–VSi₂ в эвтектике содержится ≈94 мол. % силицида ($T_{эвт} = 1680 \pm 20$ °С), в системе SiC–NbSi₂ ≈ 85 мол. % силицида ($T_{эвт} = 1880 \pm 30$ °С), в системе SiC–TaSi₂ ≈ 75 мол. % силицида ($T_{эвт} = 2000 \pm 50$ °С).



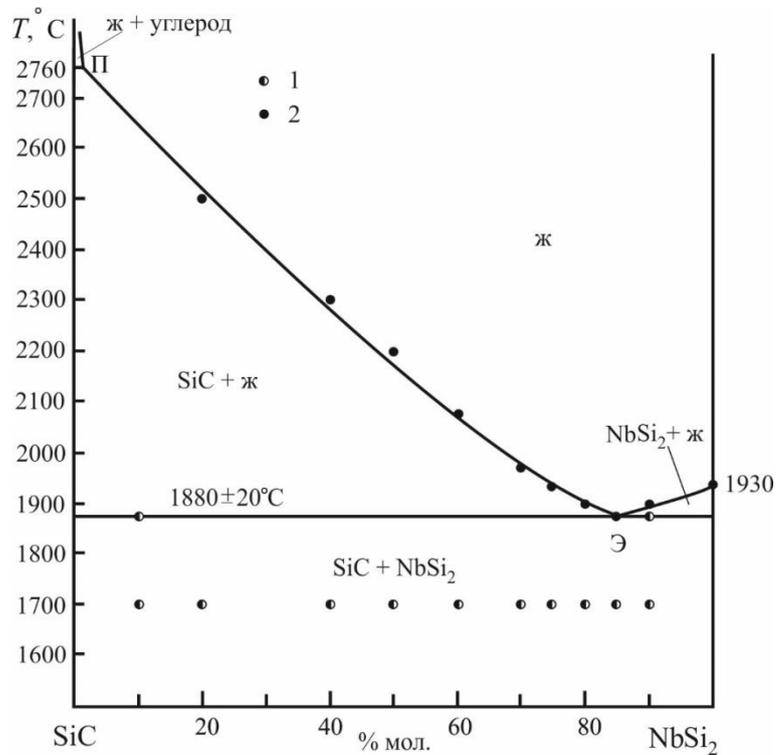
а) 25 мол. % SiC – 75 мол. % TaSi₂, б) 15 мол. % SiC – 85 мол. % NbSi₂

Рисунок 30 – Микроструктура эвтектик в системах SiC–TaSi₂, SiC–NbSi₂ (увеличение 360^х)



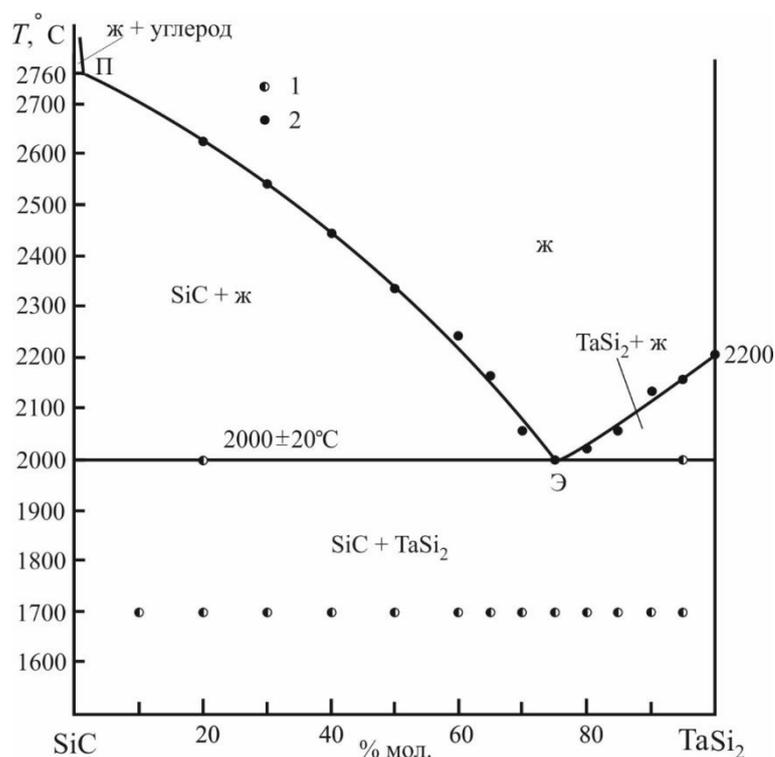
1 – две фазы; 2 – плавление при косвенном нагреве

Рисунок 31 – Строение политермического разреза системы SiC–VSi₂



1 – две фазы; 2 – плавление при косвенном нагреве

Рисунок 32 – Строение политермического разреза системы SiC–NbSi₂



1 – две фазы; 2 – плавление при косвенном нагреве
Рисунок 33 – Строение политермического разреза системы SiC-TaSi₂

Если учесть сведения о строении систем SiC-MoSi₂ и SiC-WSi₂ и представить общую схему диаграмм состояния с указанием нонвариантных точек (рисунок 34), то отмеченная закономерность становится общей.

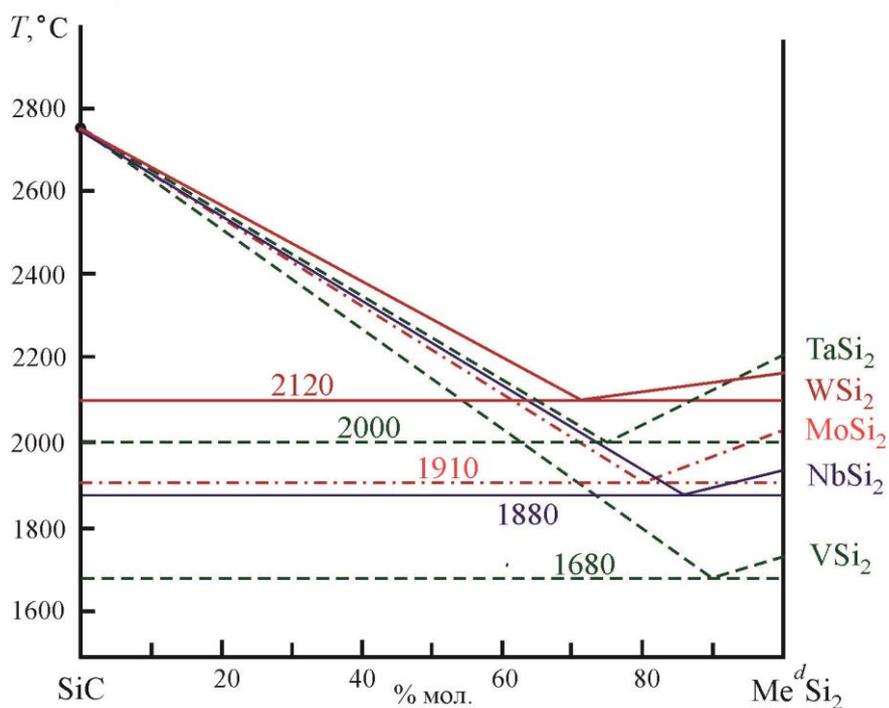


Рисунок 34 – Схема диаграмм состояния SiC-Me^dSi₂

Это подтверждается данными рисунка 35: минимальное содержание дисилицида (73 мол.%) имеет место в наиболее «тугоплавкой» системе SiC–WSi₂ ($T_{\text{эвт}} = 2140 \pm 40$ °C) и оно возрастает к 94 мол. % в наименее «тугоплавкой» системе SiC–VSi₂. Можно утверждать, что для неизученных квазибинарных систем SiC–TiSi₂, SiC–ZrSi₂, SiC–CrSi₂, в которых силициды имеют $T_{\text{пл}} < 1600$ °C, описывающие их диаграммы состояния будут характеризоваться наличием «вырожденной» эвтектики. Для неизученной системы SiC–HfSi₂, ($T_{\text{пл}}(\text{HfSi}_2) = 1900$ °C) возможно с помощью аппроксимации оценить состав эвтектики и ее температуру: ≈ 86 мол. % и 1830 ± 50 °C соответственно.

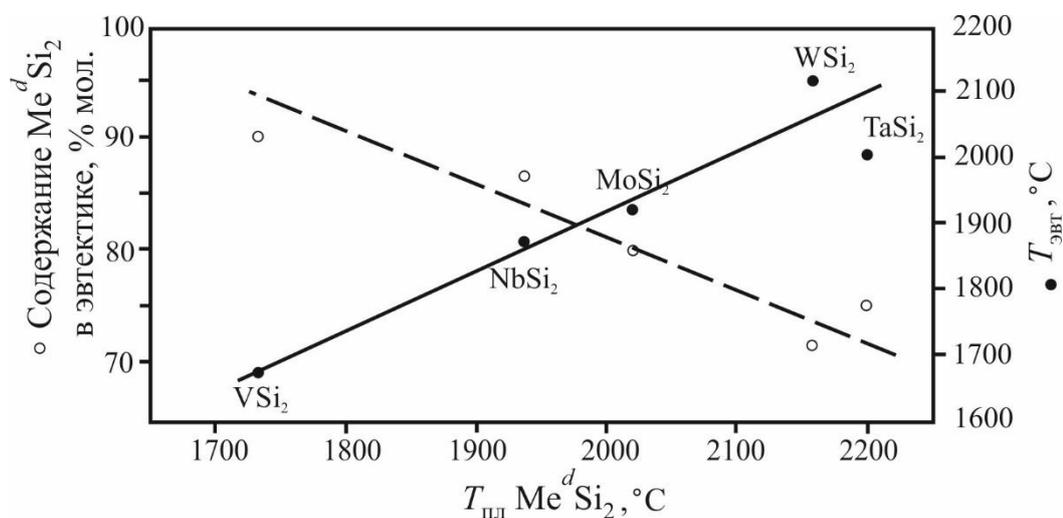


Рисунок 35 – Взаимосвязь температуры эвтектики и концентрации Me^dSi₂ в ней в зависимости от температуры плавления дисилицида

3.3 Взаимодействие в системе LaB₆–W₂B₅

Критерием подбора компонентов для создания композиционных эмиссионно-активных материалов на основе LaB₆ служат данные о химической и термодинамической совместимости фаз (диаграммы состояния), а также информация об их термомеханической совместимости. Последнее определяется близостью значений коэффициентов линейного теплового расширения фаз (КЛТР). Системы с эвтектическим строением привлекательны для создания катодных материалов в связи со стабильностью фазового состава и связанным с этим предсказуемым поведением материала при высоких температурах. Стабильность таких систем выше, чем систем с термодинамически несовместимыми компонентами, температура начала химических реакций в которых лежит выше практических температур спекания (уплотнения).

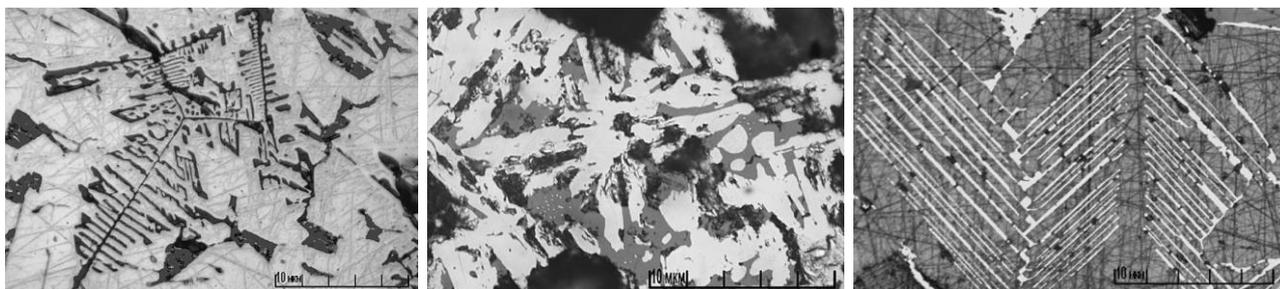
Исходя из необходимости дополнения массива данных о строении систем LaB_6 – Me_x^dB_y , было изучено строение политермического разреза LaB_6 – W_2B_5 [383]. Борид вольфрама представляет интерес для получения конструкционной керамики так как сосуществует с легкими карбидами V_4C [384] и SiC [365] и диаграммы состояния соответствующих систем являются эвтектическими. Так же ранее в работах [385, 386] было показано, что W_2B_5 сосуществует с Me^dB_2 и системы W_2B_5 – Me^dB_2 также описываются эвтектическими диаграммами состояния.

При проведении исследования были использован порошок гексаборида лантана производства Донецкого завода химических реактивов, квалификация «чистые». Борид вольфрама W_2B_5 сами синтезировали из элементов – высокочистого порошка вольфрама и аморфного бора, которые термообрабатывали при $1850\text{ }^\circ\text{C}$ в среде аргона. Последующий рентгенографический анализ подтвердил чистоту полученного продукта: на дифрактограммах отсутствуют характерные для вольфрама и бора максимумы, параметры элементарной ячейки синтезированного W_2B_5 соответствуют справочным данным ($a = b = 0,2982\text{ нм}$; $c = 1,3872\text{ нм}$). В аншлифе расплавленного дуговой плавкой W_2B_5 отсутствовали примеси элементарного бора.

Порошки LaB_6 и W_2B_5 подвергались дополнительному измельчению в вибромельнице мелющими телами из диборида титана, твердость которого (34,5 ГПа) существенно превосходит таковую у измельчаемых порошков, что гарантирует практическое отсутствие «намола» вещества мелющих тел. Из порошков дисперсностью 2,5–7,0 мкм виброперемешиванием были подготовлены смеси во всем концентрационном диапазоне (10, 30, 35, 40, 50, 55, 60, 70, 75, 80, 90 мол. %) вводимого W_2B_5 . Из смесей прессовали опытные образцы в виде призм, на которых после спекания определяли $T_{\text{пл}}$. С целью проверки возможного образования твердых растворов между компонентами было проведено дополнительное спекание образцов всех составов при $1900\text{ }^\circ\text{C}$ в аргоне с выдержкой 2 ч. Рентгенофазовый анализ спеченных образцов подтвердил их двухфазность и практическую неизменность параметров элементарной ячейки каждой из фаз; последнее свидетельствует о практическом отсутствии взаимной растворимости компонентов системы. Плавление осуществляли двумя способами: прямым пропусканием тока через образец и косвенным нагревом в графитовых трубчатых нагревателях. Температуру появления жидкой фазы определяли по изменению свечения в специально подготовленном отверстии в образцах при нагреве прямым пропусканием тока. При использовании этой методики все сплавы претерпевали разрыв в центре образца при определенном соотношении твердое/жидкое; этот момент фиксировался как температура разрыва $T_{\text{разр}}$. При косвенном нагреве через отверстие в нагревателе фиксировали температуру каплеобразования, которую принимали за точку,

лежащую на линии ликвидуса ($T_{пл}$). Излучение в отмеченных отверстиях принимали за излучение абсолютно черного тела, а фиксированные микропирометром ЛМП 014 значения (метод Пирани-Альтертума) – за истинные температуры.

Отмечено характерное изменение для зависимости температуры ликвидуса от концентрации гексаборида с минимумом у состава, содержащего 30 мол. % LaB_6 и практическое совпадение значений $T_{разр}$ и $T_{пл}$. Помимо рентгенофазового анализа проведен металлографический анализ образцов, прошедших плавление и отжиг. Анализ структуры сплавов позволяет констатировать, что система $LaB_6-W_2B_5$ эвтектическая и сплаву с минимальным значением $T_{пл} = 2220$ °С соответствует типично эвтектическая структура (рисунок 36). Следовательно, политермический разрез $LaB_6-W_2B_5$ описывается эвтектической диаграммой состояния (рисунок 37) с температурой эвтектики $T_{эвт} = 2220 \pm 30$ °С и составом эвтектики мол. 30 мол. % LaB_6 и 70 мол. % W_2B_5 .

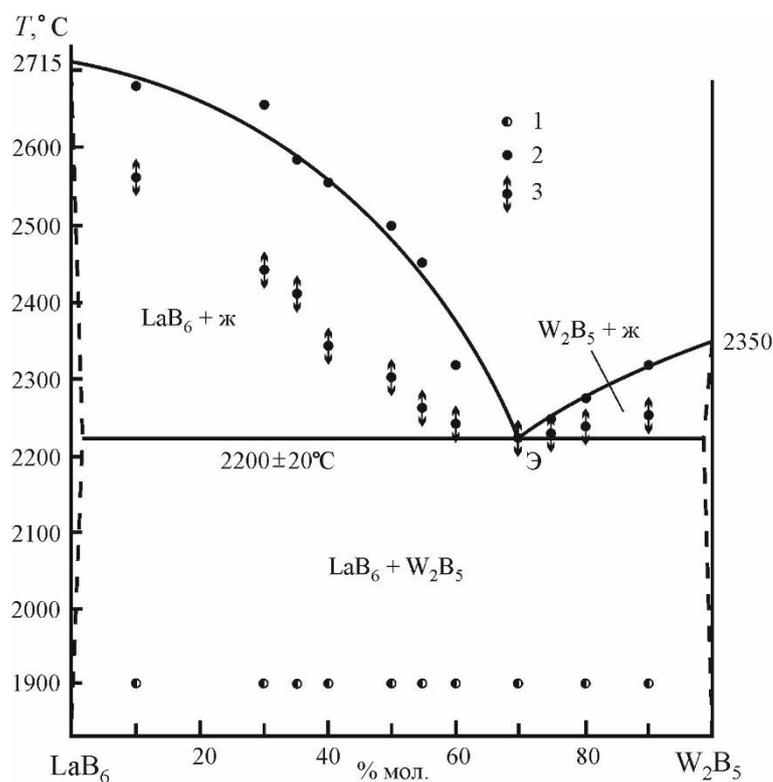


а) 10 мол. % LaB_6 – 90 мол. % W_2B_5 , б) 30 мол. % LaB_6 – 70 мол. % W_2B_5 ,
в) 70 мол. % LaB_6 – 30 мол. % W_2B_5

Рисунок 36 – Микроструктура сплавов в системе $LaB_6-W_2B_5$ после плавления и кристаллизации

Можно утверждать, что рентгенографически не фиксируется возможная взаимная растворимость компонентов – часовая термообработка при $T = T_{эвт}$ сплавов с преимущественным содержанием одного из компонентов (90 мол. % LaB_6 , 10 мол. % W_2B_5 и 10 мол. % LaB_6 , 90 мол. % W_2B_5) не привела к изменению параметров элементарной ячейки основных фаз.

Значения микротвердости основных фазовых составляющих практически не отличаются от справочных (26,5 ГПа для LaB_6 , 23,5 ГПа для W_2B_5), для эвтектического состава микротвердость составила 22,5 ГПа.



1 – две фазы; 2 – плавление при косвенном нагреве, 3 – разрыв образца при прямом пропускании тока

Рисунок 37 – Строение политермического разреза системы $\text{LaB}_6\text{-W}_2\text{B}_5$

В работах различных авторов [9, 341, 342, 387–389] показано, что для систем $\text{LaB}_6\text{-Me}^d\text{B}_2$ устанавливается линейная зависимость между содержанием боридов в эвтектике и $T_{\text{пл}} \text{Me}^d\text{B}_2$. Данные изучаемой системы $\text{LaB}_6\text{-W}_2\text{B}_5$ хорошо коррелируют с указанной зависимостью (рисунок 38 [8]).

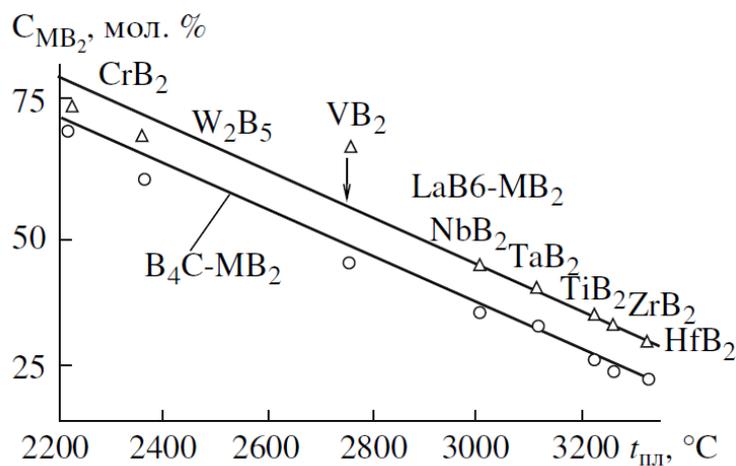


Рисунок 38 – Взаимосвязь содержания тугоплавких боридов в эвтектиках систем $\text{LaB}_6\text{-Me}^d\text{B}_2$ (W_2B_5) с температурой плавления [8]

Таким образом, появляется массив пятикомпонентных эвтектических систем $\text{LaB}_6\text{--W}_4\text{C--SiC--Me}^d\text{B}_2\text{--W}_2\text{B}_5$, перспективных для создания керамик. Учитывая существенное торможение рекристаллизационных процессов в гетерофазных эвтектических системах за счёт экранирующего эффекта и связанного с ним удлинения диффузионного пути [381]) можно получать поликомпонентные керамики с наноразмерными фазовыми составляющими.

3.4 Квазибинарные системы на основе силицида вольфрама и диборидов металлов

3.4.1 Системы $\text{WSi}_2\text{--Zr(Hf)B}_2$

В литературном обзоре диссертации и в приведенных выше исследованиях представлены факты, позволяющие сделать вывод о том, что все системы $\text{SiC--Me}^d\text{B}_2$ являются эвтектическими, для них определен состав и температура плавления эвтектик [11]. Также нами получены некоторые сведения о системах $\text{SiC--Me}^d\text{Si}_2$, в частности о системах SiC--Mo(W)Si_2 [377, 380], также относящихся к эвтектическим. Относительно систем $\text{Me}^d\text{B}_2\text{--Me}^d\text{Si}_2$ следует указать, что эти фазы термодинамически совместимы, а по данным работы [390], в которой описывается взаимодействие между TiB_2 и WSi_2 , такие системы относятся к эвтектическим с возможным вырождением эвтектики в силу существенно более высоких значений T_{nl} Me^dB_2 в сравнении с T_{nl} дисилицидов. Следовательно, введением в планируемый композиционный материал на основе Me^dSi_2 высокомодульных SiC , Me^dB_2 можно существенно минимизировать такое негативное свойство силицидов как «пластифицирование» их при высоких температурах в связи с «металлизацией» ковалентных химических связей Me--Si и Si--Si и повысить жаропрочность композиций. Жаростойкость же не может существенно ухудшиться, так как на поверхности будут образовываться тугоплавкие защитные стекла в системе $\text{SiO}_2\text{--Me}_x\text{O}_m\text{--B}_2\text{O}_3$, совместимые с основой до высоких температур.

Для создания научных основ разработки высокотемпературных материалов на основе тройных систем $\text{SiC--Me}^d\text{B}_2\text{--MeSi}_2$, становится важным исследование граничных двойных разрезов и установление отсутствия взаимодействия между тугоплавким силицидом (WSi_2) и диборидами циркония и гафния. Как установлено ранее, разрезы $\text{WSi}_2\text{--ZrB}_2(\text{HfB}_2)$, проходящие в объеме четверных систем W--Si--Zr(Hf)--B , как и аналогичный разрез $\text{WSi}_2\text{--TiB}_2$, квазибинарные. В силу существенного отличия химических связей в диборидах и силицидах, как это установлено в [390], взаимная растворимость фаз пренебрежимо мала, даже в системе $\text{TiB}_2\text{--WSi}_2$, несмотря на близость атомных радиусов W и Ti . В изучаемых системах атомные радиусы циркония и гафния заметно превосходят радиус атома вольфрама, что еще более снижает вероятность появления взаимной растворимости.

Для построения политермических разрезов на основе обозначенных систем применяли

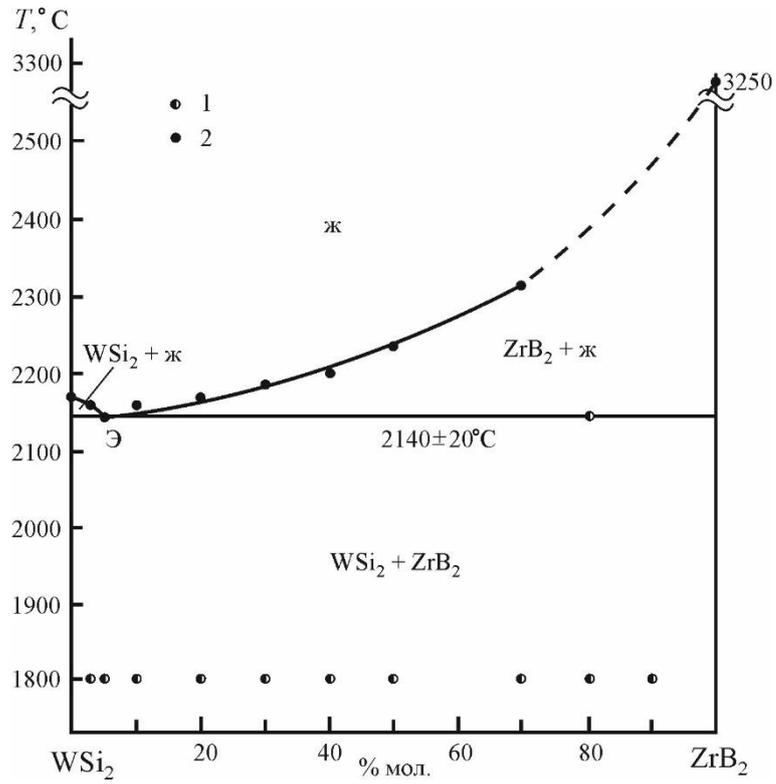
порошки марки «чистые» Донецкого завода химических реактивов. Порошки диборидов циркония, гафния с размерами частиц 10–30 мкм и дисилицида вольфрама измельчали в вибрационной мельнице мелющими телами из диборида титана до размера частиц 3–5 мкм. Так как твердость диборида титана существенно превосходят твердость остальных компонентов ($H_V(\text{TiB}_2) = 34,5$ ГПа; $H_V(\text{ZrB}_2) = 23,0$ ГПа; $H_V(\text{HfB}_2) = 26,0$ ГПа; $H_V(\text{WSi}_2) = 11,0$ ГПа) то практического «намола» материала мелющих тел не зафиксировано [391].

Опытные образцы готовили прессованием из смесей порошков содержащих 97, 95, 90, 80,70, 60, 50, 30, 20 % мол. дисилицида для системы $\text{WSi}_2\text{--ZrB}_2$, 98, 96, 95, 90, 80,70, 60, 50, 30, 20 % мол. дисилицида для системы $\text{WSi}_2\text{--HfB}_2$. Далее образцы были спечены при $T = 1800$ °С в аргоне, на них определили температуру появления расплава и так называемую температуру «каплеобразования», принимаемую нами за точку на линии ликвидуса. Для определения первой характеристики в спеченных образцах электроэрозионным способом подготавливалось отверстие 1,5 мм и глубиной 3 мм, в котором при прямом пропускании тока определяли истинную температуру оптическим микропирометром ЛМП-014, считая излучение из отверстия излучением абсолютно черного тела.

Для фиксации температуры каплеобразования применялись трубчатые графитовые нагреватели с отверстием для замера температуры оптическим пирометром с введением поправок на поглощение в оптической системе. Последние определили по измерению $T_{\text{пл}} \text{CrB}_2$, для которого она составляет 2200 °С.

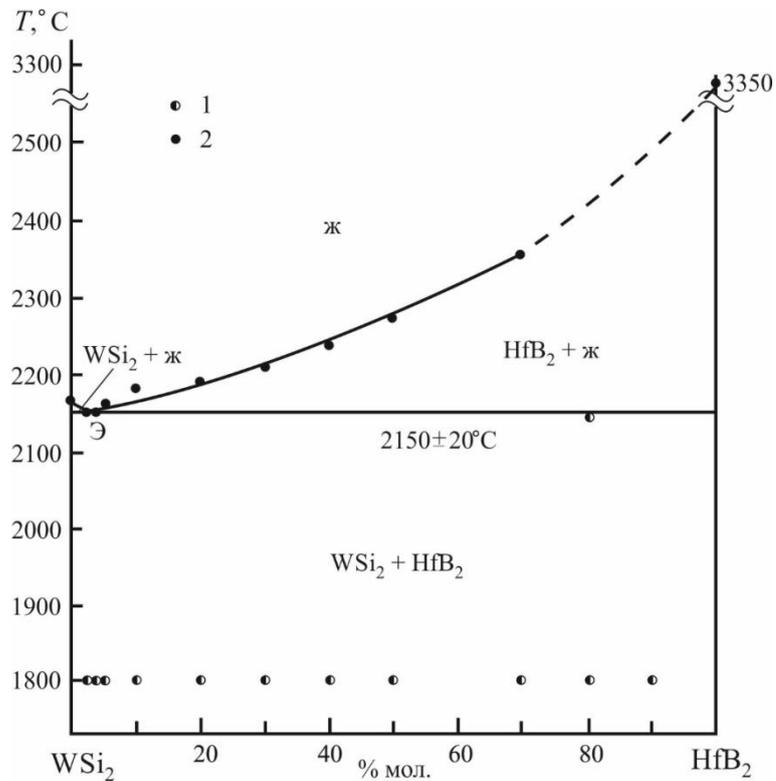
На рисунках 39 и 40 приведены данные о минимальной температуре появления расплавов в изученных системах, температуре каплеобразования. На образцах, прошедших термообработку, проводили металлографическое исследование образовавшейся структуры, определяли рентгенографический фазовый состав, микротвердость фазовых составляющих. Дополнительно проводили двухчасовой отжиг при температуре 2140 ± 20 °С – минимальной температуре появления расплава, на этих образцах определили параметры решетки фазовых составляющих. Установлено, что практических изменений последние не претерпевают (WSi_2 : $a = 0,3211$ нм; $c = 0,7868$ нм, ZrB_2 : $a = 0,3165$ нм; $c = 0,3547$ нм, HfB_2 : $a = 0,3142$ нм; $c = 0,3472$ нм), что подтверждает сделанные выше предположения о практическом отсутствии взаимной растворимости компонентов.

Структура сплавов, показавших минимальную температуру плавления, эвтектическая (рисунок 41). В системе $\text{WSi}_2\text{--ZrB}_2$ такой сплав содержит 5 мол. % диборида, а в системе $\text{WSi}_2\text{--HfB}_2$ содержание HfB_2 3 мол. % – диборидные компоненты выглядят в виде тонких вытянутых нитей. Микротвердость эвтектики, несколько ниже рассчитанной аддитивной: для системы $\text{WSi}_2\text{--ZrB}_2$ 12,7 вместо 13,5 ГПа, для системы $\text{WSi}_2\text{--HfB}_2$ 12,8 вместо 13,7 ГПа.



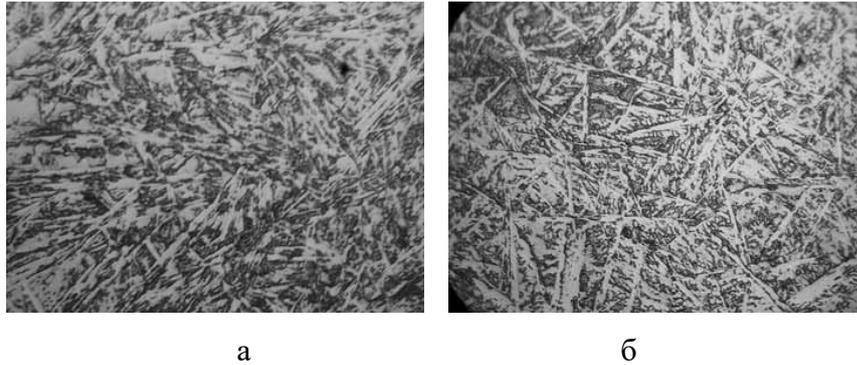
1 – две фазы; 2 – плавление при косвенном нагреве

Рисунок 39 – Строеение политермического разреза системы WSi_2 - ZrB_2



1 – две фазы; 2 – плавление при косвенном нагреве

Рисунок 40 – Строеение политермического разреза системы WSi_2 - HfB_2



а) WSi_2-ZrB_2 , б) WSi_2-HfB_2 , увеличение $\times 450$

Рисунок 41 – Микроструктура эвтектик в системах

Значение $T_{эвт}$ в этих системах приближается к $T_{пл}$ чистого WSi_2 – в системе WSi_2-ZrB_2 наиболее вероятные ее значение $2140\text{ }^\circ\text{C}$, а в системе WSi_2-HfB_2 – $2150\text{ }^\circ\text{C}$. Некоторое (на $10\text{ }^\circ\text{C}$) повышение во второй системе обусловлено большой тугоплавкостью HfB_2 . Характер изменения линии ликвидус свидетельствует о том, что в расплаве проявляется тенденция к сложному межчастичному взаимодействию, учитывая присутствие четырех элементов, способных организовывать различные ассоциативные группы. Это свидетельствует о возможности создания гетерофазных керамик для службы при температуре до $2100-2200\text{ K}$ в воздушной среде с повышенными механическими характеристиками.

3.4.2 Системы $WSi_2-Me^V B_2$

Для установления закономерностей строения систем $WSi_2-Me^V B_2$ изучены взаимодействия между дисилицидом вольфрама с диборидами ванадия, ниобия, тантала.

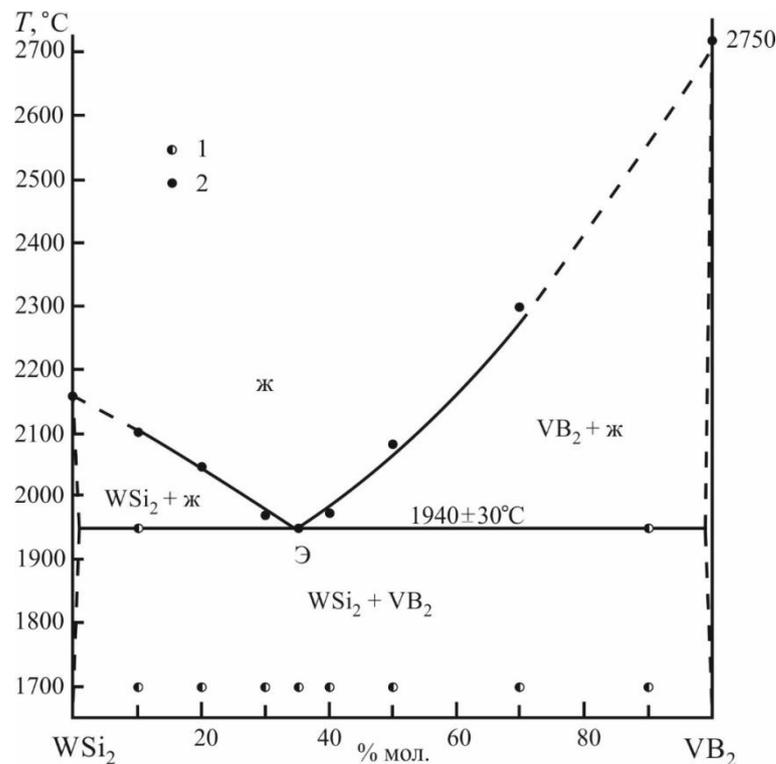
В экспериментах использовались порошки марки «чистые» Донецкого завода химических реактивов. Рентгеноструктурный анализ исходных WSi_2 , VB_2 , NbB_2 , TaB_2 показал, что параметры их элементарных ячеек близки к справочным данным WSi_2 : $a = b = 0,321\text{ нм}$, $c = 0,787\text{ нм}$; VB_2 : $a = b = 0,300\text{ нм}$, $c = 0,306\text{ нм}$; NbB_2 : $a = b = 0,312\text{ нм}$, $c = 0,326\text{ нм}$; TaB_2 : $a = b = 0,310\text{ нм}$, $c = 0,323\text{ нм}$).

Исходные порошки измельчали в вибрационной мельнице до размера частиц $3-5\text{ мкм}$. Использовали мелющие тела из диборида титана, твердость которого существенно превосходит твердость указанных компонентов ($H_V(TiB_2) = 34,5\text{ ГПа}$; $H_V(WSi_2) = 12,0\text{ ГПа}$; $H_V(Me^V) \approx 25\text{ ГПа}$). Смеси компонентов получали в широком диапазоне концентраций ($0,2, 0,3, 0,35, 0,4, 0,5, 0,7\%$ мол. VB_2 ; $0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,3, 0,4\%$ мол. NbB_2 ; $0,1, 0,15, 0,2, 0,3, 0,5, 0,9\%$ мол. TaB_2). Из приготовленных смесей прессовали опытные образцы ($3 \times 3 \times 30\text{ мм}$),

которые спекали в среде аргона в интервале температур 1700–1850 °С. Термообработку, включая плавление образцов, осуществляли в аргоне на специальной установке с использованием трубчатого графитового нагревателя, в центре на боковой поверхности которого были просверлены отверстия, имитирующие излучение абсолютно черного тела. Температуру определяли оптическим микропирометром ЛМП-014 с введением поправок на поглощенное излучение. Так как экспериментально в отверстиях определяли температуру «каплеобразования», то ее считали точкой на линии ликвидус.

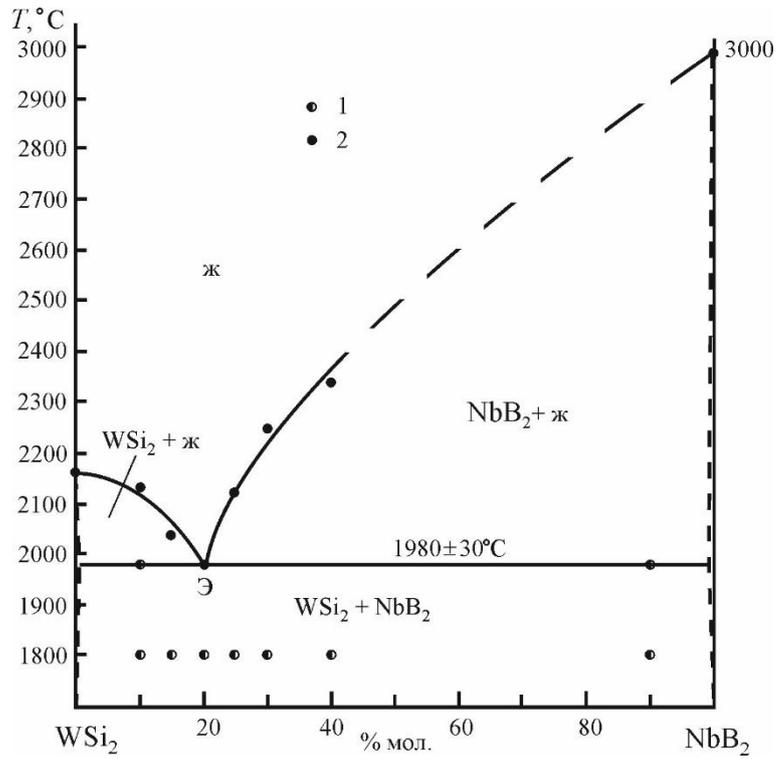
Спеченные и плавленные образцы подвергались рентгенофазовому, металлографическому анализу, в закристаллизованных образцах определяли микротвердость фазовых составляющих. Следует отметить, что все сплавы (и спеки) оказались двухфазными с практически неизменными параметрами решетки и микротвердости (13,1 ГПа для WSi_2 , 27,7, 25,7, 26,7 ГПа для VB_2 , NbB_2 , TaB_2 соответственно). Это свидетельствует об отсутствии фиксируемой этим методом взаимной растворимости компонентов в исследуемых системах.

Концентрационные зависимости температур ликвидуса имеют схожий характер: диаграммы являются эвтектическими, причём минимум температуры плавления сильно сдвинут в сторону легкоплавкого компонента – WSi_2 (рисунки 42–44).

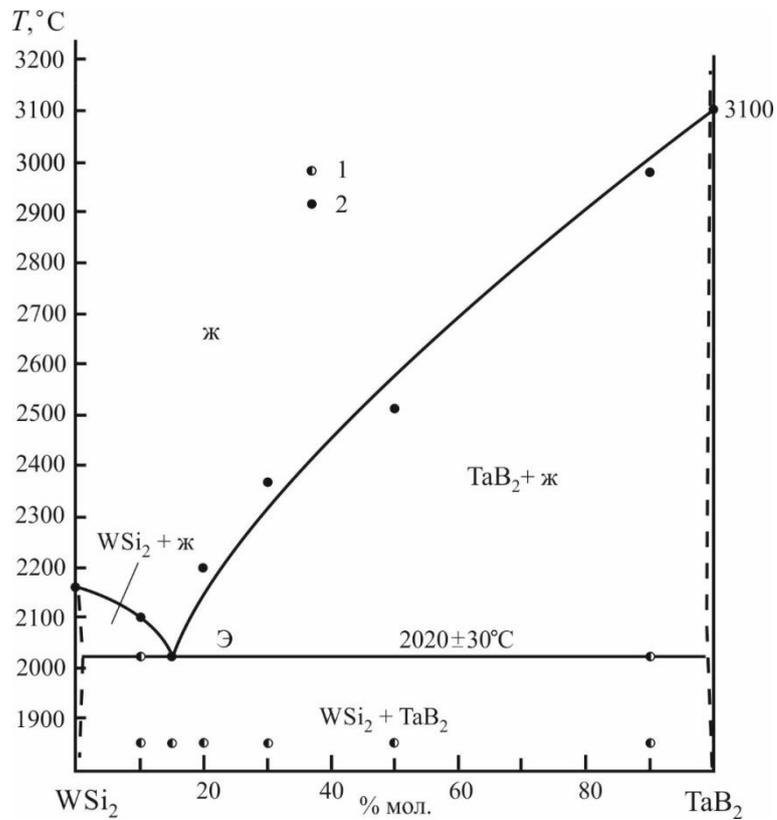


1 – две фазы; 2 – плавление при косвенном нагреве

Рисунок 42 – Строение политермического разреза системы WSi_2 - VB_2



1 – две фазы; 2 – плавление при косвенном нагреве
Рисунок 43 – Строение политермического разреза системы WSi_2-NbB_2



1 – две фазы; 2 – плавление при косвенном нагреве
Рисунок 44 – Строение политермического разреза системы WSi_2-TaB_2

Металлографический анализ структуры расплавленных зон подтвердил это положение. Для всех систем установлены составы, структура которых типична для закристаллизованных эвтектик (рисунок 45). Температура плавления эвтектик закономерно повышается с ростом температуры плавления диборида: от 1940 °С в системе WSi_2-VB_2 ($T_{пл}(VB_2) = 2750$ °С) до 2020 °С для системы WSi_2-TaB_2 до ($T_{пл}(TaB_2) = 3100$ °С). Координаты эвтектической температуры по составу также закономерно изменяются: содержание $Me^V B_2$ увеличивается по мере снижения $T_{пл}$ диборидной фазы – от 15 % до 35 % мол. соответственно в ряду $TaB_2 - NbB_2 - VB_2$. Этот факт согласуется с ранее установленными закономерностями изменения строения диаграмм состояния одноподобных систем [2, 11, 391, 392]. Если микротвердость индивидуальных фаз, как указывалось выше, не претерпевает изменений, то микротвердость закристаллизованных эвтектик имеет более низкие величины в сравнении с аддитивными величинами (для системы WSi_2-VB_2 15,7 вместо 17,5 ГПа, для системы WSi_2-NbB_2 13,7 вместо 15,1 ГПа, для системы WSi_2-TaB_2 13,3 вместо 14,7 ГПа), это связывается с формированием специальных межфазных границ при кристаллизации, по которым преимущественно осуществляется пластическая деформация при индентировании.

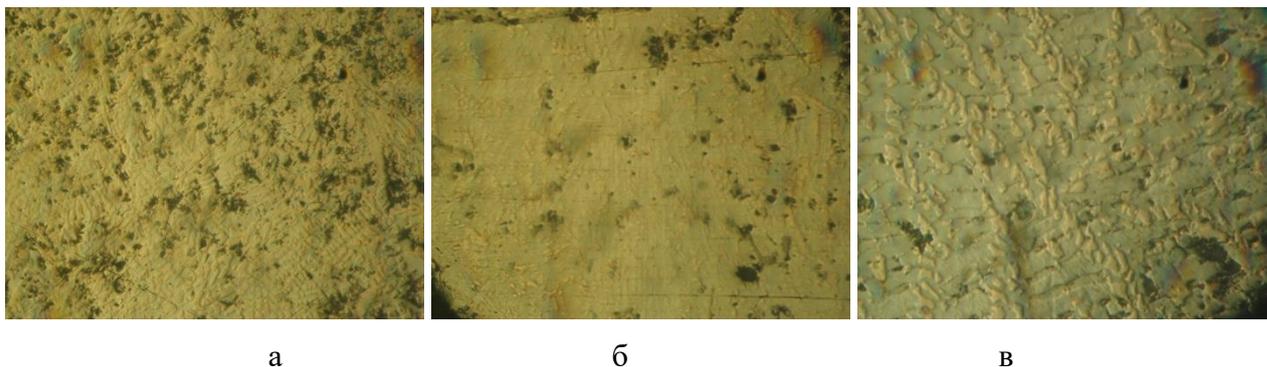


Рисунок 45 – Микроструктура эвтектик в системах
а) WSi_2-VB_2 , б) WSi_2-NbB_2 , в) WSi_2-TaB_2 , увеличение $\times 200$

С учетом данных [390] можно представить общую схему строения диаграмм состояния систем $WSi_2-Me^{IV-V}B_2$ (рисунок 46). Однотипность строения систем отражает и близость процессов межатомного взаимодействия в расплаве и механизмов кристаллизации эвтектик, состав и $T_{пл}$ которых коррелируют с $T_{пл}$ диборидов (рисунок 47). Применяя данный график, можно провести оценку состава и температуры эвтектики в неизученных системах WSi_2-CrB_2 и $WSi_2-W_2B_5$, также представляющих интерес для создания электропроводных жаростойких керамик. Для системы WSi_2-CrB_2 координаты эвтектики имеют значение 55–58 мол. % CrB_2 и $T_{эвт} \approx 1650 \pm 40$ °С, для системы $WSi_2-W_2B_5$ 45–48 мол. % W_2B_5 и $T_{эвт} \approx 1750 \pm 40$ °С.

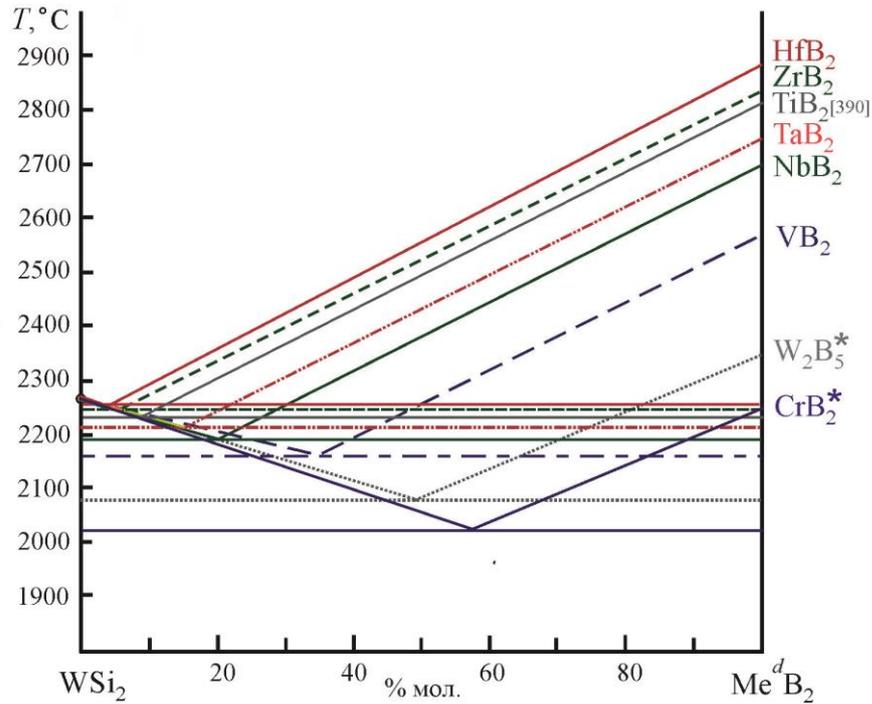


Рисунок 46 – Схема диаграмм состояния систем WSi_2 – $Me^d B_2$, * – расчетные данные

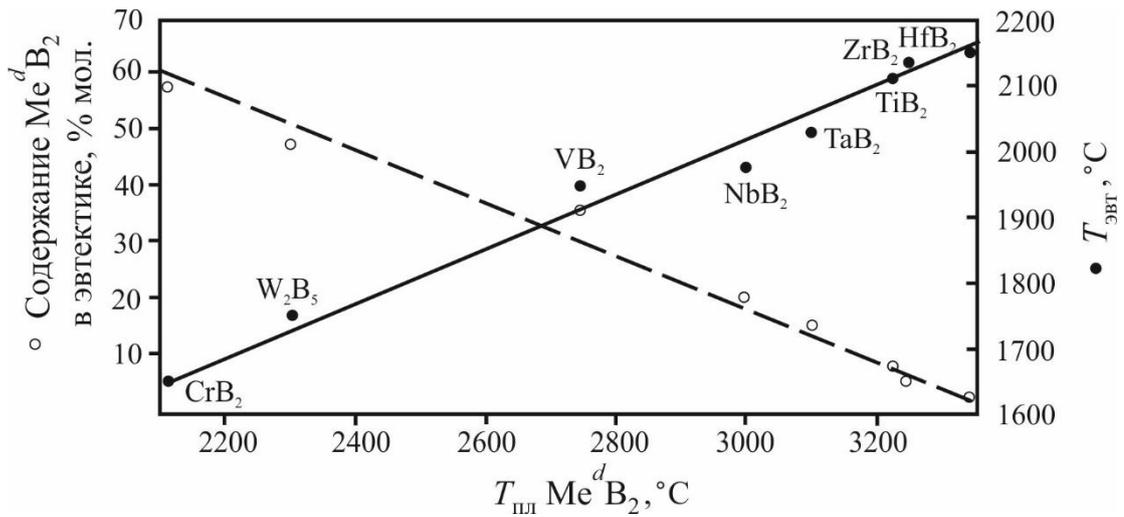


Рисунок 47 – Взаимосвязь состава и $T_{эвт}$ с $T_{пл} Me^d B_2$ в системах WSi_2 – $Me^d B_2$

Существенное различие в $T_{пл}$ компонентов, особенно в системах WSi_2 – $Me^{IV} B_2$, приводит к такому строению ряда изученных нами эвтектических систем, в которых эвтектика «вырождается» в связи с минимизацией содержания $Me^{IV} B_2$ в эвтектике и приближением $T_{эвт}$ к $T_{пл} WSi_2$. Учитывая однотипность структуры и физических свойств WSi_2 и $MoSi_2$, можно утверждать, что установленные в настоящей части диссертации закономерности взаимодействия и строения систем WSi_2 – $Me^d B_2$ будут реализованы в аналогичном ряду систем $MoSi_2$ – $Me^d B_2$.

3.5 Квазибинарные системы на основе силицида молибдена и диборидов металлов

3.5.1 Системы MoSi₂-TiB₂, MoSi₂-ZrB₂, MoSi₂-HfB₂

Известно, что защитные жаростойкие новообразования возникают в результате окисления силицидов и возникновения на поверхности изделия стеклообразной пленки, в том числе в процессе службы таких материалов при высоких температурах. Оптимизация защитных свойств такой пленки на основе SiO₂ связана с регулируемым введением в ее состав оксидов *d*-металлов и B₂O₃. В этом плане введение в композиции диборидных компонентов с высокой электропроводностью следует считать перспективным при разработке материалов с регулируемой электропроводностью и жаростойкостью. Следовательно, представляет интерес изучение строения разреза MoSi₂-Me^{*d*}B₂, проходящего в объеме четверной системы Mo-Si-B-Me^{*d*}. С учетом ранее проведенных аналогичных исследований квазибинарных систем дисилицид вольфрама – дибориды *d*-металлов IV и V групп Периодической системы, можно ожидать, что политермические разрезы с участием более легкого и жаростойкого дисилицида молибдена будут построены аналогичным образом [393].

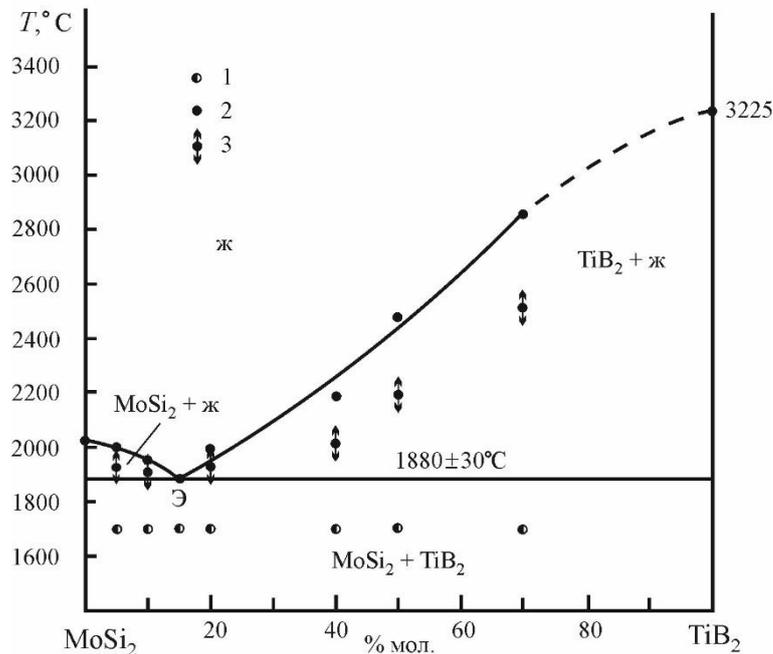
Для построения политермических разрезов применяли порошки марки «чистые» производства Донецкого завода химических реактивов. Так как дисперсность исходных порошков составляла 20–30 мкм, они подвергались виброизмельчению шарами из диборида титана до размера частиц $d < 10$ мкм. Из таких порошков также в вибромельнице готовили смеси, содержащие 5, 10, 15, 20, 40, 50, 70 мол. % TiB₂ для системы MoSi₂-TiB₂; 5, 10, 15, 20, 40, 50, 70 мол. % ZrB₂ для системы MoSi₂-ZrB₂ и 5, 7, 10, 15, 20, 40, 50, 70 мол. % HfB₂ для системы MoSi₂-HfB₂.

Из пластифицированных порошковых смесей прессовали призматические образцы 3×3×30 мм, которые после сушки спекали при $T = 1700$ °С в среде аргона в течение 1 часа. Эти образцы использовали для определения $T_{пл}$, которую измеряли при нагреве прямым пропусканием тока в отверстиях, получаемых электроэрозионной обработкой в центре нагреваемого образца, или при косвенном нагреве графитовым цилиндрическим нагревателем через отверстия в его стенке в момент каплеобразования. Указанные отверстия принимали за модель абсолютно черного тела; в первом случае фиксировали температуру разрыва $T_{разр}$ образцов при некотором соотношении Твердое : Жидкое, а во втором – температуру принимали за точку на линии ликвидус. Температуру измеряли микропирометром ЛМП-014 с погрешностью до 40...50 °С при $T > 2500$ °С. После спекания и термообработки образцы подвергали рентгенографическому, металлографическому анализу, определяли микротвердость фазовых составляющих, проводили сравнение параметров

решетки и микротвердости со справочными данными. Следует отметить, что в изучаемых системах все виды термообработки не приводят к изменениям структурных параметров (MoSi_2 : $a = b = 0,464$ нм, $c = 0,653$ нм; TiB_2 : $a = 0,303$ нм, $c = 0,323$ нм; ZrB_2 : $a = 0,3165$ нм, $c = 0,355$ нм; HfB_2 : $a = 0,314$ нм, $c = 0,347$ нм) и микротвердости (13,3 ГПа для MoSi_2 , 33,7 ГПа для TiB_2 , 27,6 ГПа для ZrB_2 , 26,1 ГПа для HfB_2). что свидетельствует об отсутствии фиксируемого этими методами взаимодействия – физические свойства фаз не изменяются. Это объясняется заметным различием электронного строения MoSi_2 и $\text{Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$; хотя структуры относятся к ГПУ-решеткам, существенные размерные отличия радиусов атомов кремния и бора определяют минимизацию эффектов взаимного растворения.

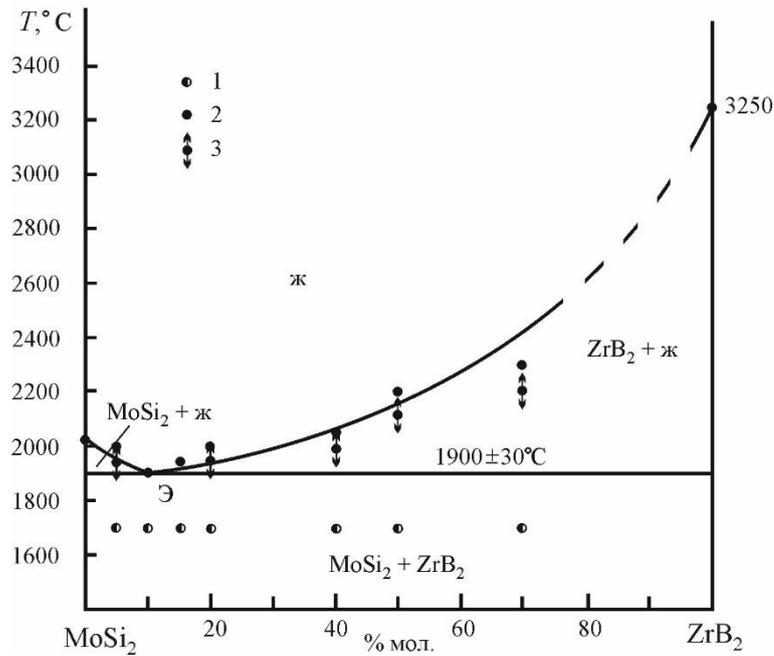
Анализ концентрационной зависимости $T_{\text{разр}}$ и $T_{\text{пл}}$ (рисунки 48–50) свидетельствует о наличии минимума, характерного, как правило, для эвтектических систем; изучение структуры закристаллизованных после плавления образцов подтвердил эвтектический характер кристаллизации во всех изучаемых системах (рисунки 51–53).

Бориды $\text{Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ имеют близкие температуры плавления, это же, вероятно, определяет и несущественное отличие в $T_{\text{эвт}}$: она изменяется от 1880 °С для системы $\text{MoSi}_2\text{--TiB}_2$ до 1940 °С для системы $\text{MoSi}_2\text{--HfB}_2$ (рисунки 48–50).



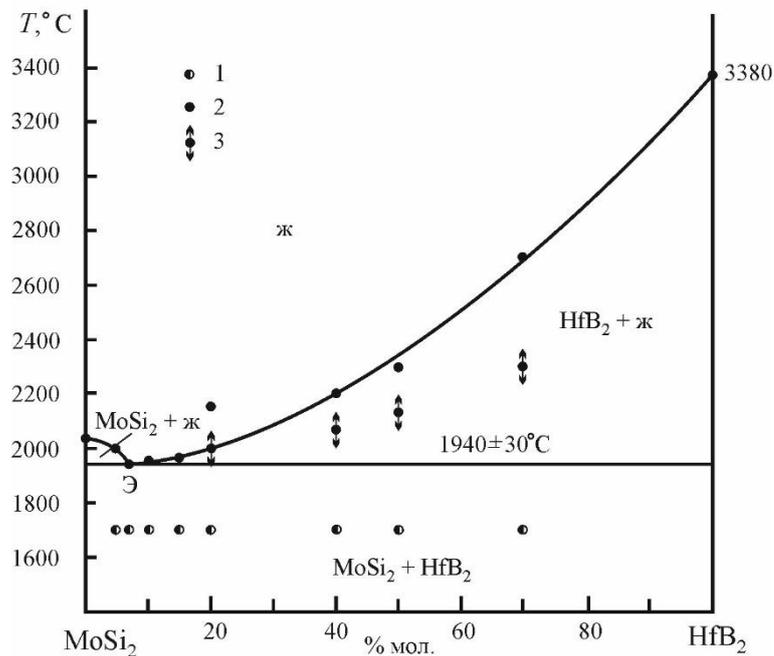
1 – две фазы; 2 – плавление при косвенном нагреве, 3 – разрыв образца при прямом пропускании тока

Рисунок 48 – Строение политермического разреза системы $\text{MoSi}_2\text{--TiB}_2$



1 – две фазы; 2 – плавление при косвенном нагреве; 3 – разрыв образца при прямом пропускании тока

Рисунок 49 – Строение политермического разреза системы $\text{MoSi}_2\text{-ZrB}_2$

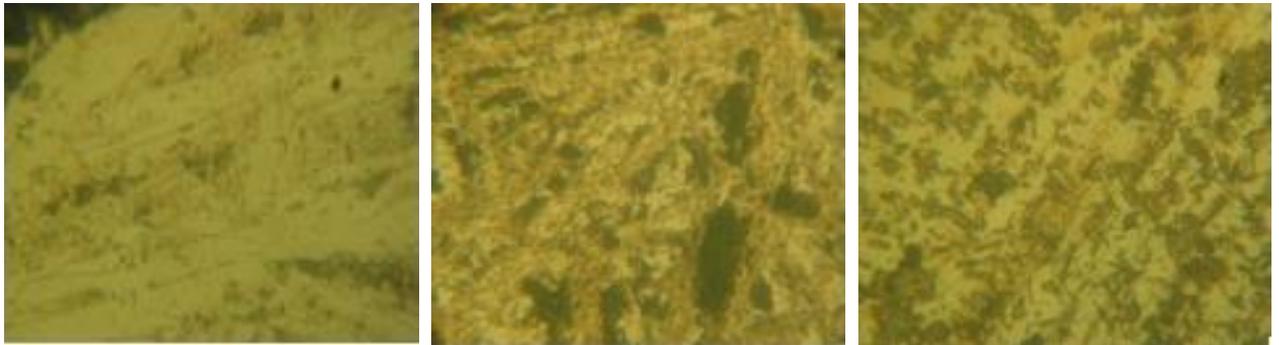


1 – две фазы; 2 – плавление при косвенном нагреве, 3 -разрыв образца при нагреве прямым пропусканием тока

Рисунок 50 – Строение политермического разреза системы $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2$

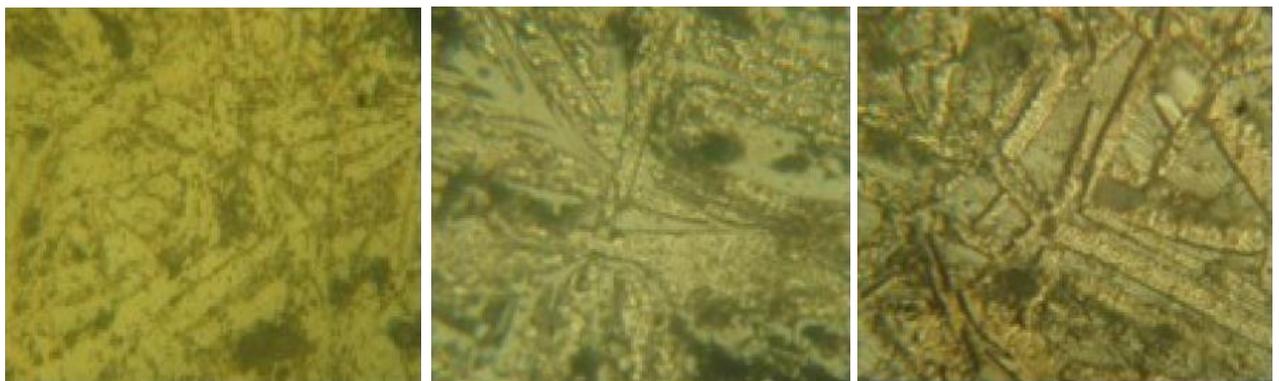
Микротвердость фазовых составляющих близка к справочным, в ряду $\text{TiB}_2\text{-ZrB}_2\text{-HfB}_2$ она равна, соответственно, 33,7, 27,5 и 26,1 ГПа. Эвтектики также демонстрируют эту последовательность: микротвердость собственно эвтектик характеризуется несколько

меньшим значением, чем их аддитивная величина (для системы $\text{MoSi}_2\text{-TiB}_2$ 13,8 вместо 15,01 ГПа, для системы $\text{MoSi}_2\text{-ZrB}_2$ 13,5 вместо 14,58 ГПа, для системы $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2$ 13,7 вместо 15,61 ГПа).



а б в
а) 10 мол. % TiB_2 , б) 15 мол. % TiB_2 , в) 90 мол. % TiB_2

Рисунок 51 – Микроструктура сплавов в системе $\text{MoSi}_2\text{-TiB}_2$ после плавления и кристаллизации, увеличение $400\times$



а б в
а) 5 мол. % ZrB_2 , б) 10 мол. % ZrB_2 , в) 90 мол. % ZrB_2

Рисунок 52 – Микроструктура сплавов в системе $\text{MoSi}_2\text{-ZrB}_2$ после плавления и кристаллизации, увеличение $400\times$



а б в
а) 5 мол. % HfB_2 , б) 7 мол. % HfB_2 , в) 50 мол. % HfB_2

Рисунок 53 – Микроструктура сплавов в системе $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2$ после плавления и кристаллизации, увеличение $400\times$

С ростом $T_{пл}$ Me^dB_2 концентрация последнего в эвтектике понижается, т.е. в изучаемых системах также проявляется известная физико-химическая закономерность: при существенном различии в $T_{пл}$ компонентов эвтектические системы демонстрируют тенденцию к образованию «вырожденных» эвтектик. Аналогичная закономерность установлена и для строения систем $WSi_2-Me^{IV}C$ и WSi_2-MeB_2 [390–392, 394].

3.5.2 Системы $MoSi_2-NbB_2$, $MoSi_2-TaB_2$

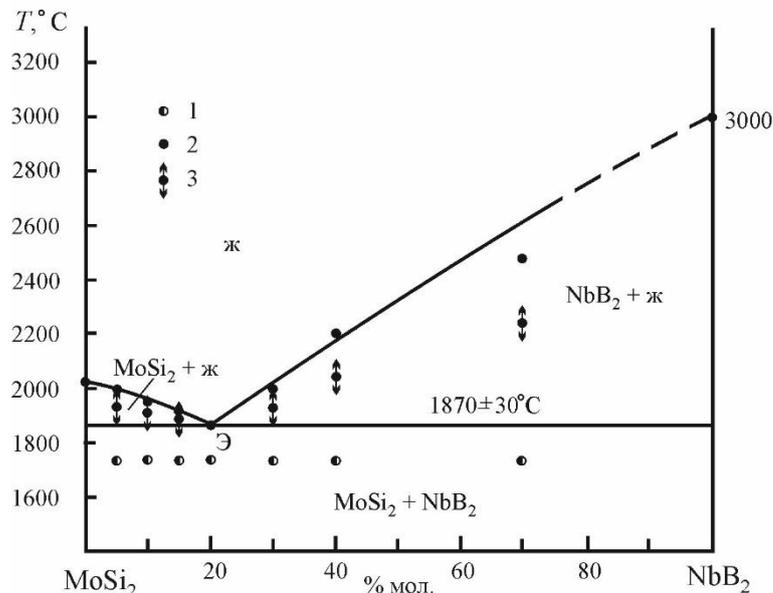
Представляет интерес создание композиционной керамики, содержащей высокомодульные высокотемпературные компоненты $MoSi_2$ и Me^dB_2 . Дополнительно увеличить их окалинотойкость и жаростойкость способны высокотемпературные дисилициды 6 группы Периодической системы. Указанные силициды, характеризуются полезным эффектом сочетания металлической проводимости с жаростойкостью определяется «самоорганизацией» при окислении материала на поверхности объекта из силицидов переходных металлов стеклообразной защитной пленки на основе SiO_2 (в частности, в системе $SiO_2-Me^dO_n$ и возможных рационально выбранных компонентах). Поскольку SiO_2 плавится при $1728\text{ }^\circ\text{C}$, образующееся в пленке силикатное стекло достаточно тугоплавкое и эффективно защищает основу от дальнейшего окисления, масштабы которого определяются диффузией кислорода через образовавшуюся пленку. Введение боридов, также образующих при окислении стеклообразные пленки и характеризующихся высокими модулями упругости, твердостью, позволяет частично нивелировать проявление характерной особенности силицидов, в том числе наиболее тугоплавких WSi_2 и $MoSi_2$, – разрушение ковалентной составляющей химической связи и переход материала в пластическое состояние при высоких температурах ($>1500\text{ }^\circ\text{C}$). Для рационального проектирования и разработки материалов на основе тугоплавких $MoSi_2$ и WSi_2 необходима информация об особенностях взаимодействия в системах $Mo(W) Si_2-Me^dB_2$. Если для систем на основе WSi_2 такая информация к моменту проведения этих исследований имелась [390–392, 395], то для систем на основе $MoSi_2$ она только накапливалась.

Все используемые в работе [395] порошки ($MoSi_2$, NbB_2 , TaB_2) произведены на Донецком заводе химических реактивов и имеют квалификацию «чистые». Дисперсность исходных порошков 10–30 мкм, что аргументировало применение вибромолотых (до $d = 3\text{--}5$ мкм препаратов шарами из диборида титана. Из полученных порошков были приготовлены смеси, содержащие 5, 10, 15, 20, 30, 40, 70 мол. % NbB_2 и 5, 10, 16, 20, 30, 40, 50, 70 мол. % TaB_2 , их тщательно виброперемешивали в бензине. Затем смеси пластифицировали парафином (~2 % от сухой массы) при подогреве до $40\text{ }^\circ\text{C}$. Из высушенных смесей под

давлением 70 МПа прессовали образцы размерами 3×3×30 мм, которые затем спекали последовательно в вакууме до 1000 °С, а затем в аргоне при 1700–1800 °С.

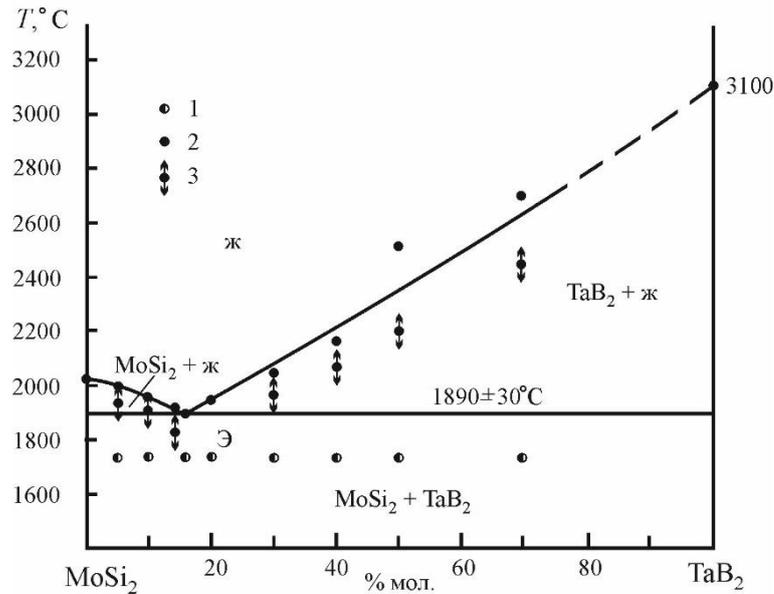
Термообработку, включая определение $T_{пл}$ образцов, осуществляли по отработанной ранее методике, как при прямом пропускании тока, так и с применением косвенного нагрева в трубчатых графитовых нагревателях. В первом случае определяли температуру «разрыва» образцов $T_{разр}$ при некотором отношении твердое : жидкое, а во втором – температуру каплеобразования, приближающуюся к линии ликвидуса. Температуру начала появления жидкой фазы в образцах определяли по методу Пирани-Альтертума с помощью микропирометра ЛМП-014 в отверстиях (в образце – при прямом пропускании тока, в графитовом нагревателе – при косвенном нагреве), имитирующих излучение абсолютно черного тела. Вводили поправку на поглощение в оптической системе, определяемую при плавлении объектов с известной $T_{пл}$ (CrB_2) = 2200 °С. Определенные таким способом температуры $T_{разр}$ и $T_{пл}$ закономерно изменяются, демонстрируя появление минимума в составах на основе $MoSi_2$, содержащих 10–12 мол. % $Me^V B_2$ (на рисунках 54 и 55 зачерненными точками указаны температуры каплеобразования).

Помимо $T_{пл}$ определяли фазовый состав, микротвердость фазовых составляющих, проводили металлографический анализ. Для сплавов, имеющих минимальные температуры плавления, фиксируется эвтектическая структура (рисунок 56).



1 – две фазы; 2 – плавление при косвенном нагреве; 3 – разрыв образца при нагреве прямым пропусканием тока

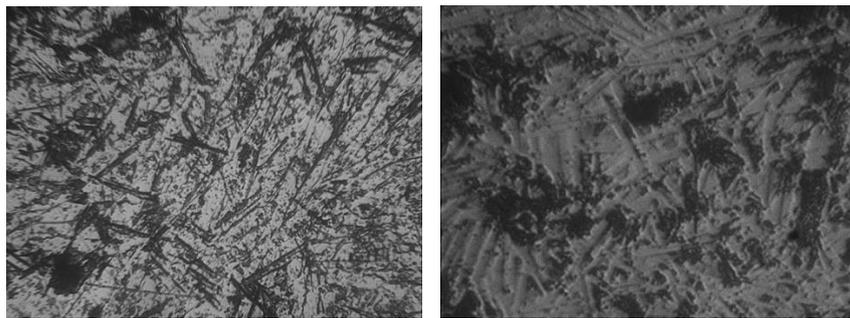
Рисунок 54 – Строение политермического разреза системы $MoSi_2-NbB_2$



1 – две фазы; 2 – плавление при косвенном нагреве; 3 – разрыв образца при нагреве прямым пропусканием тока

Рисунок 55 – Строение политермического разреза системы $\text{MoSi}_2\text{-TaB}_2$

Это утверждение подкрепляется тем, что во всех сплавах присутствуют только две исходные фазы с неизменными параметрами решетки и значениями микротвердости (MoSi_2 : $a = b = 0,464$ нм, $c = 0,653$ нм, $H\mu = 13,3$ ГПа; NbB_2 : $a = 0,312$ нм, $c = 0,326$ нм, $H\mu = 26,1$ ГПа; TaB_2 : $a = 0,310$ нм, $c = 0,323$ нм, $H\mu = 26,1$ ГПа). Как и ранее подтверждено закономерное уменьшение измеренных значений микротвердости для закристаллизованных эвтектических образцов: для обеих систем $H\mu = 13,7$ ГПа против 15,61 ГПа, рассчитанной на основе справочной информации по аддитивному закону.



а) 20 мол. % NbB_2 – 80 мол. % MoSi_2 ; б) 16 мол. % TaB_2 – 84 мол. % MoSi_2

Рисунок 56 – Структура закристаллизованных сплавов в системах $\text{MoSi}_2\text{-Me}^V\text{B}_2$, увеличение $\times 200$

Установленные экспериментальные данные позволили построить квазибинарные разрезы $\text{MoSi}_2\text{-NbB}_2$ и $\text{MoSi}_2\text{-TaB}_2$ (рисунки 54, 55), описываемые эвтектическими диаграммами состояния: в системе $\text{MoSi}_2\text{-NbB}_2$ эвтектический состав содержит 80 мол. %

MoSi₂ и 20 мол. % NbB₂ с температурами эвтектики $T_{\text{эвт}} = 1870 \pm 30$ °С, а в системе MoSi₂–TaB₂ концентрация компонентов в эвтектике составляет соответственно 86 мол. % и (14±2) мол. % с $T_{\text{эвт}} = 1900 \pm 30$ °С.

Полученные данные для систем MoSi₂–Me^vB₂ являются аналогичными данным, установленным для систем WSi₂–Me^dB₂ [390–392, 395], что является ожидаемым. Из-за более высокой $T_{\text{пл}}$ (WSi₂) = 2180 °С в сравнении с $T_{\text{пл}}$ (MoSi₂) = 2020 °С в системах на основе WSi₂ составы эвтектик сдвинуты к диборидным компонентам с соответствующим повышением температуры плавления.

Подводя итоги исследования пяти политермических разрезов MoSi₂–Me^{IV-V}B₂, а также подразумевая схожесть в кристаллическом строении, аналогии свойств и высокотемпературного поведения дисилицидов вольфрама и молибдена [50, 379] можно сделать некоторые обобщения и выводы о строении неизученных политермических разрезов MoSi₂–Me^{V-VI}B₂.

Как отмечалось выше, в исследуемых системах все бориды металлов существенно более тугоплавкие; самый «легкоплавкий» NbB₂ имеет $T_{\text{пл}} = 3000$ °С, что почти на 1000° превосходит $T_{\text{пл}}$ (MoSi₂) = 2020 °С. В исследуемой группе наиболее тугоплавкий HfB₂ имеет $T_{\text{пл}} = 3380$ °С, $\Delta T_{\text{пл}} = 380$ °С. Установленные температуры эвтектики для систем $T_{\text{эвт}}$ (MoSi₂–NbB₂) = 1870±30 °С, $T_{\text{эвт}}$ (MoSi₂–HfB₂) = 1940±30 °С, таким образом, $\Delta T_{\text{эвт}} = 70$ °. В этих пределах находятся значения $T_{\text{эвт}}$ для остальных изученных систем. Если учесть погрешность определения оптическим микропирометром ЛМП 014 температуры в указанном диапазоне, то можно считать, что в системах MoSi₂–TaB₂, MoSi₂–TiB₂, MoSi₂–ZrB₂, в которых температуры плавления диборидов равны соответственно 3100, 3225 и 3250 °С, собственно эвтектические температуры будут весьма близки, с проявлением тенденции роста в указанном ряду в пределах 70 °С.

Набор данных о минимальных $T_{\text{пл}}$ в указанных системах и анализ структуры закристаллизованных эвтектик позволил предложить соответствующие диаграммы состояния систем MoSi₂–Me^{IV-V}B₂. Если сгруппировать информацию о представленных диаграммах состояния и представить их в виде схемы, опираясь на инвариантные точки ($T_{\text{пл}}$, $T_{\text{эвт}}$ и состав эвтектик, рисунок 57), то из анализа последней явствует следующее: эвтектика с минимальным содержанием диборидной фазы реализуется в системе MoSi₂–HfB₂ (~6 мол. %), а с максимальным содержанием в системе MoSi₂–NbB₂ (~18–20 мол. %). Отложив зависимость состава эвтектики (содержание Me^dB₂) как функцию $T_{\text{пл}}$ Me^{IV-V}B₂, можно из этой корреляционной зависимости определить состав эвтектики в неизученной системе MoSi₂–VB₂ $T_{\text{пл}}$, диборида ванадия 2750 °С – в эвтектике будет содержаться ~25 мол. % VB₂.

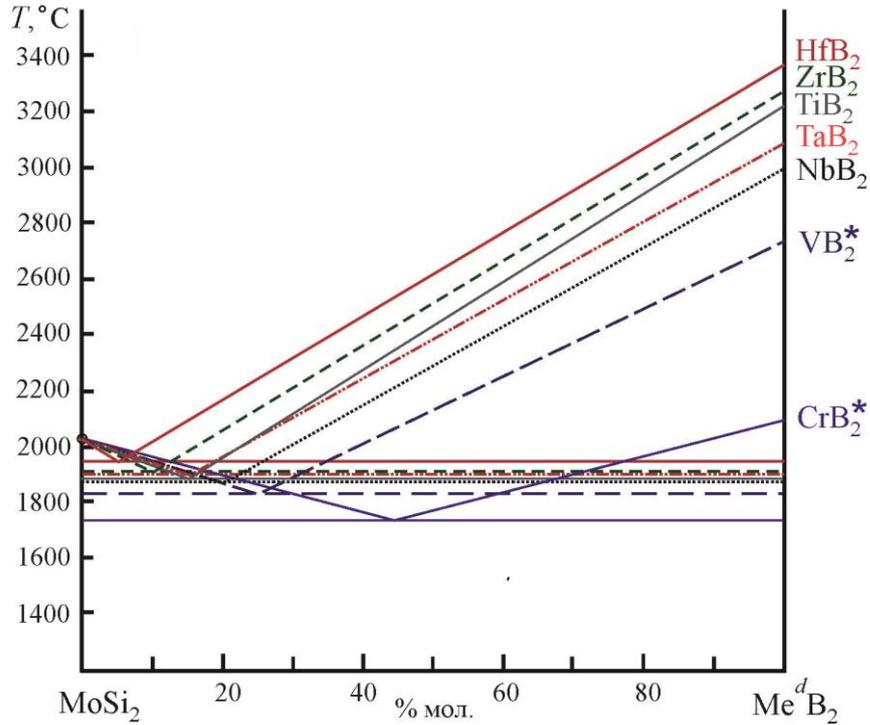


Рисунок 57 – Схема диаграмм состояния систем $\text{MoSi}_2\text{--Me}^{\text{IV-V}}\text{B}_2$, * – расчетные данные

Аналогично устанавливается взаимосвязь $T_{\text{эвт}}$ с $T_{\text{пл}}$ диборидов (рисунок 58), что позволяет оценить и $T_{\text{эвт}}$ в этой системе $1830 \pm 30 ^\circ\text{C}$. Среди переходных металлов хром образует диборидную фазу CrB_2 , являющуюся структурным аналогом $\text{Me}^{\text{IV-V}}\text{B}_2$ имеющую $T_{\text{пл}} = 2200 ^\circ\text{C}$, т.е. соизмеримую с $T_{\text{пл}}$ Mo(W)Si_2 . Используя установленные корреляции, для системы $\text{MoSi}_2\text{--CrB}_2$ сделана оценка $T_{\text{эвт}} = 1720 ^\circ\text{C}$, а в эвтектике концентрация CrB_2 составит $\sim 40\text{--}45$ мол. %.

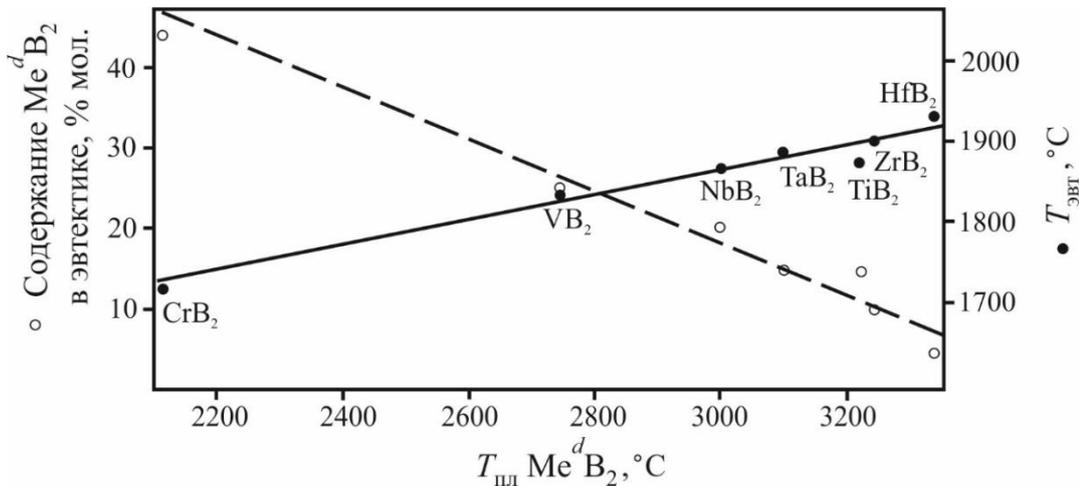


Рисунок 58 – Зависимость $T_{\text{эвт}}$ и концентрации диборида в эвтектике $\text{MoSi}_2\text{--Me}^d\text{B}_2$ от $T_{\text{пл}}(\text{Me}^d\text{B}_2)$

Для технологии спечённых композиционных материалов важным является тот факт, что они относятся к эвтектическим системам, это позволяет существенно активировать процесс спекания, осуществляя последний в присутствии жидкой фазы, т.е. при $T_{сп} > T_{эвт}$, что для рассматриваемых систем может быть реализовано в современных печных устройствах. В эвтектических композициях активация процессов диффузионного массопереноса имеет место и при $T_{сп} < T_{эвт}$ за счёт «контактных эффектов», реализующихся в таких системах на межфазных границах веществ с различным электронным строением. Эти межфазные диффузионные потоки ещё больше проявляются при диспергировании компонентов, обеспечивая под действием капиллярных сил ускоренное уплотнение спекаемого композита по механизму взаимного скольжения зёрен.

Полученная информация об эвтектическом характере взаимодействия в системах $MoSi_2-Me^d B_2$ позволяет утверждать эвтектический характер строения квазитройных систем $MoSi_2-Me^d B_2-SiC$ (граничные системы $SiC-MoSi_2$ [377] и $SiC-Me^d B_2$ [11] также эвтектические); учитывая тенденции создания наноструктурированных спечённых материалов, в которых при спекании должны быть нейтрализованы негативные тенденции роста зёрен, большое значение приобретает информация о многокомпонентных эвтектических системах. В таких системах достигается не только заметное понижение температуры появления жидкой фазы, но и существенно повышается роль такого фактора, как взаимное экранирование роста частиц в связи с существенным удлинением пути диффузионного переноса вещества по поверхности частиц иной природы [396]. Применительно к перспективам создания жаростойких керамик на основе дисилицидов $MoSi_2$, с учётом данных настоящего исследования, следует выделить такие многокомпонентные системы (помимо указанных выше тройных), как четверные $Mo(W)Si_2-SiC-Me^d B_2-Me^{IV-V}C$.

Приведенная информация станет полезным физико-химическим базисом при разработке новых керамик с планируемыми свойствами.

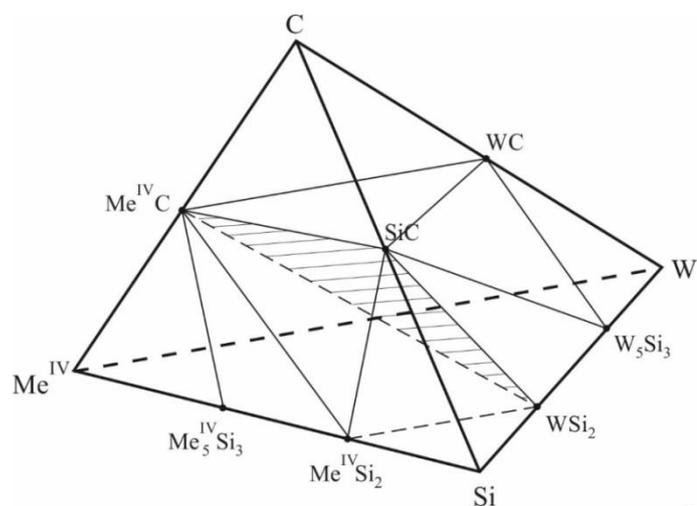
3.6 Квазибинарные системы на основе силицида вольфрама и карбидов металлов

Логика разработки ультравысокотемпературных материалов диктует применение самых высокотемпературных материалов – металлоподобных карбидов в составе керамических композитов. Относительно рассмотренных выше диборидов, карбиды *d*-элементов обладают существенным недостатком – ухудшенной окалинотойкостью и неспособностью образовывать эффективные поверхностные защитные слои при окислении в силу образования газообразных продуктов взаимодействия с кислородом воздуха.

Использование тугоплавких силицидов, которые могут оказаться совместимыми с карбидами при температурах от 1000 до 1800 °С, в комбинации с карбидами *d*-элементов IV и V групп Периодической системы может существенно замедлить окисление таких материалов за счет образования пленок кварцевого стекла, и связывания ими в плотные слои образовавшихся оксидов и силикатов *d*-металлов. Как ранее отмечено в литературном обзоре настоящей работы, имеются удачные попытки применения и более сложных составов силицид-борид-карбид для защиты углеродных УВТМ от окисления. Несмотря на факт возможного вырождения эвтектик в системах карбид-силицид (подобный результат отмечен для систем W_2B_5 -MeC в [397]), изучение их политермических разрезов поможет выбрать и разработать перспективные технологические приемы получения двух и трехкомпонентных УВТМ на основе тугоплавких карбидов или карбидов с диборидами.

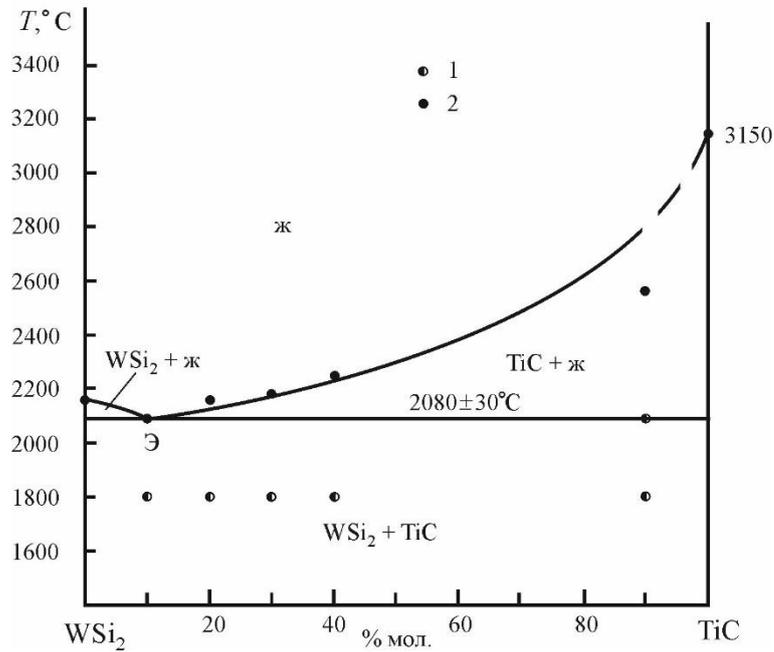
Ранее неоднократно отмечалось, что для эффективного применения материалов на основе тугоплавких дисилицидов при высоких температурах необходимо предотвратить такое негативное явление, как «пластифицирование» силицидов, связанное с разрушением ковалентной составляющей межатомных связей («металлизацией» химических связей), в свою очередь сопровождающееся интенсивной ползучестью материала. Упрочнение материала возможно введением в его состав высокомодульных компонентов, т.е. созданием композиционных материалов. Ранее было показано, что такие задачи могут решаться при введении SiC, TiB₂ и др. [398, 399]. С другой стороны, присутствие WSi₂(MoSi₂) преимущественно в карбидных материалах способствует заметному росту их сопротивления окислению [400].

В этом разделе диссертации изучено взаимодействие WSi₂ с наиболее прочными карбидами Me^{IV}C-TiC, ZrC, HfC. В [401] показано, что взаимодействие NbC с менее тугоплавким NbSi₂ описывается эвтектической диаграммой состояния с высокой степенью вырождения эвтектики, а системы MoSi₂-SiC [377], WSi₂-SiC [380] – также эвтектические. Пробная тетраэдрация системы Me^{IV}-C-Si-W (рисунок 59) позволяет считать, что проходящий в объеме четверной системы разрез Me^{IV}C-WSi₂(MoSi₂) может быть квазибинарным, хотя определенные сложности тетраэдрации конкретной системы Ti-C-Si-W возникают из-за существования на разрезе TiC-TiSi₂ тройного соединения Ti₃SiC₂, отсутствующего в системах с Zr и Hf. Учитывая, что и Me^{IV}C, и WSi₂(MoSi₂) являются металлоподобными соединениями с различной структурой, с существенно отличающимися атомными размерами углеродом и кремнием, наиболее вероятным типом диаграммы состояния WSi₂-Me^dC, описывающей взаимодействие по этим разрезам в объеме соответствующих четверных систем, должен быть эвтектический.

Рисунок 59 – Тетраэдрация системы W–Si–C–Me^{IV}

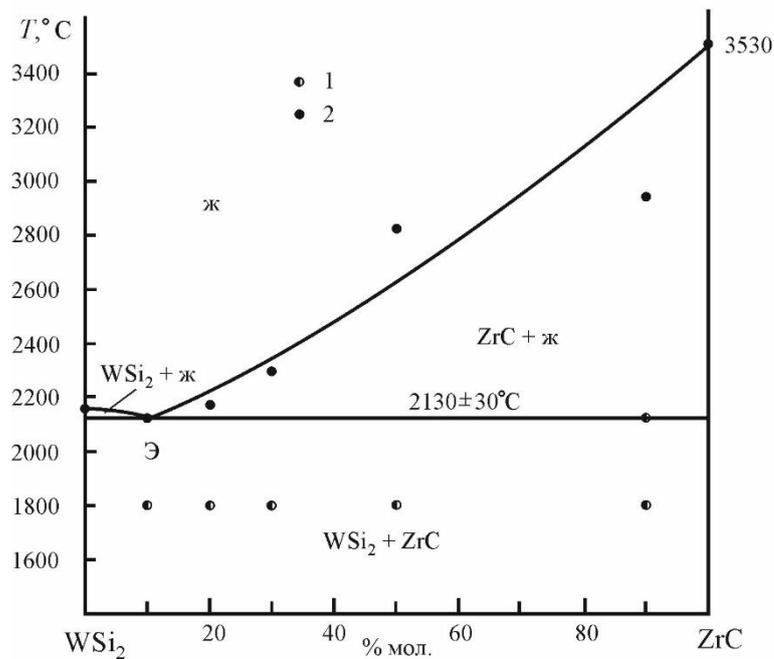
Для проверки сформулированного выше положения готовили опытные образцы, в которых использовали порошки TiC, ZrC, HfC и WSi₂ марки «чистые» производства Донецкого завода химических реактивов. Смеси готовили из исходного WSi₂ ($d_{\text{частиц}} \leq 10$ мкм) и виброизмельченных карбидов ($d_{\text{частиц}} \approx 5\text{--}10$ мкм) в концентрационном интервале (10, 20, 30, 40, 90 мол. % TiC; 10, 20, 30, 50, 90 % мол. ZrC, 5, 10, 20, 50, 90 % мол. HfC) смешиванием в бензине. Полученные смеси пластифицировали парафином, и из них прессовали опытные образцы (3×3×30 мм). Удаление пластификатора осуществляли в вакууме до $T = 800$ °C, а окончательное спекание проводили при $T = 1800$ °C в среде высокочистого аргона в течение одного часа. Спеченные образцы служили объектами, на которых определяли температуру плавления, используя косвенный нагрев графитовым нагревателем, позволявшим осуществлять нагрев до $T \leq 2500$ °C. В цилиндрическом графитовом нагревателе на боковой поверхности имелись отверстия, излучение образца из которых моделировало абсолютно черное тело; в нем фиксировали температуру каплеобразования исследуемого образца заданного состава. Эту температуру считали близкой к линии ликвидуса. Температуру измеряли с помощью оптического микропирометра ЛМП-014 с внесением поправок на поглощение в оптической системе и смотровых окнах. Помимо определения температуры плавления, изучали структуру закристаллизованных образцов и микротвердость фазовых составляющих, также проведен рентгенофазовый анализ термообработанных образцов. После спекания при $T = 1800$ °C и 2 часового отжига образцов при $T = 2000$ °C рентгенографически не зафиксирована взаимная растворимость компонентов, что можно объяснить заметным различием атомных размеров C и Si, принадлежностью карбидов и дисилицида вольфрама к различным структурным группам – все исходные параметры решеток Me^{IV}C и WSi₂ во всех системах оставались практически неизменными (WSi₂: $a = b = 0,321$ нм, $c = 0,787$ нм; TiC $a = 0,433$ нм; ZrC $a = 0,470$ нм; HfC $a = 0,464$ нм).

Для всех систем характерной является концентрационная зависимость $T_{пл}$ – фиксируется минимум в узкой области концентраций $Me^{IV}C$ вблизи основы – WSi_2 (рисунки 60–62).



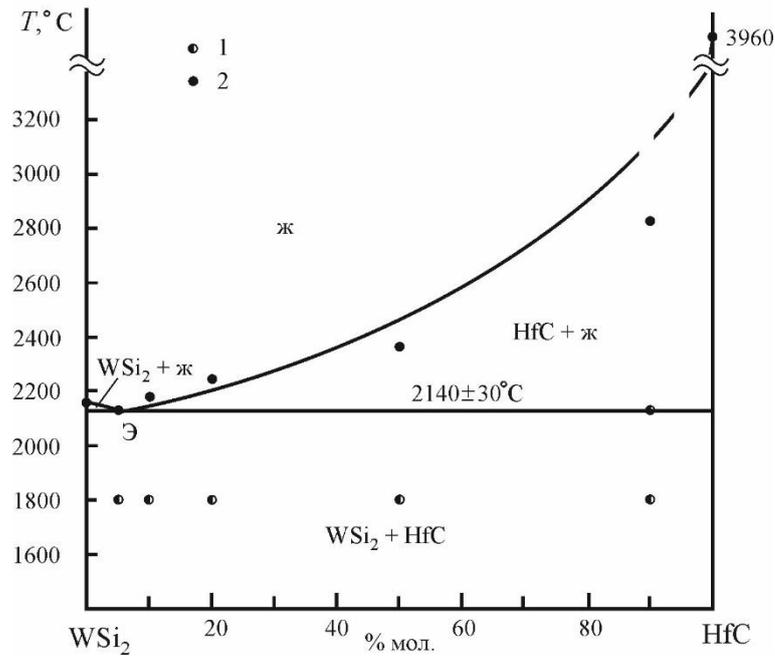
1 – две фазы; 2 – плавление при косвенном нагреве

Рисунок 60 – Строение политермического разреза системы WSi_2 - TiC



1 – две фазы; 2 – плавление при косвенном нагреве

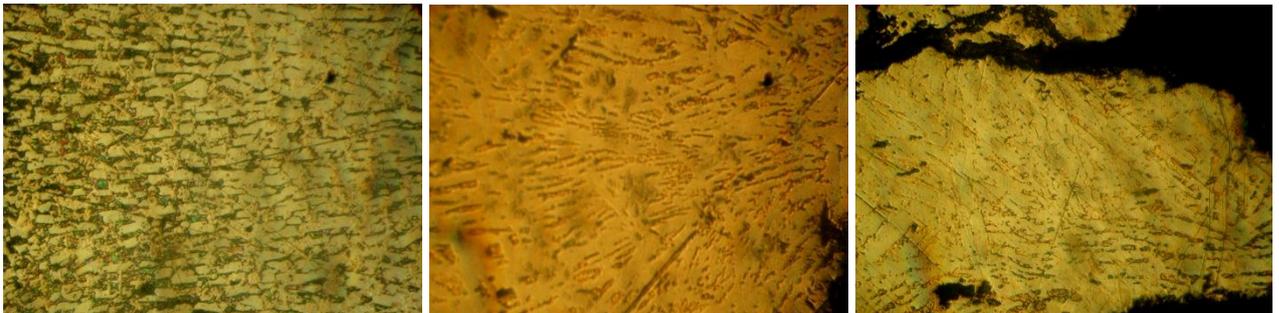
Рисунок 61 – Строение политермического разреза системы WSi_2 - ZrC



1 – две фазы; 2 – плавление при косвенном нагреве

Рисунок 62 – Строение политермического разреза системы WSi_2 –HfC

Анализ структуры сплавов, характеризующихся минимальной $T_{пл}$ (между $T_{пл} WSi_2$ и $T_{пл} Me^{IV}C$), продемонстрировал важный факт принадлежности всех изученных систем к эвтектическим (рисунок 63).



а б в

а) 90 мол. % WSi_2 – 10 мол. % TiC; б) 90 мол. % WSi_2 – 10 мол. % ZrC;

в) 95 мол. % WSi_2 – 5 мол. % HfC

Рисунок 63 – Структура закристаллизованных сплавов в системах WSi_2 – $Me^{IV}C$, увеличение $\times 400$

В системе WSi_2 –TiC эвтектический состав содержит максимальное количество карбида при минимальной температуре эвтектики $T_{эвт} = 2080$ °C. При переходе к системам

WSi_2-ZrC и WSi_2-HfC , отличающимся существенным повышением температуры плавления карбидов (от 3100 °С для TiC до 3880 °С для HfC), состав эвтектики закономерно изменяется – содержание карбидной компоненты в эвтектике по мере роста $T_{пл}$ карбида уменьшается от 8–10 мол. % MeC для системы WSi_2-TiC до 3–4 мол. % для системы WSi_2-HfC при сравнительно незначительном росте $T_{эвт}$ – от 2060–2080 °С для системы WSi_2-TiC до 2140 °С для системы WSi_2-HfC . Иными словами, при таком превышении $T_{пл} Me^{IV}C$ над $T_{пл} WSi_2$ ($\Delta T = 1000-1700$ °С) вырождение эвтектической системы становится закономерным.

Определение микротвердости WSi_2 и $Me^{IV}C$ в заэвтектических сплавах позволяет подтвердить факт отсутствия взаимной растворимости – все компоненты систем характеризуются микротвердостью, близкой к справочной: 13,1 (WSi_2), 28,4 (TiC), 26,8 (ZrC), 25,8 (HfC) ГПа. Упрочнения от присутствия $Me^{IV}C$ в эвтектиках установить не удалось – твердость и WSi_2 , и эвтектики колеблется в пределах 13–14 ГПа, причем для эвтектик измеренная величина меньше аддитивной на 0,3–0,6 ГПа, что незначительно превосходит погрешность измерения микротвердости (для системы WSi_2-TiC 13,2 вместо 14,0 ГПа, для системы WSi_2-ZrC 13,2 вместо 13,95 ГПа, для системы WSi_2-HfC 13,4 вместо 13,7 ГПа).

Таким образом, все изученные системы эвтектические (рисунки 60–62) [394]. Из приведенной схемы тетраэдрации и данных [376] о взаимодействии SiC с Me^dC можно сделать вывод о сосуществовании WSi_2 с Me^dC с отнесением соответствующих разрезов в системах $W-Si-C-Me^V$ к диаграммам систем с вырожденной эвтектикой.

3.7 Квазибинарные системы $W_2B_5-Me^{IV-V}C$

В [14] представлены системы, в которых тугоплавкие вещества, относящиеся к различным по химической природе соединениям, сосуществуют друг с другом. Так, в частности, установлено, что $Me^{IV,V}C$ сосуществуют с $Me^{IV,V}B_2$, а их взаимодействие описывается эвтектическими диаграммами состояния [402]. Эвтектические системы позволяют получать большую группу материалов с регулируемой структурой и ценным комплексом структурочувствительных свойств [381]. Помимо боридов $Me^{IV,V}B_2$ важными эксплуатационными свойствами обладает борид вольфрама W_2B_5 . Ранее было показано, что W_2B_5 сосуществует с $Me^{IV,VI}B_2$ [403], а системы W_2B_5 с TiB_2 [385], ZrB_2 [386], CrB_2 [404] построены по эвтектическому типу. Следовательно, представляет интерес установление закономерностей взаимодействия $Me^{IV,V}C$ с W_2B_5 , так как с констатацией совместимости карбидов Me^dC с этим боридом появляется массив трехкомпонентных систем $W_2B_5-Me^{IV,V}B_2-Me^{IV,V}C$ перспективных для разработки большой группы сложных керамик. Если квазибинарные разрезы $Me^dC-Me^dB_2$ и $W_2B_5-Me^dB_2$ реализуются в соответствующих

тройных системах $Me-C-B$ и $W-B-Me^{IV,V}$, то разрез $W_2B_5-Me^{IV,V}C$ проходит в объеме четверной системы $W-B-C-Me^{IV,V}$, для которой известны граничные системы и фазовые соотношения в тройных системах, ограничивающих тетраэдр. Проведенная пробная тетраэдрация системы $W-B-C-Me^d$ в области существования термодинамически стабильных фаз W_2B_5 , Me^dC , Me^dB_2 , B и C (рисунок 64) позволяет выделить два тетраэдра, в которых сосуществуют четыре фазы: $W_2B_5-C-Me^dB_2-B_4C$ и $W_2B_5-C-Me^dC-Me^dB_2$. Для создания керамик особый интерес представляют тройные системы $B_4C-W_2B_5-Me^dB_2$ и $W_2B_5-Me^dC-Me^dB_2$. Показано, что тройная система $B_4C-W_2B_5-TiB_2$ эвтектическая [405], и на ее основе возможно создание высокопрочных керамик, в частности на базе карбида бора [406]. Результатом проведенного анализа является предположение в совместимости W_2B_5 с карбидами Me^dC , то есть о квазибинарности разреза $W_2B_5-Me^dC$, пересекающего объем рассматриваемой четверной системы.

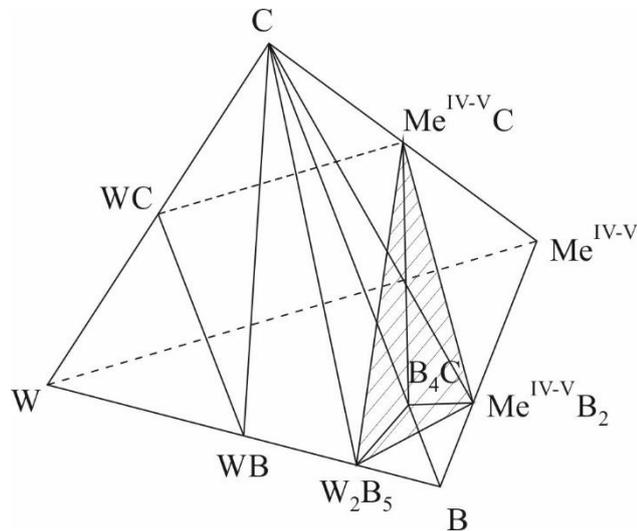


Рисунок 64 – Тетраэдрация системы $W-B-C-Me^{IV,V}$ с выделением частного разреза $W_2B_5-Me^{IV,V}C$

В этом разделе работы изучено строение политермических разрезов $W_2B_5-Me^{IV,V}C$ в соответствующих системах.

Опытные образцы изготавливали по ранее описанной методике из порошков карбидов марки «Ч» производства Донецкого завода химических реактивов и W_2B_5 , синтезированного из элементов. Рентгенографирование исходных соединений подтвердило, что параметры элементарных ячеек всех соединений соответствуют справочным. Учитывая, что системы $Me^dC-Me^dB_2$ построены по эвтектическому типу, и, предполагая этот же тип строения для квазибинарных разрезов, в которых относительно «легкоплавкий» W_2B_5 ($T_{пл} = 2370\text{ }^\circ\text{C}$) сосуществует с существенно превосходящими по $T_{пл}$ карбидами (от $2750\text{ }^\circ\text{C}$ для VC до

≈ 4000 °С для ТаС), предполагалось, что состав ожидаемых эвтектик будет смещен в область преимущественного содержания W_2B_5 . На этом основании смеси готовили в изучаемых системах W_2B_5 –Me^{IV,V}С до 50–60 мол. % соответствующего карбида (таблицы 5–9).

Таблица 5 – Система W_2B_5 –TiC

№ состава	Состав, % мол. TiC	$T_{пл}$, °С	Количество фаз и параметры крист. структуры	Микротвердость H_{μ} , ГПа	
				W_2B_5	TiC
1	5	2360	2; $a_{W_2B_5} = 0,298$ нм $c_{W_2B_5} = 1,387$ нм	25,6	–
2	10	2330	2	–	–
3	20	2290	2	–	–
4	30	2210	2	эвтектика 24,7 (расчет 26,7)	
5	40	2370	2	–	–
6	50	2550	2; $a_{TiC} = 0,432$ нм	–	28,5

Таблица 6 – Система W_2B_5 –ZrC

№ состава	Состав, % мол. ZrC	$T_{пл}$, °С	Количество фаз и параметры крист. структуры	Микротвердость H_{μ} , ГПа	
				W_2B_5	ZrC
1	3	2300	2; $a_{W_2B_5} = 0,298$ нм $c_{W_2B_5} = 1,387$ нм	25,4	–
2	5	2280	2	–	–
3	10	2270	2	–	–
4	15	2260	2	–	–
5	20	2240	2	эвтектика 23,2 (расчет 26,2)	
6	30	2380	2	–	–
7	50	2640	2; $a_{ZrC} = 0,468$ нм	–	27,5

Таблица 7 – Система W_2B_5 –HfC

№ состава	Состав, % мол. HfC	$T_{пл}$, °С	Количество фаз и параметры крист. структуры	Микротвердость H_{μ} , ГПа	
				W_2B_5	HfC
1	3	2300	2; $a_{W_2B_5} = 0,298$ нм $c_{W_2B_5} = 1,387$ нм	25,5	–
2	5	2280	2	–	–
3	10	2270	2	эвтектика 24,7 (расчет 26,7)	
4	15	2410	2	–	–
5	20	2500	2	–	–
6	50	2750	2; $a_{HfC} = 0,464$ нм	–	26,5

Таблица 8 – Система W_2B_5-VC

№ состава	Состав, % мол. VC	$T_{пл}, °C$	Количество фаз и параметры крист. структуры	Микротвердость $H_{ц}, ГПа$	
				W_2B_5	VC
1	5	2350	2; $a_{W_2B_5} = 0,298$ нм $c_{W_2B_5} = 1,387$ нм	25,7	–
2	10	2320	2	–	–
3	20	2270	2	–	–
4	30	2220	2	–	–
5	40	2170	2	–	–
6	50	2150	2	эвтектика 23,9 (расчет 26,0)	
7	60	2180	2; $a_{VC} = 0,293$ нм	–	27,0

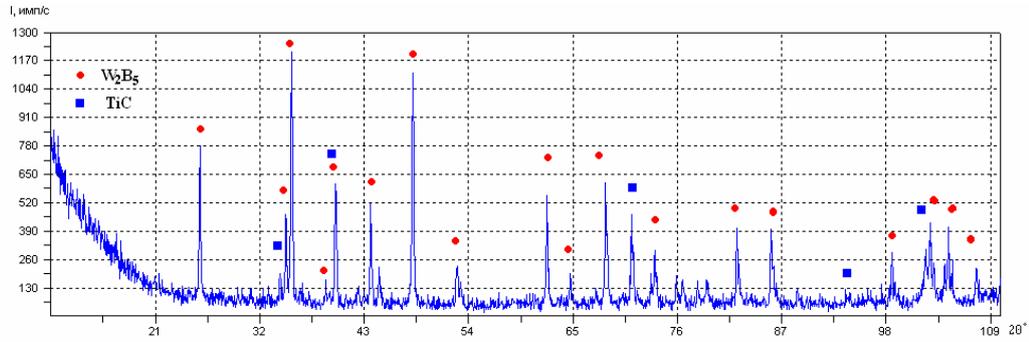
Таблица 9 – Система W_2B_5-TaC

№ состава	Состав, % мол. TaC	$T_{пл}, °C$	Количество фаз и параметры крист. структуры	Микротвердость $H_{ц}, ГПа$	
				W_2B_5	TaC
1	3	2330	2; $a_{W_2B_5} = 0,298$ нм $c_{W_2B_5} = 1,387$ нм	25,8	–
2	5	2290	2	эвтектика 23,8 (расчет 24,5)	
3	10	2310	2	–	–
4	15	2330	2	–	–
5	30	2490	2	–	–
6	50	2780	2; $a_{TaC} = 0,311$ нм	–	19,5

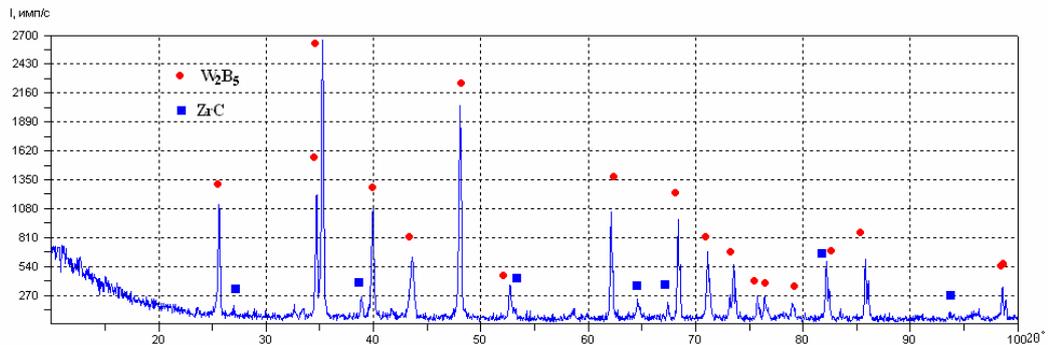
Из подготовленных смесей порошков дисперсностью 5–10 мкм прессовали призматические образцы $3 \times 3 \times 30$ мм, которые спекали в аргоне при температуре $1850 °C$ в течение 1 часа. Эти образцы подвергали дальнейшей термообработке, включая плавление по методике 2.2.7. Данные о $T_{пл}$ образцов приведены в таблицах 5–9. Спеченные и плавленные образцы исследовали рентгенографически, металлографически, определяли микротвердость фазовых составляющих. С помощью рентгенофазового и металлографического анализа во всех сплавах после всех видов термообработки установлено присутствие исходных фаз (рисунок 65). Таким образом, подтверждается квазибинарность изучаемых разрезов $W_2B_5-Me^dC$.

Концентрационная зависимость температуры плавления, то есть $T_{ликв}$, определенная по принятой методике, характеризуется наличием минимума в составах, зависящих от $T_{пл}$ соответствующих карбидов. Структура таких закристаллизованных сплавов с $T_{мин}$ демонстрирует эвтектический характер кристаллизации (рисунок 66): следовательно, все изученные системы $W_2B_5-Me^dC$ являются эвтектическими. Учитывая сложность определения характера линии ликвидус в заэвтектической области, особенно в системах с ZrC ($T_{пл} = 3450 °C$), HfC ($T_{пл} = 3800 °C$), TaC ($T_{пл} = 4000 °C$), а также большую вероятность

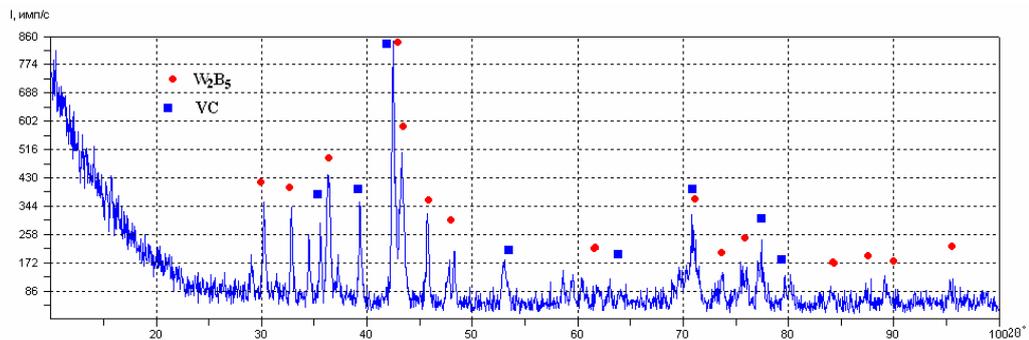
сложного ассоциативного строения расплавов выше линии ликвидус в изученных системах W_2B_5 – Me^dC , примем, что нам известны важнейшие нонвариантные точки – $T_{пл}$ компонентов, состав и $T_{пл}$ двойных эвтектик – это позволяет построить схему эвтектических диаграмм состояния систем W_2B_5 – Me^dC (рисунок 67).



а



б



в

а – система W_2B_5 – TiC ; б – система W_2B_5 – ZrC ; в – W_2B_5 – VC

Рисунок 65 – Рентгенофазовый анализ эвтектических составов в системах W_2B_5 – $Me^{IV, V}C$

Анализируя эту схему, можно сделать следующие выводы. По мере возрастания $T_{пл}$ карбида металла его содержание в эвтектике уменьшается; если в системе с наименее тугоплавким карбидом VC его содержание в эвтектике составляет ≈ 50 мол. % и $T_{эвт} = 2150^\circ C$, то в ряду систем с TiC , ZrC , HfC , TaC содержание соответствующих карбидов снижается до 4–6 мол. % в системах с HfC и TaC , то есть в них проявляется тенденция перехода к системам с вырожденной эвтектикой. Содержание Me^dC в эвтектиках

соответствующих систем изменяется линейно (рисунок 68) с ростом $T_{пл} Me^dC$. Это позволяет определить состав эвтектики в неизученной системе W_2B_5-NbC – около 15 мол. % NbC ; в силу линейной зависимости $T_{эвт}$ от $T_{пл} Me^dC$ оценка $T_{эвт}$ в этой системе дает величину в 2250 °С. Следовательно, изменение $T_{пл} Me^dC$ от 2750 °С до 4000 °С сопровождается ростом $T_{эвт}$ от 2150 °С (для системы W_2B_5-VC) до ≈ 2300 °С (для системы W_2B_5-TaC). И в изученных системах эвтектики проявляют признаки микропластичности [381].

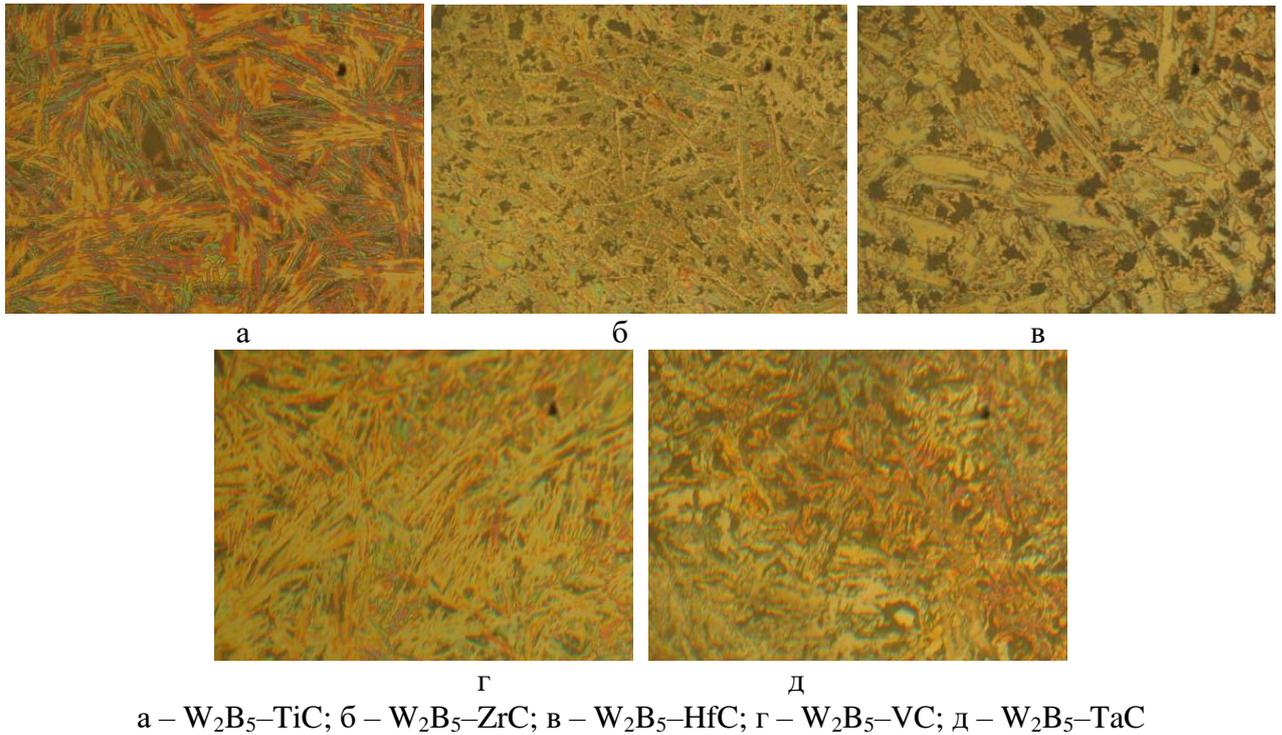


Рисунок 66 – Структуры закристаллизованных сплавов эвтектических составов в системах $W_2B_5-Me^{IV, V}C$

Полученная информация о закономерностях взаимодействия в системах $W_2B_5-Me^dC$ позволяет констатировать реальность существования тройных эвтектических систем $Me^dC-Me^dV_2-W_2B_5$. Они являются перспективным физико-химическим базисом для создания гетерофазных керамик с широким спектром структурных характеристик, включая наномодифицирование, а также связанных с ними структурочувствительных свойств.

Разрезы $W_2B_5-Me^dC$ в четверных системах $W-B-C-Me^{IV, V}$ является квазибинарными и описывается диаграммами состояния эвтектического типа. Состав – содержание Me^dC в эвтектике и $T_{эвт}$ коррелируют с $T_{пл}$ карбидов, и меняются от 50 мол. % в системе W_2B_5-VC до 4–6 мол. % в системе W_2B_5-TaC . Констатируется существование тройных эвтектических систем $Me^dC-Me^dV_2-W_2B_5$, перспективных для создания новой керамики.

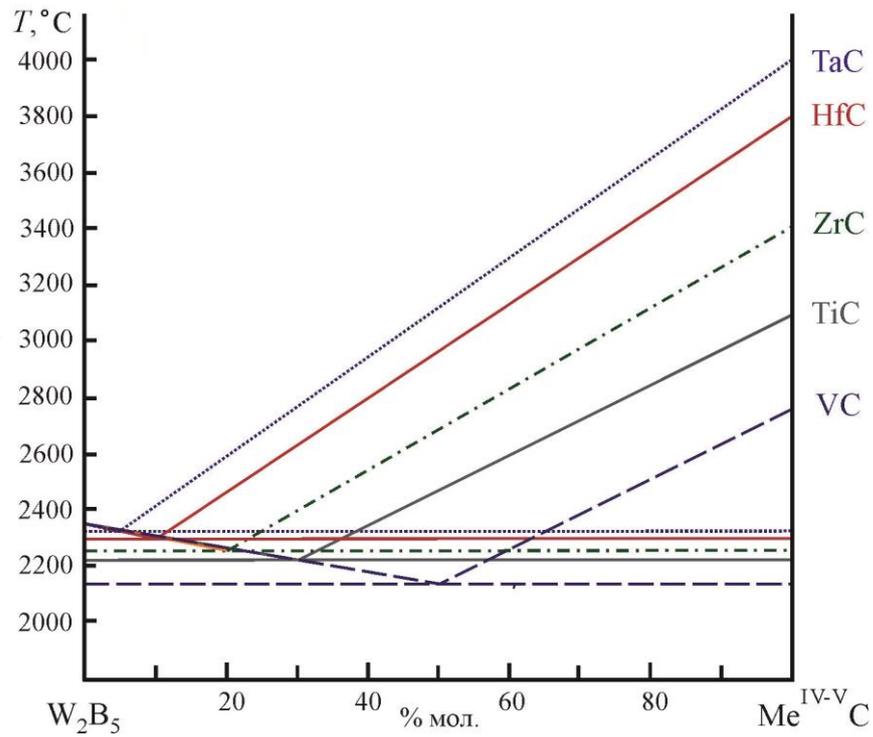


Рисунок 67 – Схема диаграмм состояния систем $\text{W}_2\text{B}_5\text{-Me}^{\text{IV, V}}\text{C}$

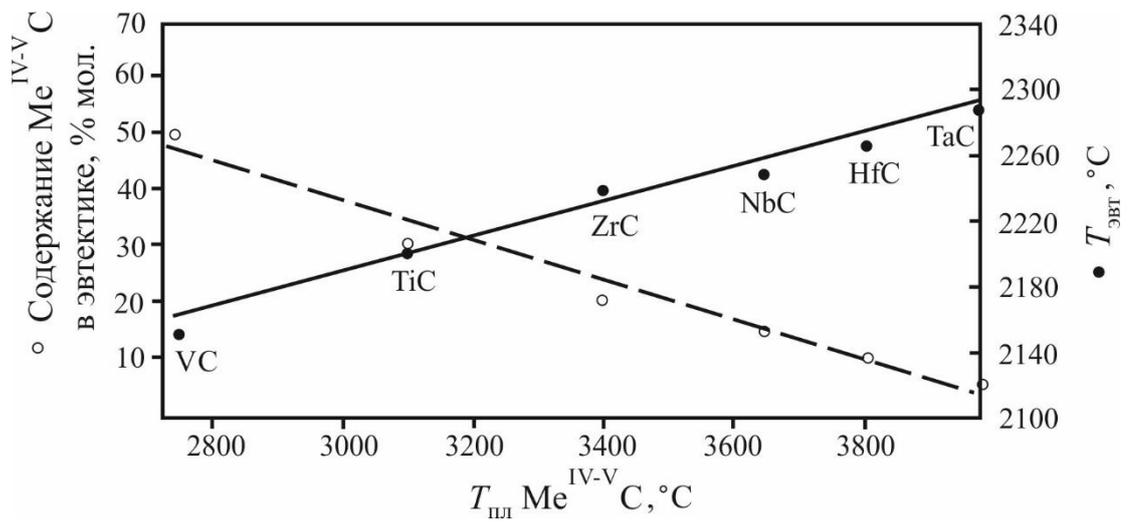


Рисунок 68 – Взаимосвязь состава и температуры эвтектик в системах $\text{W}_2\text{B}_5\text{-Me}^{\text{IV, V}}\text{C}$ с температурой плавления карбидов

Выводы по главе 3

Проведенные исследования взаимодействия компонентов при повышенных температурах в 30 двойных системах позволили установить, что указанные квазибинарные политермические разрезы SiC-LnB_6 , $\text{SiC-W}_2\text{B}_5$, SiC-MeSi_2 , $\text{MoSi}_2\text{-MeB}_2$, $\text{WSi}_2\text{-MeB}_2$, $\text{MeSi}_2\text{-MeC}$, $\text{V}_4\text{C-LnB}_6$, $\text{LaB}_6\text{-W}_2\text{B}_5$, $\text{W}_2\text{B}_5\text{-Me}^{\text{IV,V}}\text{C}$ описываются эвтектическими диаграммами состояния без существенного растворения компонентов друг в друге. Полученная информация о концентрационных зависимостях линий ликвидуса, концентрациях компонентов в эвтектиках и само значение эвтектической температуры является основополагающей при разработке приемов получения n -компонентных керамик на их основе. Указанные данные так же позволяют провести модельные расчеты поверхностей ликвидуса и установить минимумы температур появления жидкой фазы в тройных системах, для которых исследованные квазибинарные системы являются граничными.

Представленные результаты позволяют проектировать большой спектр керамических функциональных материалов, обладающих высокотемпературными термоэмиссионными характеристиками, улучшенным комплексом физико-механических и теплофизических свойств в том числе при высоких температурах, отличающихся высокой износостойкостью и окислостойкостью за счет организации правильно подобранного не изменяющегося при контактном взаимодействии между зернами фазового состава.

Глава 4. Тройные системы на основе бескислородных тугоплавких соединений

Бескислородные тугоплавкие соединения все шире применяются для создания материалов различного назначения. В их ряду следует выделить спеченные материалы – машиностроительную керамику, предназначенную для применения в экстремальных условиях эксплуатации в широком диапазоне температур. Основой такой керамики являются ковалентные карбиды бора, кремния, характеризующиеся низкой диффузионной подвижностью, что существенно усложняет получение плотных материалов с заданным комплексом эксплуатационных свойств. Последние могут быть существенно улучшены при создании композиционной керамики путем рационального выбора дополнительных компонентов, сосуществующих с основной матричной фазой в широком диапазоне температур.

В настоящее время актуальным является вопрос выбора материалов, отличающихся повышенной экономичностью и предназначенных для службы в окислительных условиях при высоких температурах и повышенных механических нагрузках в условиях окислительной среды. Такие материалы предназначены для использования в составе конструкций летательных аппаратов и космической техники, а также деталей горячего тракта газотурбинных двигателей. При этом немаловажным является решение задачи по уменьшению веса конструкции двигателя и отдельных его элементов. Повышенные требования к характеристикам материалов обусловлены высокими требованиями к химическим совместимостям компонентов между собой, компонентами и средой, к термомеханическим свойствам, физико-механическим характеристикам.

В этой связи особый интерес представляют композиционные спеченные материалы с участием указанной группы тугоплавких соединений, реализуемые в системах $\text{SiC-B}_4\text{C-MeB}_2$, $\text{SiC-B}_4\text{C-LnB}_6$, $\text{SiC-Me}^d\text{B}_2\text{-LnB}_6$, $\text{B}_4\text{C-Me}^d\text{B}_2\text{-LnB}_6$, строение которых к настоящему времени не изучено.

4.1 Система $\text{SiC-B}_4\text{C-LaB}_6$

Гексаборид лантана наряду с высокой температурой плавления (2715 °С [407],) и высокой твердостью, характеризуется сравнительно небольшим значением работы выхода электронов (2,5–2,6 эВ). Композиционные материалы, содержащие LaB_6 , также должны обладать хорошими термоэмиссионными свойствами и могут быть использованы в качестве катодов в высокочастотных приборах.

Изучению тройной системы $\text{SiC-B}_4\text{C-LaB}_6$ [408] предшествовало изучение строения

граничных систем B_4C-LaB_6 [368] и $SiC-LaB_6$ (см. раздел 3.1.3) и [371]. Диаграмма состояния системы $SiC-B_4C$, одна из важнейших систем для современных керамических материалов различного назначения, неоднократно описывалась в научной литературе, но данные о составе и температуре эвтектики в разных источниках не совпадали ($T_{эвт} = 2070-2300$ °С, содержание SiC от 37 до 50 мол. % [409–412]) и требовали уточнения, поэтому были проведены дополнительные исследования, позволившие уточнить строение этой системы. С использованием порошков карбида бора производства Донецкого завода химических реактивов, квалификация «чистые» и карбида кремния производства фирмы «*Saint-Goblen*», с содержанием основной фазы более 99 %, установлено, что эвтектика содержит (мол. %): 42,5 SiC , 57,5 B_4C , $T_{эвт} = 2150 \pm 30$ °С. Позднее было установлено, что эвтектика с содержанием карбида кремния около 40 мол. % соответствует двойной системе $SiC-B_{4-x}C$ (где карбид бора как фаза переменного состава содержит избыток углерода и его состав сдвинут от стехиометрического в сторону $B_{12}C_{3+x}$) [342]. Для стехиометрических SiC и B_4C высокой чистоты методами направленной кристаллизации с применением зонной плавки лазером установлен следующий состав двойной эвтектики – 53 % мол. SiC , 47 мол. % B_4C и $T_{эвт} = 2300$ °С [344].

Уточненные данные по системе $SiC-B_4C$ и информация о диаграммах состояния граничных систем B_4C-LaB_6 и $SiC-LaB_6$ легли в основу аналитического описания поверхности ликвидус и нахождения температуры тройной эвтектики по [355], опираясь на полученную нами информацию о том, что в квазитройной системе $SiC-B_4C-LaB_6$ промежуточных фаз не обнаружено. Аналитическое описание диаграмм состояния квазибинарных и квазитройных систем базируется на предполагаемом строении растворов как регулярных, однако из-за участия в тройной системе соединений с существенно отличающейся природой химической связи, несмотря на неизбежную «металлизацию» ковалентных химических связей при высоких температурах, возникновение регулярного раствора маловероятно. Поэтому в расчет и входят экспериментальные данные о составе и температуре плавления двойных эвтектик в граничных системах, а также температуры плавления индивидуальных соединений. Для инконгруэнтно плавящегося SiC $T_{пл}$ принимали равной 2760 °С; B_4C и LaB_6 плавятся конгруэнтно с температурами плавления соответственно 2450 и 2715 °С. Проведенные расчеты позволили оценить состав и температуру плавления тройной эвтектики (точка E_p) – SiC – 50,4 %, B_4C – 41,0 %, LaB_6 – 8,6 % (мол.); $T_{эвт} = 1920$ °С (рисунок 69).

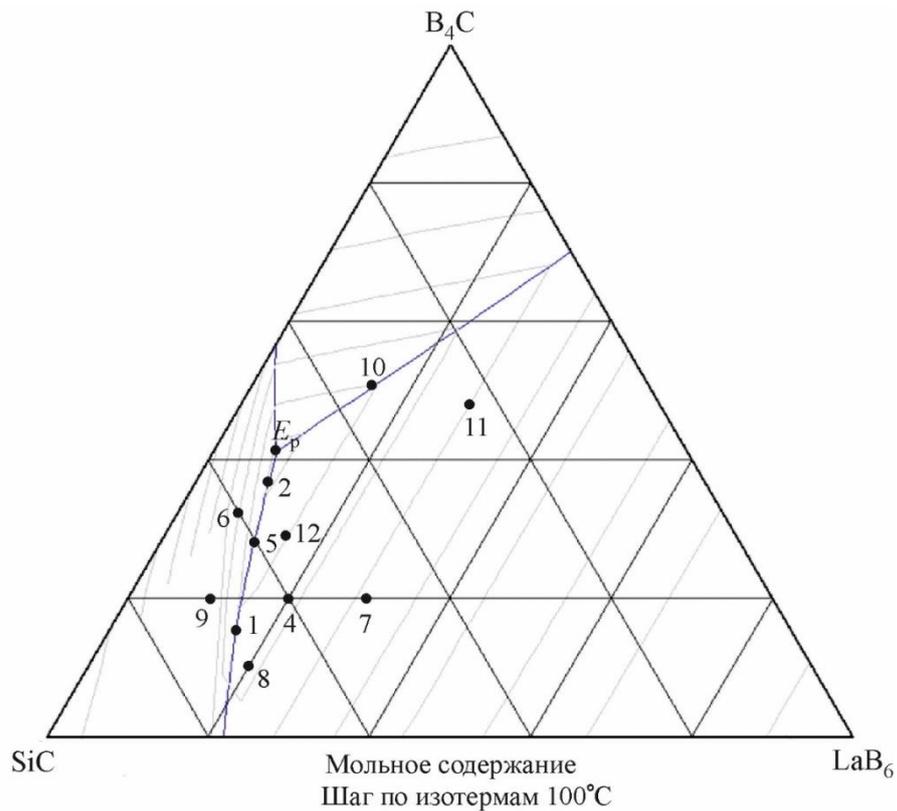


Рисунок 69 – Расчетная поверхность ликвидуса и экспериментальные составы системы SiC–
B₄C–LaB₆

Целью экспериментов являлось уточнение этих важных характеристик системы. Были изготовлены смеси, расположенные вблизи расчетного состава тройной эвтектики (и, собственно, расчетный состав), а также в различных участках тройной системы. Смеси из измельченных в вибромельнице исходных порошков тщательно гомогенизировали. Из них прессовали призматические образцы $3 \times 3 \times 30$, которые спекали в аргоне при температуре 1900°C .

Образцы нагревали прямым пропусканием тока через испытуемый образец в отверстиях $\varnothing = 0,3$ мм и $L = 1,5$ мм, имитирующих абсолютно черное тело. Температуру плавления определяли оптическим микропирометром ЛМП-014. Применяли также и косвенный нагрев при определении температуры плавления тройной эвтектики. Следует отметить, что в эвтектических системах в областях диаграмм состояния, где сосуществуют твердая и жидкая фазы, разрыв образца происходит при определенном соотношении твердой и жидкой фаз, т.е. всегда $T_{\text{эвт}} < T_{\text{разр}} < T_{\text{ликв}}$. И лишь в эвтектических составах эти температуры практически совпадают. Поэтому помимо расчетного состава тройной эвтектики были подготовлены составы вблизи этой точки, на которых многократно определяли температуру плавления и изучали структуру сплавов, образовавшихся после кристаллизации расплава (таблица 10).

Таблица 10 – Состав и температуры плавления сплавов в системе SiC–B₄C–LaB₆

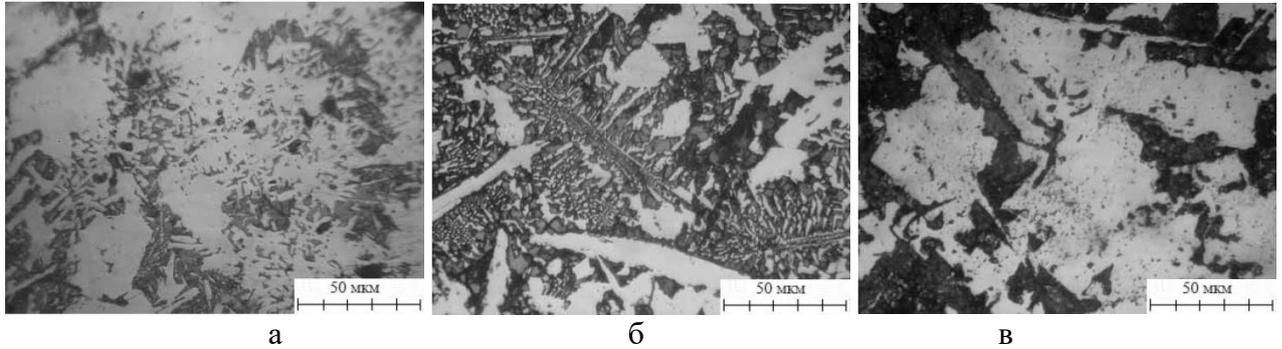
№ состава	Содержание компонентов, мол. %			T _{пл} , °C
	SiC	B ₄ C	LaB ₆	
1	68,2	15,3	16,5	2030±40
2	55,2	33,8	10,9	2000±20
3 (E _p)	50,4	41,0	8,6	2000±20
4	59,9	29,4	19,9	2080±30
5	60,5	27,8	11,7	2040±40
6	60,6	31,0	8,4	2010±40
7	50,0	20,0	30,0	2140±40
8	70,0	10,0	20,0	2050±50
9	70,0	20,0	10,0	2090±40
10	30,0	55,0	15,0	2170±50
11	25,0	45,0	30,0	2150±50
12	53,0	32,0	15,0	2070±30

Помимо определения температуры плавления, все экспериментальные составы изучали металлографическим и рентгенофазовым анализом, определяли микротвердости фазовых составляющих. Так, в частности, микротвердость первично выпавших фаз в сплавах № 9, 10, 11, соответственно SiC, B₄C и LaB₆, близка к справочным величинам для таковых: 3100, 4800 и 2650 кг/мм². Это свидетельствует о практическом отсутствии взаимной растворимости компонентов, относящихся к существенно отличным структурным группам. В сплаве № 9 фиксируются первично выпавшие зерна SiC и двойной эвтектики SiC–LaB₆. Микротвердости двойных эвтектик в сплавах № 9 и № 5 имеют близкое значение 2450 кг/мм². Для двойной эвтектики SiC–B₄C микротвердость составляет 3600 кг/мм². В сплавах № 10 и № 11 первично выпавшие эвтектики B₄C–LaB₆ характеризуются также примерно равными значениями микротвердости (≈ 3400 кг/мм²).

Для проверки правильности сделанной аналитической оценки изменения состава и температуры плавления двойных эвтектик в объеме тройной системы были расплавлены составы вблизи установленных расчетных составов, например сплавы № 2, 5, 6. В сплаве 2 фиксируется тройная эвтектика (рисунок 70 а). В сплаве № 5 фиксируется практически двойная эвтектика SiC–LaB₆ со следами тройной эвтектики (рисунок 70 б). В сплаве № 6 после травления (рисунок 70 в) выявляются первичные зерна SiC, двойная эвтектика SiC–B₄C, не выявляемая без специального травления, и тройная эвтектика.

Данные рентгенофазового анализа подтверждают присутствие только исходных компонентов (SiC, B₄C, LaB₆) во всех исследуемых составах (рисунок 71). Для оценки возможного взаимодействия между компонентами тройной системы для составов № 2 и № 7 методом рентгеноструктурного анализа был произведен расчет параметров ячеек компонентов. Параметры ячейки SiC для обоих составов точно совпадают с таковыми у

исходного гексагонального α -SiC ($a = 0,3080$ нм, $c = 1,5098$ нм); параметры ячейки B_4C и LaB_6 соответствуют справочным (для B_4C $a = b = 0,560$ нм, $c = 1,207$ нм, для LaB_6 $a = 0,4156$ нм). Это свидетельствует о полном отсутствии взаимного растворения между фазами изучаемой системы.



а) сплав состава № 2 (рассчитанный эвтектический состав);
б) сплав состава № 5; в) сплав состава № 6

Рисунок 70 – Микроструктура сплавов системы SiC– B_4C – LaB_6

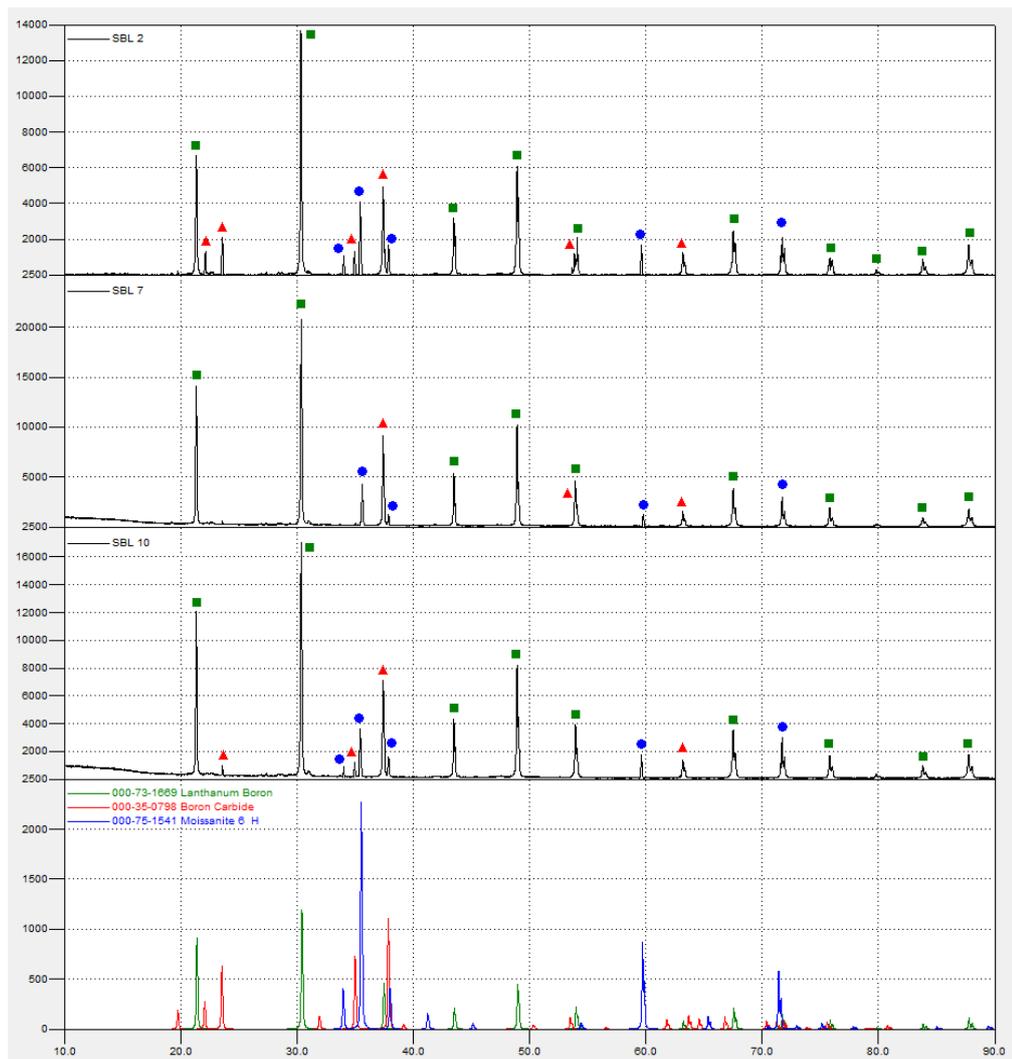


Рисунок 71 – Рентгенофазовый анализ образцов 2, 7 и 10 системы SiC– B_4C – LaB_6

Анализ изменения температуры плавления, экспериментально определенной на исследуемых сплавах, подтверждает тенденцию снижения этой величины по мере приближения к расчетному составу тройной эвтектики, однако как в сплаве, отвечающем расчетному (состав 2), так и в сплавах, близких к тройной эвтектике, температура плавления образцов больше расчетной примерно на 80 °С, что выше возможной погрешности примененной методики определения. Можно принять, что аналитическая оценка состава и температуры плавления тройной эвтектики дает значения, близкие к реальным. Значения температуры плавления тройной эвтектики ≈ 2000 °С позволяет осуществлять технологический процесс получения композиционных керамических материалов различного назначения в системе SiC–B₄C–LaB₆ не только методами горячего прессования и горячего изостатического прессования, но и по классической схеме, используя преимущества жидкофазного спекания.

С учетом вышеизложенного можно утверждать, что система SiC–B₄C–LaB₆ является квазитройной (ниже температуры разложения SiC) эвтектической системой с практическим отсутствием взаимного растворения между компонентами, имеющая $T_{\text{эвт}} = 2000$ °С, состав эвтектики (мол. %): 55 SiC; 34 B₄C; 11 LaB₆ (с погрешностью $\pm 2-3$ %). Таким образом, определенные опытным путем координаты эвтектики сдвинуты в область, лежащую между двойной эвтектикой SiC–LaB₆ и SiC. Вероятно, это связано с одной стороны со сложным реологическим поведением расплава, содержащего компоненты с очень большим различием по плотности (плотность LaB₆ превосходит плотности карбидов в 2–2,5 раза), с другой стороны, возможно, сказывается влияние примесей углерода в карбиде бора, что приводит к сдвигу состава расплава от рассчитанного.

Данные об этой системе открывают широкие возможности для разработки термоэмиссионных материалов традиционными керамическими методами. Учитывая аналогии в химическом строении, можно предположить, что аналогичные тройные системы с другими гексаборидами будут также характеризоваться эвтектическим строением.

На основании полученных данных о системе SiC–B₄C–LaB₆ свободным спеканием получена плотная керамика, характеризующиеся высокой термостойкостью и приемлемыми термоэмиссионными характеристиками (при 1600 °С плотность тока эмиссии $j \approx 1$ А/см², эффективная работа выхода $\phi \approx 3,1$ эВ) [413].

4.2 Система SiC–B₄C–GdB₆

Гексабориды лантаноидов обладают важным для материалов, используемых в технике, комплексом свойств, сочетающим тугоплавкость, электропроводность,

эффективную термоэмиссию, высокую твердость. Кроме традиционно применяемого в термоэмиссионной технике LaB_6 , перспективны также материалы на основе GdB_6 , обладающего самой низкой среди всех гексаборидов редкоземельных металлов работой выхода электронов (2,05 эВ) [414].

Материалы на основе гексаборидов лантаноидов находят применение в качестве термоэмиссионно-активных компонентов стационарных плазменных двигателей космических аппаратов [415]. Увеличение мощности и стабильности работы двигателей требует от катодных материалов увеличения плотности эмиссионного тока, снижения работы выхода электронов и рабочей температуры, наряду с повышением термостойкости и механических характеристик. Эвтектические композиции позволяют получать более низкие значения работы выхода и более высокую плотность тока, чем катоды из однофазного LaB_6 , обладая при этом повышенными прочностью и термостойкостью.

Композиции LnB_6 с веществами иной химической природы, в частности, с ковалентным карбидом бора B_4C , сочетающим высокую твердость с рядом других ценных свойств (например, высоким сечением захвата тепловых нейтронов), представляют интерес для машиностроительной отрасли, термоэмиссионной техники и атомной энергетики [416]. Исследование взаимодействия в квазитройной системе $\text{SiC-B}_4\text{C-GdB}_6$ представляет особый интерес для развития представлений о взаимодействии компонентов в квазитройных системах $\text{SiC-B}_4\text{C-LnB}_6$ [417].

Существенное отличие компонентов системы $\text{SiC-B}_4\text{C-GdB}_6$ по структуре и природе химической связи позволило предположить отсутствие заметной взаимной растворимости в твердом состоянии и ассоциированность строения расплавов, возникающих в этой системе при соответствующих температурах. Было сделано предположение, что рассматриваемая тройная система, так же как и граничные двойные [372], является эвтектической.

Для аналитической оценки состава и температуры эвтектики применялась методика оценки поверхности ликвидуса, опирающаяся на положения модели регулярных растворов [355]. Однако прогнозируемая специфика строения реальных расплавов в данной системе диктует необходимость учитывать при расчете экспериментальные данные о строении граничных систем и температуры плавления индивидуальных веществ. Для инконгруэнтно плавящихся SiC и GdB_6 за температуру плавления принимали температуры перитектических реакций – 2760 и 2510 °С соответственно; $T_{\text{пл}}$ конгруэнтно плавящегося B_4C составляет 2450 °С. Учитывались данные о составе и температуре плавления эвтектик в граничных системах: для системы $\text{SiC-B}_4\text{C}$ состав эвтектики, мол. % 42,5 SiC и 57,5 B_4C , $T_{\text{эвт}} = 2150$ °С; для системы SiC-GdB_6 состав эвтектики, мол. % 40 SiC и 60 GdB_6 , $T_{\text{эвт}} = 2040$ °С [372 и раздел 3.1.5]; для системы $\text{B}_4\text{C-GdB}_6$ состав эвтектики, мол. % 61 B_4C и 39 GdB_6 ,

$T_{\text{эвт}} = 2100 \text{ }^\circ\text{C}$ [416].

Проведенные расчеты позволили оценить состав и температуру плавления тройной эвтектики – SiC – 36,4, B₄C – 36,1, GdB₆ – 27,4 (% мол.); $T_{\text{эвт}} = 1863 \text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 72).

Для проверки результатов проведенной аналитической оценки было предпринято экспериментальное уточнение температуры и состава эвтектики.

С использованием порошков GdB₆, B₄C и SiC марки «ч» производства Донецкого завода химических реактивов были приготовлены смеси, составы которых указаны в таблице 11 и на рисунке 72. Порошки подвергали предварительному виброизмельчению шарами из диборида титана до среднего размера частиц 3–5 мкм. Гомогенизацию смесей также осуществляли вибрационным способом. После сушки из смесей прессовали опытные призматические образцы, которые затем спекали при температуре 1800–1900 °С в защитной среде аргона.

Таблица 11 – Состав и температуры плавления сплавов в системе SiC–B₄C–GdB₆

№ состава	Содержание компонентов, мол. %			$T_{\text{пл}}, \text{ }^\circ\text{C}$
	SiC	B ₄ C	GdB ₆	
1(E_p)	36,4	36,1	27,4	1930
2	37,5	40,0	23,5	2040
3	32,0	40,0	28,0	2030
4	40,0	30,0	30,0	2030
5	47,0	30,0	24,0	2040
6	30,0	46,0	23,5	2060
7	30,0	30,0	40,0	2060

Определение температуры плавления $T_{\text{пл}}$ проводили в специальной установке по методике 2.2.7 [351] Образец нагревали прямым пропусканием тока, а также косвенным нагревом внутри трубчатого графитового нагревателя. Температуру фиксировали оптическим микропирометром ЛМП-014 в имитирующих абсолютно черное тело специально подготовленных электроэрозионным способом отверстиях в образце. При прямом пропускании тока в до- и заэвтектических сплавах при определенном соотношении твердой и жидкой фаз происходит разрыв образца; этот момент соответствует температуре «разрыва» $T_{\text{разр}}$. В случае косвенного нагрева фиксировали температуру появления капли расплава, которую принимали за температуру ликвидуса, $T_{\text{ликв}}$. Для всех составов $T_{\text{эвт}} < T_{\text{разр}} < T_{\text{ликв}}$, и лишь для эвтектического состава $T_{\text{эвт}} = T_{\text{разр}} = T_{\text{ликв}}$.

Анализ изменения температуры плавления, экспериментально определенной на исследуемых сплавах, подтверждает тенденцию снижения этой величины по мере приближения к расчетному составу тройной эвтектики. Однако экспериментально

определенная температура плавления больше расчетной температуры эвтектики. Эта разница составляет ≈ 60 °С, что выше возможной погрешности примененной методики определения температуры плавления (30 °). Тем не менее, для сплава № 1 соблюдено условие равенства $T_{\text{разр}} = T_{\text{ликв}} = 1930$ °С, что подтверждает эвтектический характер его плавления. Очевидно, некоторые расхождения полученных аналитически и экспериментально значений $T_{\text{эвт}}$ вызваны сложностью учета в предложенной методике процессов, сопровождающих перитектическое разложение SiC и GdB_6 .

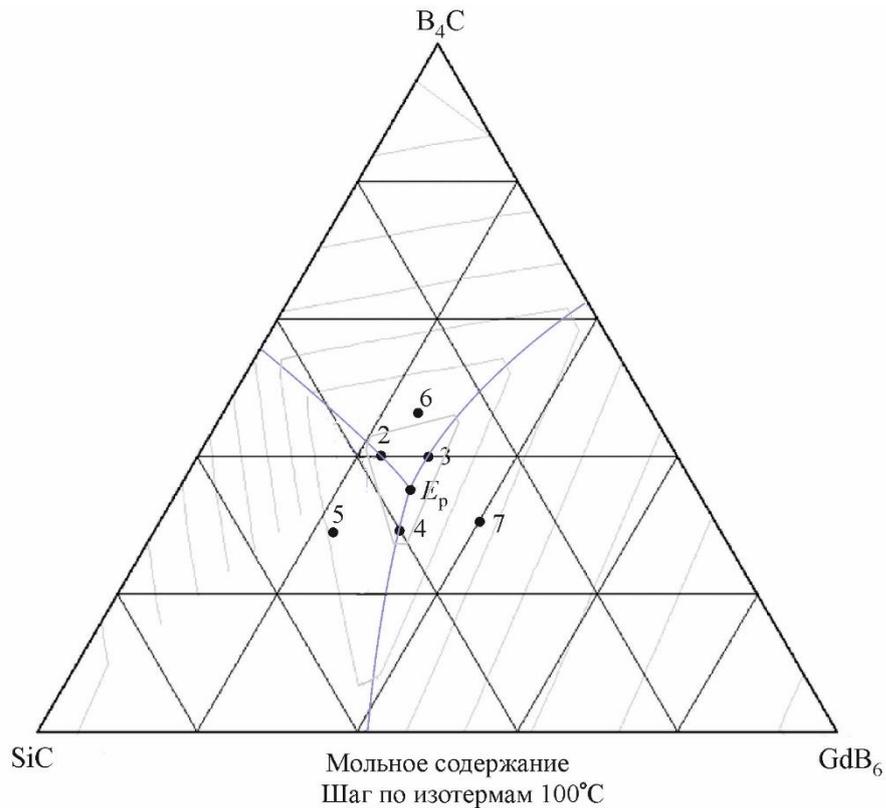


Рисунок 72 – Экспериментально изученные составы и положение эвтектических точек в системе $\text{SiC-B}_4\text{C-GdB}_6$

Методом рентгенофазового анализа определяли параметры элементарной ячейки каждой из фаз с целью обнаружения возможных областей взаимной растворимости компонентов. Образцы предварительно подвергали изотермическому отжигу при $T_{\text{эвт}}$ в течение 1 ч с последующей быстрой закалкой, что обеспечивало надежное фиксирование структурного и фазового состояний. РФА подтвердил трехфазность всех исследованных смесей (рисунок 73) и неизменность параметров элементарной ячейки каждой из фаз (параметры ячейки B_4C и GdB_6 соответствуют справочным: B_4C $a = b = 0,560$ нм, $c = 1,207$ нм, для GdB_6 $a = 0,4107$ нм); последнее свидетельствует об отсутствии взаимной

растворимости компонентов системы в твердом состоянии в исследованном диапазоне температур и концентраций.

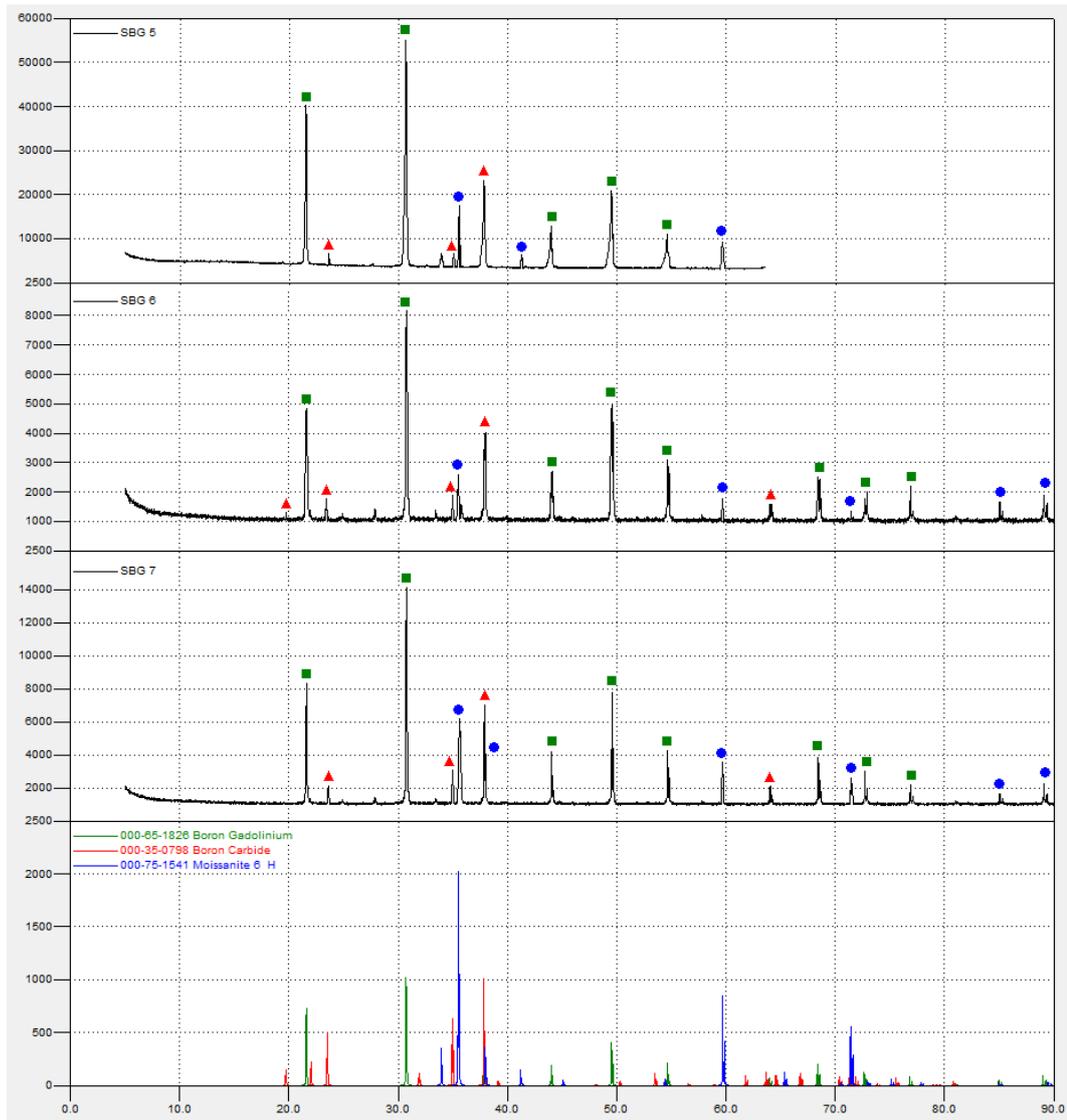
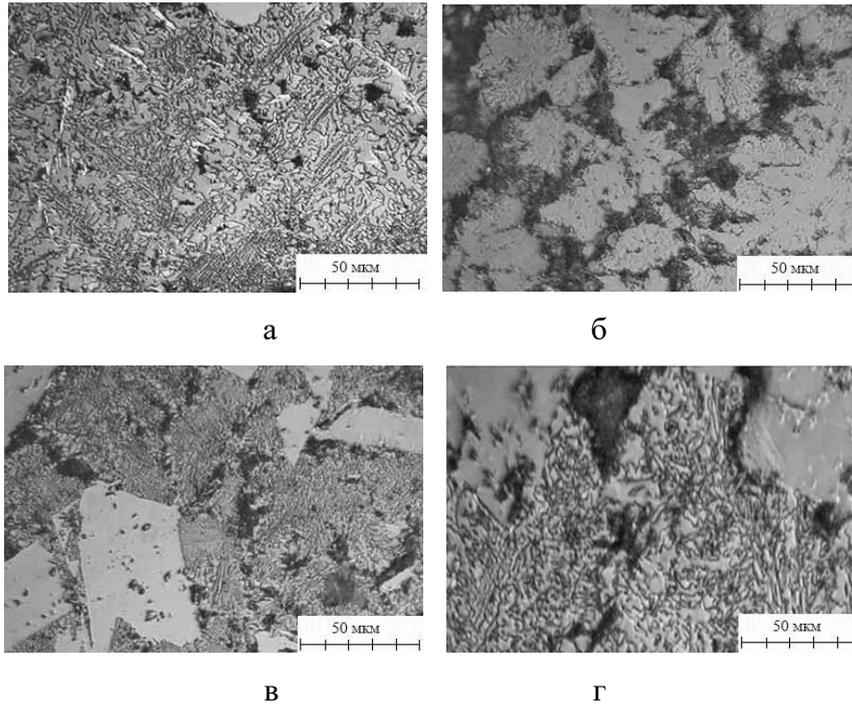


Рисунок 73 – Рентгенофазовый анализ образцов 5, 6 и 7 системы $\text{SiC}-\text{V}_4\text{C}-\text{GdV}_6$

По данным металлографического анализа (рисунок 74), сплаву № 1 соответствует типично эвтектическая структура. Микротвердость первично выпавших фаз в сплавах 5, 6 и 7 (соответственно SiC , V_4C и GdV_6) близка к справочным величинам (31, 48 и 18,5 ГПа, соответственно). Это косвенно свидетельствует об отсутствии взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии. Микротвердость, измеренная в зоне предполагаемой тройной эвтектики 21,6 ГПа, что существенно ниже аддитивной величины. Это свидетельствует о том, что в эвтектических колониях при индентировании происходит микропластическая деформация по межфазным границам, характерная для эвтектических структур и неоднократно фиксировавшаяся ранее.



а) сплав состава № 1 (рассчитанный эвтектический состав);
 б) сплав состава № 5; в) сплав состава № 6; в) сплав состава № 7
 Рисунок 74 – Микроструктура сплавов системы SiC–B₄C–GdV₆

На основании предварительной аналитической оценки взаимодействия компонентов в тройной системе SiC–B₄C–GdV₆ экспериментальным путем установлены координаты тройной эвтектики и ее температура плавления: $T_{\text{эвт}} = 1930 \pm 30 \text{ }^\circ\text{C}$, состав (мольные проценты): 37 % SiC; 36 % B₄C; 27 % GdV₆ с погрешностью $\pm 2\text{--}3 \%$. С увеличением числа компонентов в эвтектических системах заметно понижается температура появления жидкой фазы, что можно использовать на практике для активации процессов уплотнения при спекании материалов на основе LnV₆.

Сравнивая данные о составе и температуре эвтектических составов в двойных и тройных системах SiC–GdV₆, B₄C–GdV₆, SiC–B₄C–GdV₆ с аналогичными данными о системах SiC–LaV₆, B₄C–LaV₆, SiC–B₄C–LaV₆ (таблица 12), можно наблюдать следующую закономерность: температуры эвтектики в системах, содержащих GdV₆ в среднем на 100° ниже в сравнении с аналогичными системами, содержащими LaV₆. Это в определенной степени коррелирует с разницей температур плавления LaV₆ и разложения GdV₆ (2715 и 2510 °C соответственно). Также наблюдается закономерное обогащение состава эвтектики гексаборидом гадолиния как более легкоплавким по сравнению с LaV₆ компонентом.

Таблица 12 – Состав и температура плавления эвтектических составов в двойных и тройных системах с участием лантана и гадолиния

Система	$T_{\text{эвт}}$, °C	Содержание компонента, мол. %		
		SiC	B ₄ C	LnB ₆
SiC–LaB ₆	2110	74	–	26
B ₄ C–LaB ₆	2240	–	70	30
SiC–B ₄ C–LaB ₆	2000	55	34	11
SiC–GdB ₆	2040	60	–	40
B ₄ C–GdB ₆	2100	–	61	39
SiC–B ₄ C–GdB ₆	1930	37	36	27

4.3 Система SiC–W₂B₅–LaB₆

Как отмечено ранее, гексагональные бориды Mo₂B₅, W₂B₅, CrB₂ характеризуются наименьшими температурами плавления среди боридов *d*-элементов, причем при изучении бинарных систем установлен факт термодинамической совместимости указанных боридов с гексаборидом лантана и карбидом кремния и характер их контактного взаимодействия при высоких температурах – эвтектическое плавление. Среди отмеченных соединений, пентаборид дивольфрама имеет самую высокую температуру плавления (2350 °C) и обладает собственной эмиссионной активностью при высоких температурах (> 1800 °C).

Существенное отличие компонентов системы SiC–W₂B₅–LaB₆ по структуре и природе химической связи позволяет предполагать отсутствие заметной взаимной растворимости в твердом состоянии и ассоциированность строения тех расплавов, которые возникнут в этой системе при соответствующих температурах. Исходным моментом является предположение, что рассматриваемая тройная система, так же как и граничные, будет эвтектической, а знание состава тройной эвтектики и $T_{\text{эвт}}$ весьма важно для последующих технологических разработок новых материалов – различных видов керамики, направленно закристаллизованных эвтектик и др. В публикации [355] предложена методика оценки поверхности ликвидуса с использованием положений модели регулярных растворов. Однако прогнозируемая специфика строения реальных расплавов в данной системе диктует необходимость опираться при расчете на экспериментальные данные о строении граничных систем: для системы SiC–LaB₆ состав эвтектики, мол. % – 74 SiC и 26 LaB₆, $T_{\text{эвт}} = 2130$ °C [368 и 3.1.3]; для системы SiC–W₂B₅ состав эвтектики, мол. % 30 SiC и 70 W₂B₅, $T_{\text{эвт}} = 2060$ °C [365 и 3.1.2]; для системы LaB₆–W₂B₅ состав эвтектики, мол. % – 30 LaB₆ и 70 W₂B₅, $T_{\text{эвт}} = 2200$ °C [383 и 3.3].

Проведенные расчеты позволили оценить состав и температуру плавления тройной эвтектики (точка E_p) – SiC – 30 %, W_2B_5 – 67,5 %, LaB_6 – 2,5 % (мол.); $T_{эвт} = 1884$ °С (рисунок 75) [418].

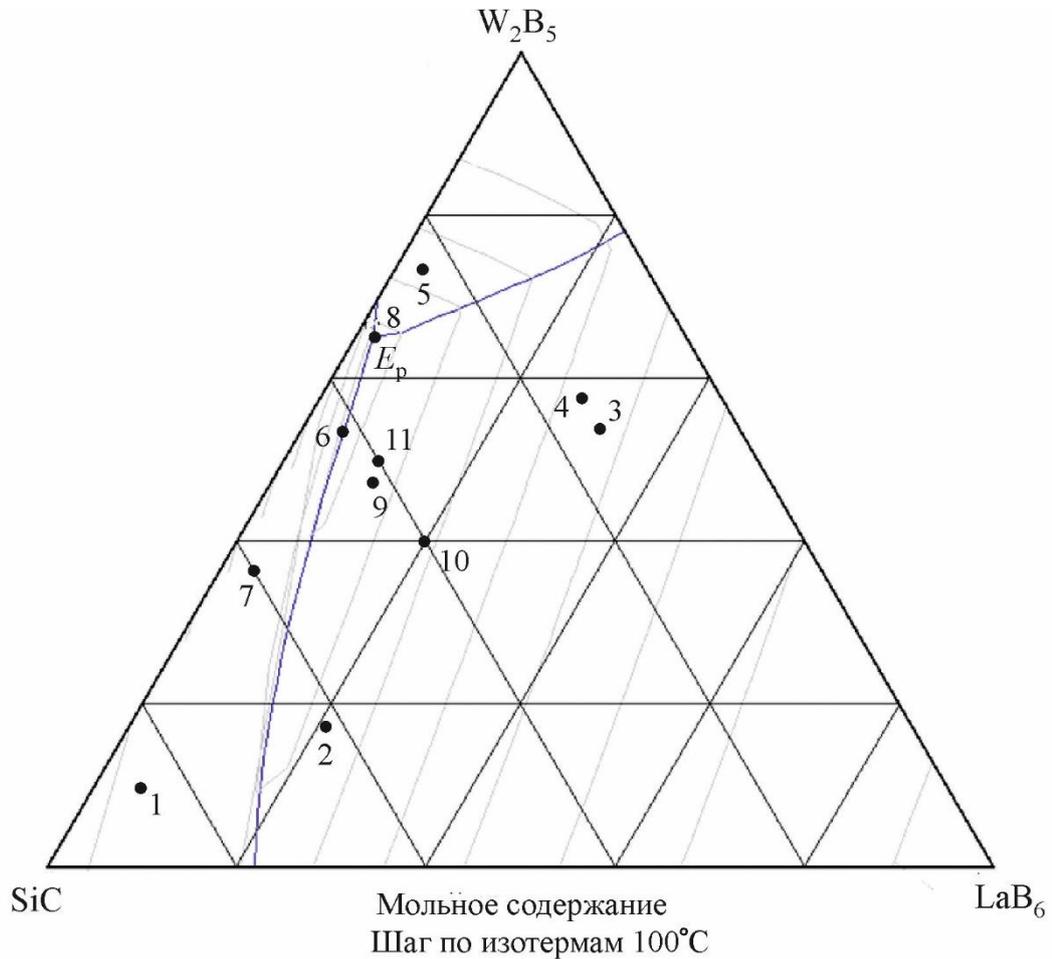


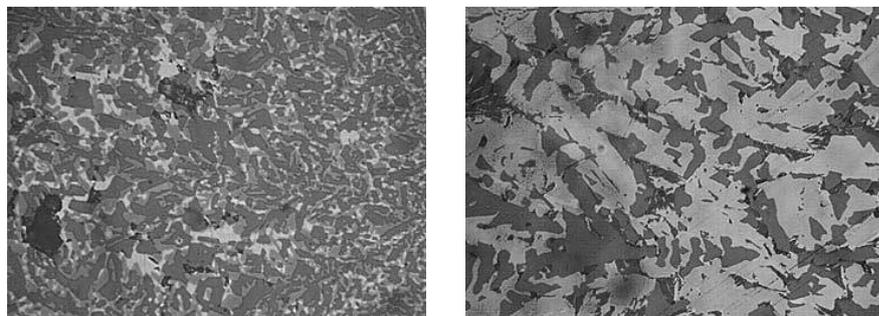
Рисунок 75 – Диаграмма состояния системы SiC– W_2B_5 – LaB_6 с расчетным значением состава эвтектики Э и точками экспериментальных составов

Для экспериментальной проверки расчетных данных, из индивидуальных порошков SiC, W_2B_5 и LaB_6 квалификации «ч» производства Донецкого завода химических реактивов, прошедших дополнительное виброизмельчение до размера частиц 3–10 мкм, были подготовлены смеси, составы которых приведены в таблице 13 и представлены на рисунке 75; видно, что они рассредоточены вблизи расчетной эвтектики и в областях первичной кристаллизации индивидуальных соединений. Опытные образцы размерами 3×3×30 мм прессовали под давлением 70 ГПа и спекали при 1850 °С в среде аргона в течение 1 ч. По ранее принятой методике образцы нагревали до плавления прямым пропусканием тока или графитовым трубчатым нагревателем, имевшим отверстия для определения оптическим микропирометром ЛМП-014 температуры каплеобразования. Эту температуру принимали за

температуру ликвидуса $T_{\text{ликв}}$. При нагреве прямым пропусканием тока измеряли температуру «разрыва образца» $T_{\text{разр}}$, причем $T_{\text{разр}} < T_{\text{ликв}}$. Однако для эвтектического состава фиксируются близкие значения $T_{\text{эвт}} = T_{\text{разр}} = T_{\text{ликв}}$. Так, обоими методами для «расчетного» эвтектического состава определили $T_{\text{эвт}} = 1900 \pm 40$ °С; специфическая структура (рисунок 76 а) сплава № 9 с минимальной температурой плавления свидетельствует об эвтектическом типе исследуемой системы. Анализ структуры расплавов, полученных в областях системы с первичной кристаллизацией компонентов, образующих изучаемую систему, подтверждает этот вывод. В сплаве № 1 фиксируются первично выпавшие зерна SiC и двойная эвтектика SiC–LaB₆, в сплаве № 3 – первично выпавшие зерна LaB₆ и двойная эвтектика LaB₆–W₂B₅, в сплаве № 4 (рисунок 76 б) – первично выпавшие зерна W₂B₅ и двойная эвтектика SiC–W₂B₅. В сплаве № 9 наблюдается тройная эвтектика с небольшим количеством первично выпавших зерен LaB₆, что связано с локальным отклонением состава от эвтектического в зоне съёмки.

Таблица 13 – Состав и температуры плавления сплавов в системе SiC–W₂B₅–LaB₆

№ состава	Содержание компонентов, мол. %			$T_{\text{пл}}$, °С
	SiC	W ₂ B ₅	LaB ₆	
1	84	8,0	8,0	2500
2	63	18	19	2160
3	15	56	29	2300
4	16	62	22	2220
5	24	73	3,0	2300
6	43	53	4,0	2180
7	60	37	3,0	2200
8(E_p)	30	67,5	2,5	2050
9	42	48	10	1900
10	40	40	20	2290
11	40	50	10	2150



а

б

Рисунок 76 – Микрофотографии закристаллизованных сплавов: а № 9 (1600^х) и б № 4 (1200^х)

Рентгенографический анализ (рисунок 77) подтвердил присутствие лишь исходных фаз с практически неизменными параметрами решетки (параметры ячейки α -SiC: $a = 0,3080$ нм, $c = 1,5091$ нм; W_2B_5 $a = b = 0,2983$ нм, $c = 1,3872$ нм, LaB_6 $a = 0,4156$ нм).

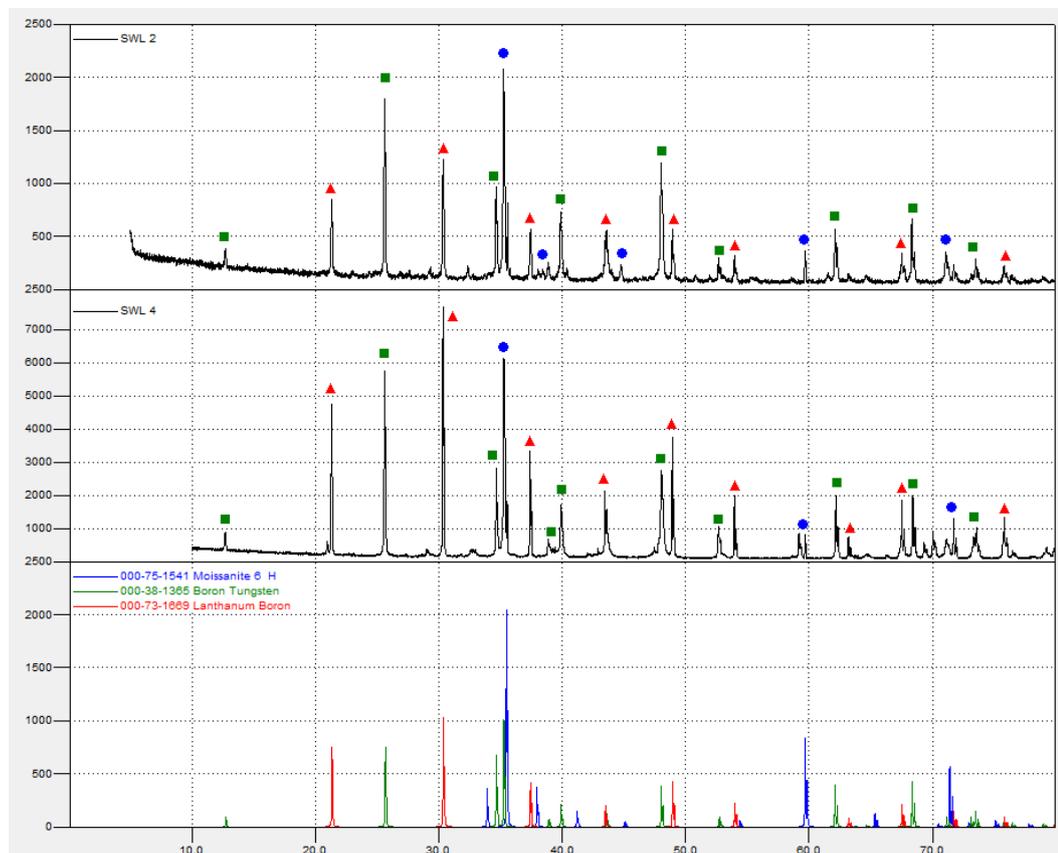


Рисунок 77 – Рентгенофазовый анализ образцов 2 и 4 системы SiC– W_2B_5 – LaB_6

Микротвердость первично выпавших фаз в сплавах № 1, 3 и 4 (SiC, LaB_6 и W_2B_5 соответственно) близка к справочным величинам 31,3, 25,1 и 26,5 ГПа. Это свидетельствует практически об отсутствии взаимной растворимости компонентов, относящихся к существенно отличным структурным группам. Микротвердость предположительной эвтектики 22,8 ГПа в сплаве № 9 меньше расчетной величины 27,95 ГПа. Это свидетельствует о микропластической деформации по межфазным границам в эвтектических колониях при индентировании.

На основании аналитических расчетов с использованием экспериментальных данных о строении граничных систем SiC– W_2B_5 , SiC– LaB_6 , W_2B_5 – LaB_6 , а также экспериментальных данных о строении тройных сплавов построена квазитройная эвтектическая система SiC– W_2B_5 – LaB_6 практически с отсутствием взаимного растворения между компонентами; $T_{эвт} = 1900 \pm 40$ °С, состав, мол. %: SiC 42, W_2B_5 46, LaB_6 12 (погрешность $\pm 2-3$ %).

4.4 Система SiC–B₄C–CrB₂

В изучаемой системе компоненты характеризуются как высокими температурами плавления ($T_{\text{пл}} \text{SiC} = 2727 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл}} \text{B}_4\text{C} = 2447 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл}} \text{CrB}_2 = 2217 \text{ }^\circ\text{C}$), так и твердостью ($H_V \text{SiC} = 31 \text{ ГПа}$, $H_V \text{B}_4\text{C} = 50 \text{ ГПа}$, $H_V \text{CrB}_2 = 22 \text{ ГПа}$) [4]. Эти вещества – SiC, CrB₂, в меньшей степени B₄C, характеризуются повышенной жаростойкостью, т.е. могут использоваться в окислительной среде до определенных температур порядка 1500 °С. Композиты полупроводниковых SiC, B₄C с электропроводным CrB₂ могут способствовать созданию высокотемпературных материалов с регулируемыми электрофизическими свойствами, способных служить в окислительной среде и дополнительно обладать заданным комплексом физико-механических свойств, оптимум которых выявляется проведением комплексных технологических и материаловедческих исследований, разработок. Однако физико-химическим фундаментом, ведущим к планируемому успеху в создании нового материала (керамики), является диаграмма состояния выбранной тройной системы SiC–B₄C–CrB₂.

На основании теоретической модели регулярных растворов и собственных опытных данных по строению квазибинарных граничных систем был проведён модельный расчёт состава тройной эвтектики и её температуры в системе SiC–B₄C–CrB₂ [419].

Использование экспериментальных данных о составе и температурах плавления эвтектик [1, 420] (таблица 14), повышает надежность расчётных оценок этих же параметров для тройной системы, в пределах которой возможно существенно расширить спектр создаваемых дешёвых материалов с регулируемым дизайном структуры и физических свойств, отражающих заданные структуры.

Таблица 14 – Температуры плавления и состав эвтектик в граничных системах (опытные данные) и тройной системе SiC–B₄C–CrB₂ (по данным расчёта)

Система	$T_{\text{эвт}}$, °С	Состав эвтектик	
		Массовые доли	Мольные доли
SiC–B ₄ C	2150	0,35; 0,65	0,42; 0,58
SiC–CrB ₂	2050	0,16; 0,84	0,25; 0,75
B ₄ C–CrB ₂	2140	0,24; 0,76	0,30; 0,70
SiC–B ₄ C–CrB ₂	1950 ± 25	0,13; 0,16; 0,71	0,20; 0,18; 0,62

Для экспериментального подтверждения строения системы SiC–B₄C–CrB₂ из порошков SiC, B₄C и CrB₂ (производства Донецкого завода химреактивов) с размерами частиц 5–10 мкм, подвергавшимся вибропомолу, керамическими методами были приготовлены опытные образцы. Смеси заданного состава готовили в барабанном смесителе в спирте в течение 12 часов твердосплавными шарами.

Поскольку исходный порошок CrB_2 отличался значительным содержанием грубых частиц, его подвергали измельчению в вибромельнице мелющими телами из карбида бора в спирте в течение 60 часов, при соотношении $M : MT : C = 1 : 5 : 1$. Длительное виброизмельчение CrB_2 до размерности 1–5 мкм сопровождалось заметным «размытием» дифракционных максимумов (рисунок 78), что предполагает повышение активности его контактного взаимодействия с компонентами при высоких температурах.

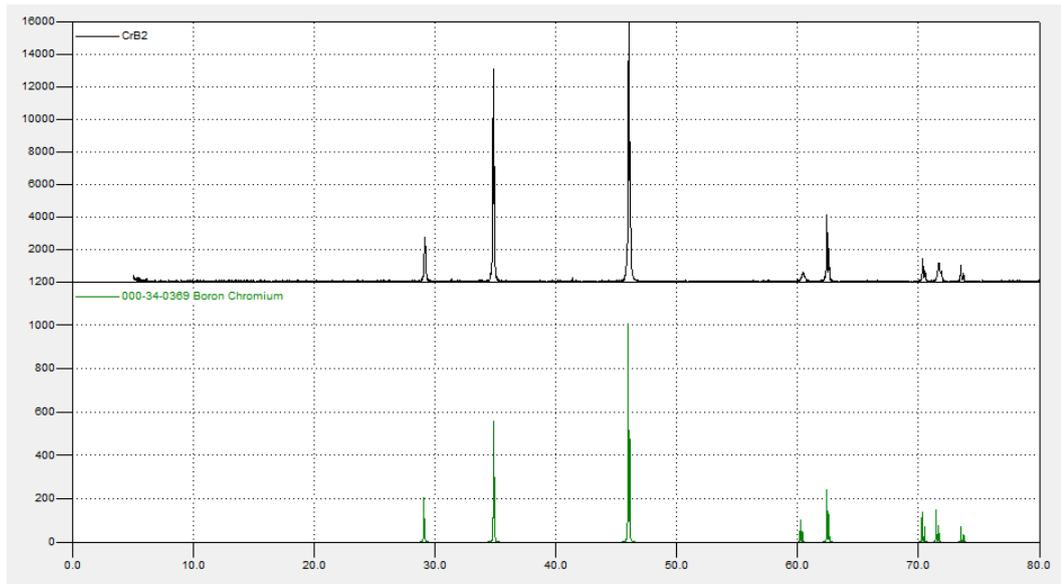


Рисунок 78 – Результат рентгенофазового анализа порошка CrB_2

Опытные образцы прессовали в форме прямоугольных призм размером $3 \times 3 \times 30$ мм при давлении 80 МПа, также прессовали образцы в форме цилиндров размером 8×8 мм при давлении 70 МПа.

Исследованные составы были подготовлены как в объемах первичной кристаллизации каждой из фаз, так и вблизи расчётного тройного эвтектического состава (рисунок 79 и таблица 15). Подготовленные опытные образцы спекали в аргоне при $T = 1850$ °С. Призматические образцы были исследованы для определения $T_{пл}$ при нагреве их внутри графитовых трубчатых нагревателей при пропускании через них электрического тока. В стенке графитового нагревателя готовилось отверстие, через которое определялась температура подвешенного внутри нагревателя опытного образца. Для этой цели по методу Пирани-Альтертума оптическим пирометром ЛМП-014 (с учетом того, что реализуется модель абсолютно черного тела) фиксировалась температура появляющейся капли расплава на опытном образце. Данные об экспериментально зафиксированных температурах каплеобразования (точки на поверхности ликвидус) приведены в таблице 15.

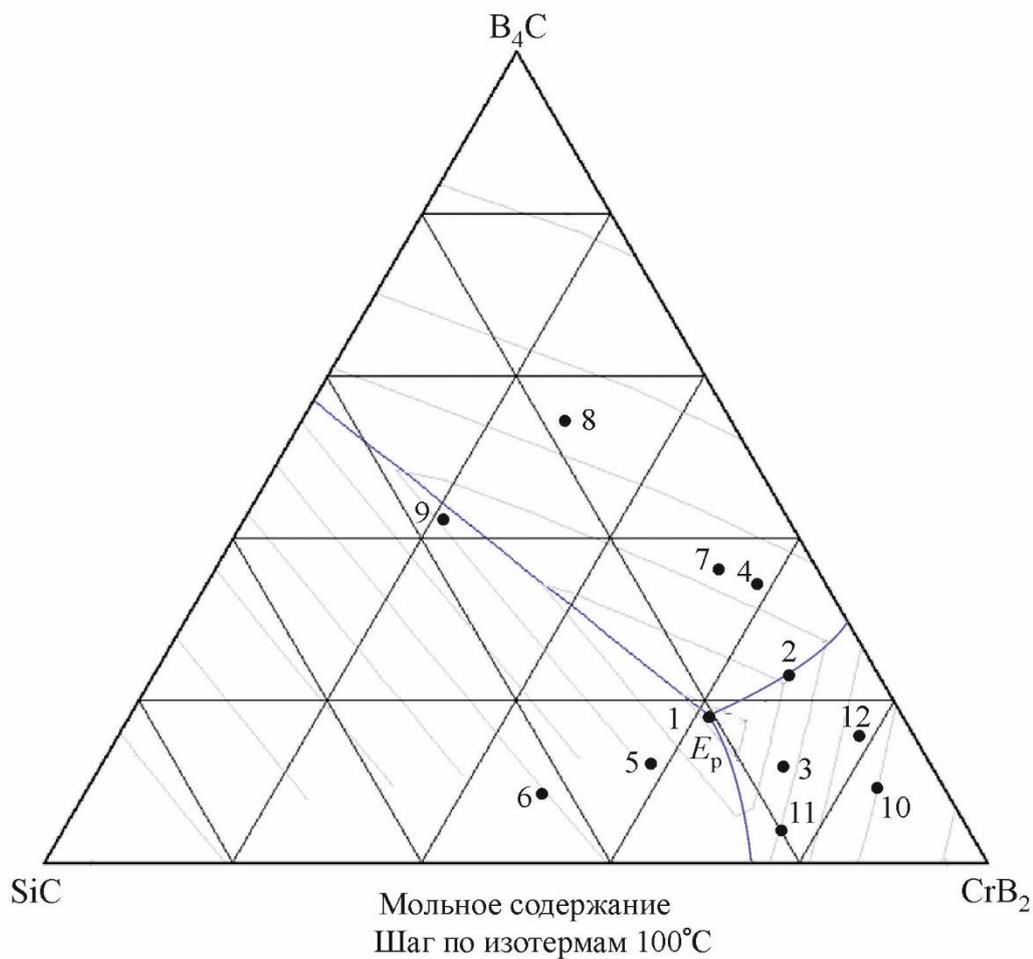


Рисунок 79 – Диаграмма состояния системы SiC–B₄C–CrB₂ с расчетным значением состава эвтектики E_p и точками экспериментальных составов

Таблица 15 – Состав и основные свойства опытных образцов системы SiC–B₄C–CrB₂

№ состава	Содержание компонентов, мол. %			$T_{пл}$, °C	Пористость, %
	SiC	B ₄ C	CrB ₂		
1(E_p)	20,3	18,0	61,7	2050	10,8
2	11,2	23,7	65,1	2040	10,6
3	16,5	11,8	71,7	1960	8,7
4	7,8	35,1	57,1	2170	23,0
5	30,7	11,0	58,3	2120	11,0
6	43,1	10,4	46,5	2300	15,8
7	10,0	36,0	54,0	2360	20,9
8	18,4	55,8	25,8	2250	29,1
9	37,0	45,0	18,0	2105	30,6
10	6,3	8,7	85	2140	12,6
11	19,8	3,6	76,6	2050	11,6
12	6,0	15,0	79,0	2100	11,0

Учитывая реологическую сложность однообразного формирования капли расплава и погрешность оценки её температуры, следует считать полученные данные адекватными расчётным оценкам температуры поверхности ликвидуса в объеме тройной системы. Важно отметить, что экспериментальные значения температуры плавления состава, отвечающего расчётному эвтектическому, оказалось практически равным расчётному – 1950 ± 20 °С.

Так как диборид хрома имеет наименьшую $T_{пл}$, то составы двойных эвтектик и тройной эвтектики сдвинуты в область, обогащенную CrB_2 . Как указано выше, наряду с образцами для определения $T_{пл}$ были спечены цилиндрические образцы, на которых определяли пористость, плотность, размер зерен фазовых составляющих. Отметим, что все образцы спекали при одной температуре 1850 °С, что близко к $T_{эвт}$ и составляет $0,95T_{эвт}$. Следовательно, уплотнение опытных образцов осуществлялось при реализации твердофазных процессов массопереноса, связанных с активацией межфазной диффузии по мере приближения состава к тройной эвтектике. Минимальная пористость реализуется в области составов 1, 2 и 3, т.е. вблизи расчётного состава E_p . Так, в области преимущественного объемного содержания ковалентных карбидов SiC (сплавы 7, 6, 5) и B_4C (сплавы 8, 4, 2) пористость заметно снижается от 21 % до 11 % и от 29 % до 10,6 % соответственно, по мере приближения к тройной эвтектике (таблица 15).

Рентгенофазовый анализ (рисунок 80) показал присутствие индивидуальных фаз, параметры решетки после кратковременной высокотемпературной обработки остаются неизменными.

Структура закаленных после плавления сплавов демонстрирует закономерную эволюцию, подтверждая, что в сплавах 7, 6, 5 первично выпавшие кристаллы SiC характеризуются твердостью $H_V \approx 30\text{--}32$ ГПа и окружены эвтектическими структурами (рисунок 81). В сплавах 8, 4, 2 первичными кристаллами являются зерно B_4C с твердостью $H_V = 50$ ГПа, окруженные эвтектиками.

Микротвердость первично выпавших кристаллов CrB_2 в сплаве № 10 составляет около 21 ГПа, что близко к справочным данным. Микротвердость предположительной эвтектики 26 ГПа в сплаве № 11 немного меньше расчетной величины 27,5 ГПа. Это свидетельствует о микропластической деформации по межфазным границам в эвтектических колониях при индентировании.

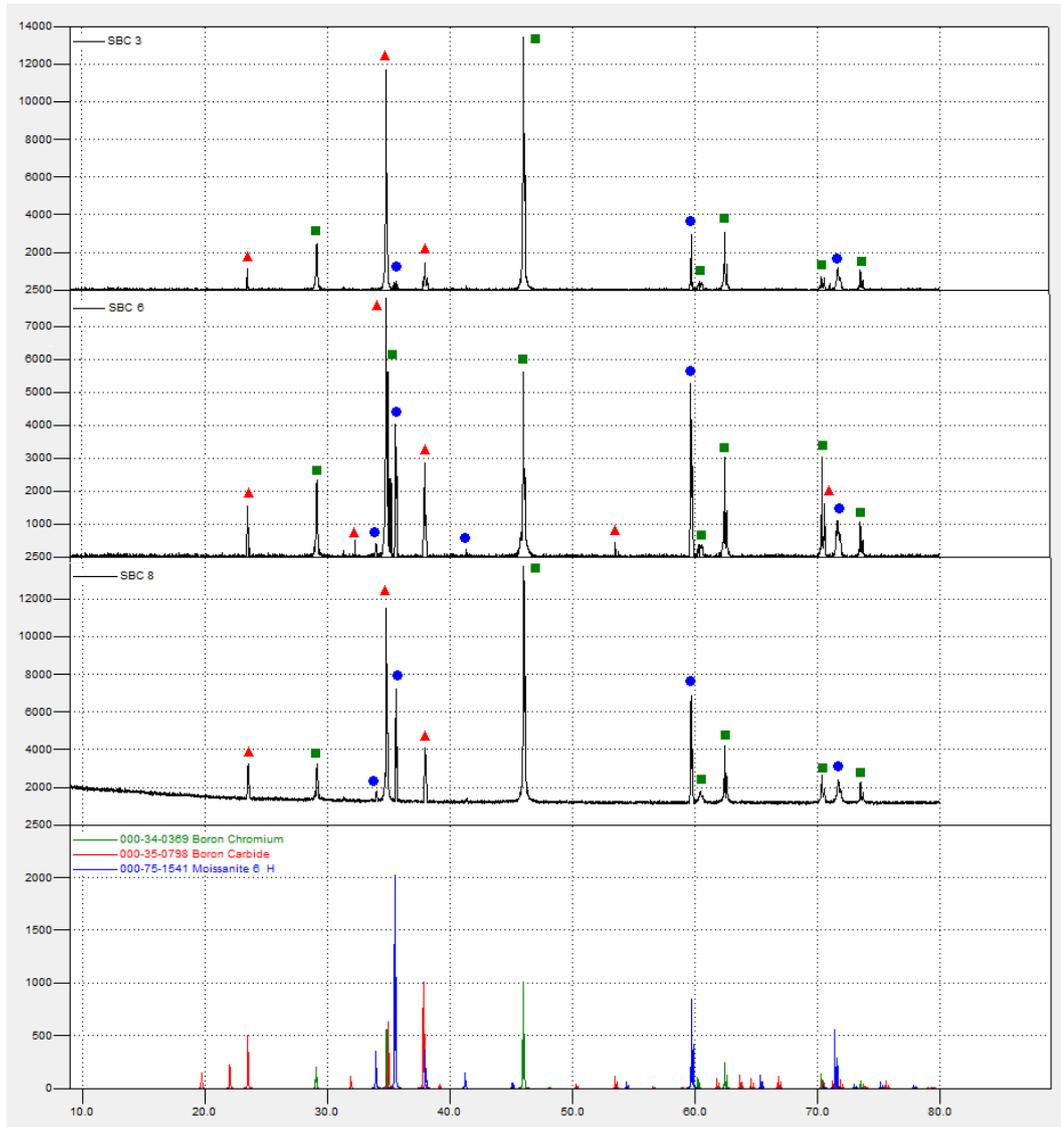


Рисунок 80 – Рентгенофазовый анализ образцов 1, 6 и 7 системы SiC–B₄C–CrB₂

Анализ структуры закристаллизованных сплавов (низкотемпературные составы 10, 11, 12 и 3, содержащие преимущественно CrB₂), позволяет сделать вывод, что первично выпавшие крупные кристаллы CrB₂ фиксируются в сплавах 10, 11, 12, а в сплаве 3 присутствуют лишь отдельные небольшие зерна CrB₂ в окружении эвтектики. Следовательно, реальное положение тройной эвтектики сдвинуто к CrB₂ относительно расчета, и практически соответствует составу 3. На рисунке 79 обозначен уточненный состав тройной эвтектики (точка 3), содержащий мол. % 72 CrB₂, 16 SiC и 12 B₄C. Экспериментально измеренная температура эвтектики 1960 °C близка к расчетной 1950 °C. Она определяет доступные температуры твердофазного спекания перспективных керамик 1850–1900 °C в рассматриваемой системе и верхний температурный предел эксплуатации материалов в ней.

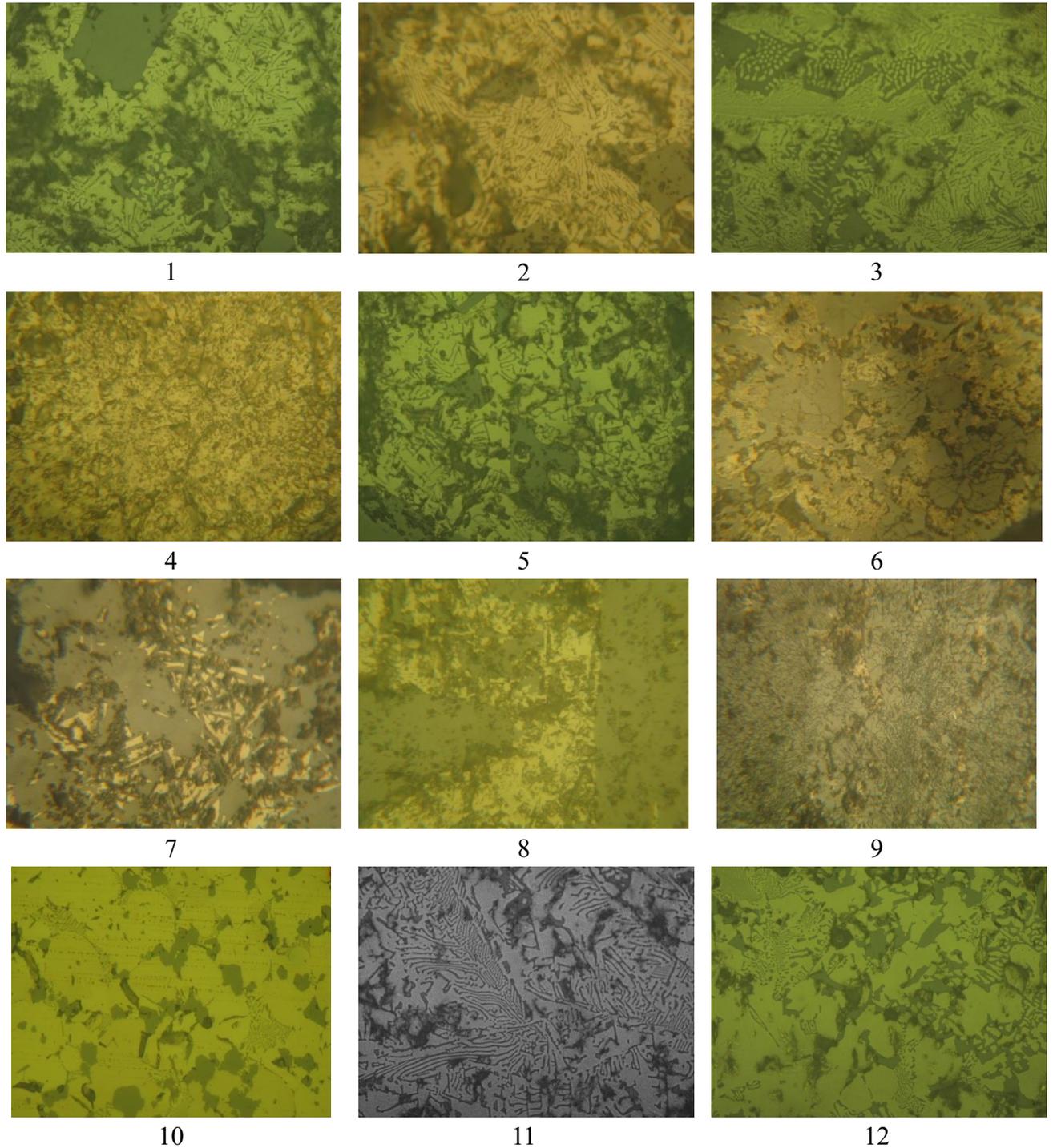


Рисунок 81 – Микроструктуры образцов системы SiC–B₄C–CrB₂ составов 1–12 (состав см. таблицу 15)

4.5 Система SiC–B₄C–W₂B₅

В связи с тем, что уже исследованы ранее отечественными и зарубежными учеными системы SiC–B₄C–Me^{IV-V}B₂, а также системы SiC–B₄C–CrB₂(Mo₂B₅) [3, 408, 417–419], получение информации о строении системы с более высокотемпературным боридом VI

группы – W_2B_5 является актуальным. Она позволит завершить цикл исследований по тройным системам $SiC-B_4C-Me^{IV-V}B_2$. Полученный массив данных позволит разрабатывать и проектировать целый класс высокотемпературных и высокопрочных материалов.

На основании теоретической модели смешения регулярных растворов и собственных опытных данных по строению квазибинарных граничных систем был проведён модельный расчёт состава тройной эвтектики и её температуры в системе $SiC-B_4C-W_2B_5$ (таблица 16).

Таблица 16 – Температуры плавления и состав эвтектик в граничных системах (опытные данные) и тройной системе $SiC-B_4C-W_2B_5$ (по данным расчёта)

Система	$T_{эвт}, ^\circ C$	Состав эвтектик, мольные доли
$SiC-B_4C$	2150	0,42; 0,58
$SiC-W_2B_5$	2060	0,30; 0,70
$B_4C-W_2B_5$	2130	0,41; 0,59
$SiC-B_4C-W_2B_5$	1927	0,209; 0,227; 0,564

Опираясь на полученные расчетные данные были выбраны 15 составов для исследования взаимодействия между компонентами и определения температур плавления в различных областях тройной системы (рисунок 82 и таблица 17).

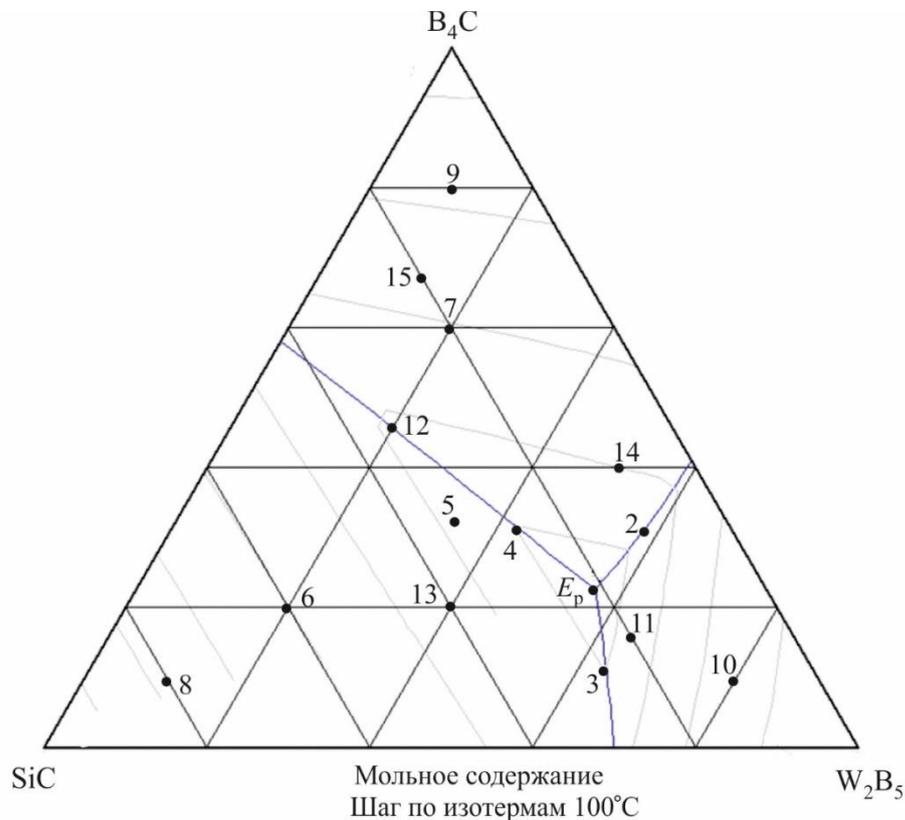


Рисунок 82 – Диаграмма состояния системы $SiC-B_4C-W_2B_5$ с расчетным значением состава эвтектики E_p и точками экспериментальных составов

Таблица 17 – Состав и основные свойства опытных образцов системы SiC–B₄C–W₂B₅

№ состава	Содержание компонентов, мол. %			$T_{пл}$, °C	$\rho_{отн}$, %	E , ГПа
	SiC	B ₄ C	W ₂ B ₅			
1(E_p)	21,0	22,6	56,4	2030±20	68,2	250,
2	12,0	29,0	59,0	2120±20	69,8	290
3	25,0	10,0	65,0	2160±30	74,3	285
4	26,0	31,0	43,0	2180±30	63,9	170
5	33,0	33,0	34,0	2220±30	60,3	190
6	60,0	20,0	20,0	2350±30	55,2	90
7	20,0	60,0	20,0	2230±30	50,2	150
8	80,0	10,0	10,0	2460±30	71,4	95
9	10,0	80,0	10,0	2260±30	46,7	270
10	10,0	10,0	80,0	2200±20	78,3	270
11	20,0	14,0	66,0	2080±20	83,1	410
12	35,0	45,0	20,0	2150±20	52,1	90
13	40,0	20,0	40,0	2190±30	84,5	230
14	9,0	40,0	51,0	2200±30	84,5	245
15	20,0	66,0	14,0	2280±20	51,6	110

Смешение мелкофракционного B₄C, SiC (M7) и синтезированного W₂B₅ проводили в барабанном смесителе в среде изопропилового спирта в течение 12 часов. Образцы формовались в виде дисков диаметром 15 мм и высотой 3–5 мм и прямоугольных призм 3×3×30 мм. В качестве пластификатора использовался парафин, который растворяли в бензине для наиболее равномерного распределения в порошке. Сушку проводили в вакуумном сушильном шкафу при температуре 60 °C в течение 24 часов. Образцы подвергали прессованию на гидравлическом прессе при давлении 100 МПа. Прессованные образцы спекали в среде аргона при 1850 °C в графитовой печи с выдержкой при этой температуре в течение часа. Скорость нагрева составляла 400 градусов в час. Перед термообработкой измеряли массу и размер образцов, рассчитывали изменение массы и усадку после термообработки, а также определяли кажущуюся плотность и открытую пористость.

Околоэвтектические составы характеризуются повышенными значениями плотности (таблица 17) в связи с тем, что при температурах спекания максимально реализованы механизмы диффузионного массопереноса, и как впоследствии было установлено, температуры термообработки приближались к значениям 0,7–0,8 $T_{пл}$ материалов.

Характерные структуры спектров, данные РФА и сравнение положения рефлексов обнаруженных фаз с эталонными, показали отсутствие взаимодействия между компонентами. Обнаружены только исходные фазы карбида бора, карбида кремния и пентаборида дивольфрама (рисунок 83).

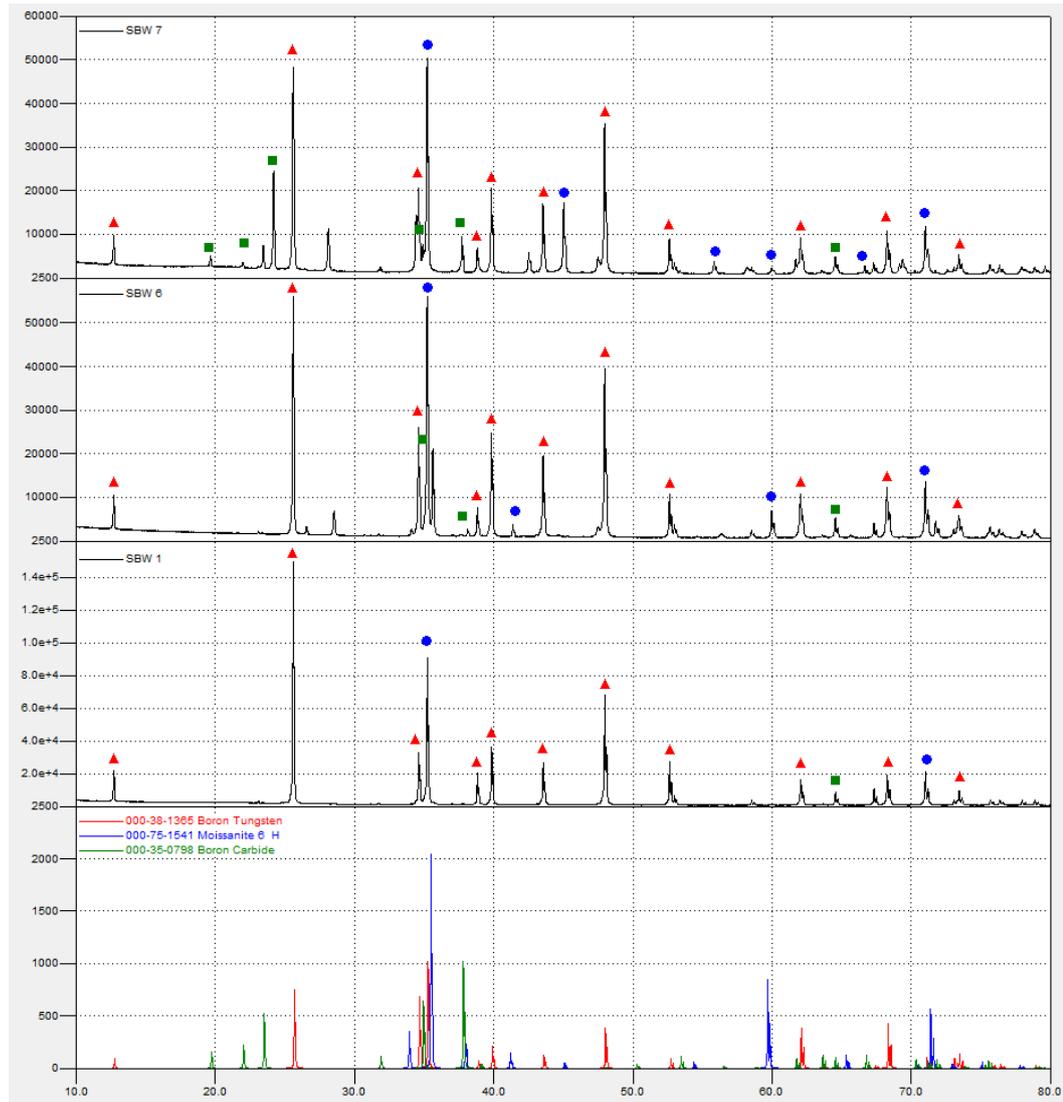


Рисунок 83 – Рентгенофазовый анализ образцов 1, 6 и 7 системы $\text{SiC}-\text{W}_4\text{C}-\text{W}_2\text{B}_5$

Модуль упругости меняется в соответствии содержанием высокомодульного компонента и коррелирует с относительной плотностью образцов. Чем больше концентрация пентаборида дивольфрама, тем выше модуль упругости, для составов с преимущественным содержанием SiC , W_4C , или их смеси, происходит закономерное и сильное снижение величин модуля упругости, что, во-первых, связано с их плохим спеканием, во-вторых, с повышением концентрации относительно низко модульных компонентов в составе материала.

Температуру начала плавления обожженных образцов определяли по методике 2.2.7. Плавление и измерение температуры плавления образцов осуществляли на специальной установке косвенным нагревом, где в качестве нагревателя использовали полый графитовый цилиндр с отверстиями, утолщенный в токоподводной части. Образец помещался внутрь нагревателя с помощью держателя, исключающего касание стенок (во избежание контактного плавления).

Для проведения анализа структуры образцов подготавливали аншлифы. Металлографические исследования образцов проводили в отраженном потоке электронов и в фазовом контрасте электронном микроскопе *TESCAN VEGA 3 SBH*. Анализ структуры (рисунки 84, 85) показывает, что в материалах фиксируются крупные кристаллы первично кристаллизующихся фаз, эвтектические колонии (двойные и тройные). Черные области – W_4C и поры, сероватые – SiC , белые – W_2B_5 . Во внеэвтектических областях кристаллизуются крупные первичные кристаллы индивидуальных компонентов, находящихся в избытке. Тип эвтектических структур – ламеллярный или пластинчатый. В областях, обогащенных крупными кристаллами первично кристаллизующихся фаз, внутри крупных призматических зерен встречаются мелкие включения второго компонента.

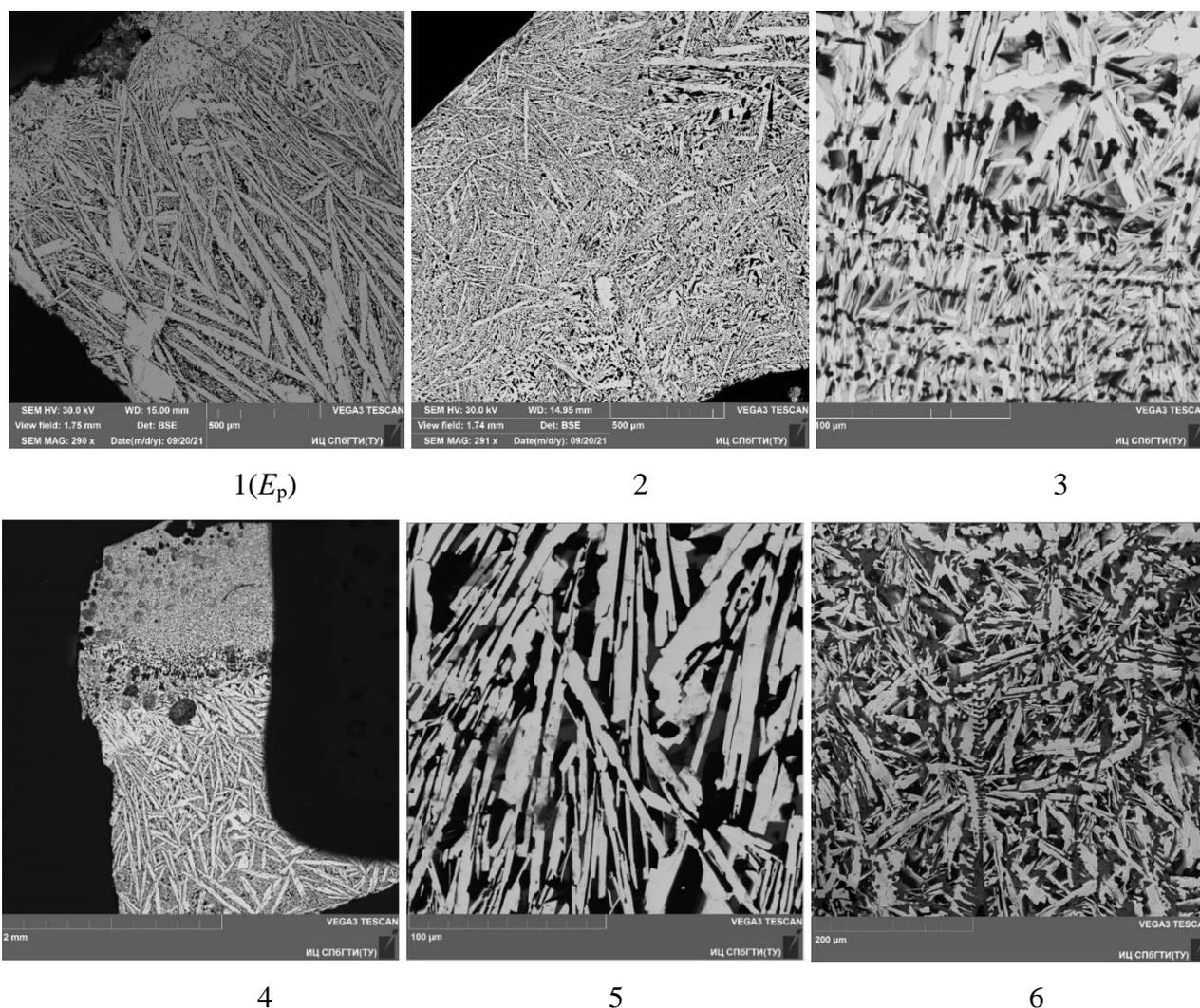


Рисунок 84 – Микроструктуры образцов системы $SiC-W_4C-W_2B_5$ составов 1–6 (состав см. таблицу 17)

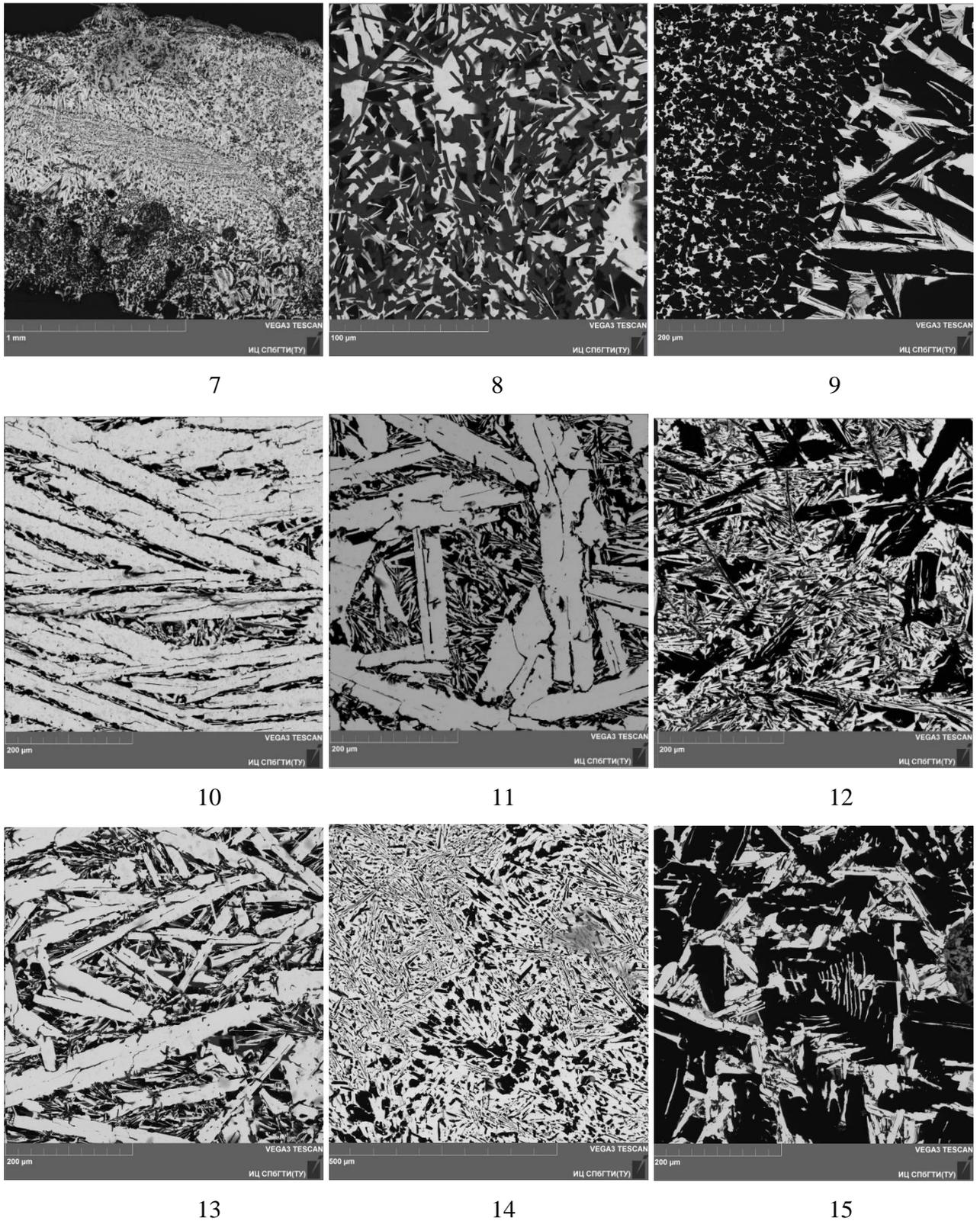


Рисунок 85 – Микроструктуры образцов системы $\text{SiC-B}_4\text{C-W}_2\text{B}_5$ составов 7–15 (состав см. таблицу 17)

Характерные структуры, данные РФА и расчет параметров ячеек кристаллических фаз показали отсутствие взаимодействия между компонентами.

Учитывая реологическую сложность гомогенного формирования капли расплава и погрешность оценки ее температуры, следует считать полученные данные адекватными расчетным оценкам температуры поверхности ликвидус в объеме тройной системы. Изучение структур закристаллизованных образцов, позволяет охарактеризовать их как типичные для эвтектических систем.

Важно отметить, что расчетная температура эвтектики $1927\text{ }^{\circ}\text{C}$ отличается от минимальной экспериментально определенной $2030\pm 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Уровень температур $2000\text{--}2050\text{ }^{\circ}\text{C}$ определяет температуры спекания перспективных керамик в рассматриваемой системе и верхний температурный предел их эксплуатации. Также следует отметить, что по всей вероятности, координаты эвтектики сдвинуты в область, лежащую между двойной эвтектикой $\text{W}_2\text{B}_5\text{--SiC}$ и собственно W_2B_5 . Вероятно, это связано с одной стороны со сложным реологическим поведением расплава, содержащего компоненты с очень большим различием по плотности, с другой стороны, вероятно, сказывается влияние примесей углерода в карбиде бора и возможным испарением карбида кремния, что в конечном итоге приводит к сдвигу состава расплава от рассчитанного. Полученные опытным путем температуры плавления образцов превышают расчетные на 100 градусов из-за нестехиометрии карбида бора и избытка углерода. Можно предполагать, что эвтектический состав смещается в область с содержанием компонентов (мол. %): $\text{W}_2\text{B}_5 \leq 64$, $15\text{--}18\text{ SiC}$ и $18\text{--}21\text{ B}_4\text{C}$.

4.6 Системы $\text{SiC--W}_2\text{B}_5\text{--ZrB}_2$ и $\text{SiC--W}_2\text{B}_5\text{--HfB}_2$

Как установлено ранее [1], с SiC сосуществует большая группа тугоплавких диборидов переходных металлов с гексагональным типом кристаллической ячейки, а также W_2B_5 [365]. С другой стороны, двойные системы борид вольфрама – дибориды циркония и гафния относятся к эвтектическим системам с заметной ограниченной растворимостью компонентов в твердой фазе [13, 136, 421]. Существенное отличие по структуре и природе химической связи у таких компонентов как карбид кремния и бориды предопределяет отсутствие заметной взаимной растворимости их в твердом состоянии, в то время как для W_2B_5 и диборидов циркония и гафния определены области растворения (существования твердых растворов на основе диборидов) до 15% и 23% мол. Соответственно, для HfB_2 также установлен факт его растворения в W_2B_5 до 6% мол. [136]. В работе [422] установлен факт взаимного растворения NbB_2 и W_2B_5 и образования фаз переменного состава, например $\text{Nb}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{B}_4$ после плавления тройной смеси $\text{LaB}_6\text{--W}_2\text{B}_5\text{--NbB}_2$, причем также показано, что параметры решетки LaB_6 не изменялись.

4.6.1 Строение системы $W_2B_5-ZrB_2$

Как было показано ранее (см. 3.1.2, [365]), система $SiC-W_2B_5$ имеет эвтектические фазовые соотношения. Разрезы $W_2B_5-MeB_2$ в тройных системах $M-B-W$ согласно [13] являются квазибинарными. Из двойных систем типа $W_2B_5-MeB_2$ достаточно хорошо изучена только $W_2B_5-TiB_2$. Авторы [423] описывают квазибинарную систему $W_2B_5-TiB_2$ как систему, характеризующуюся эвтектической диаграммой состояния с ограниченной растворимостью в твёрдом состоянии. Предполагая, что фазовые диаграммы $W_2B_5-MeB_2$ подобны по строению, в работе [13] авторы предположили, что эвтектика между W_2B_5 и ZrB_2 находится при 20 мол. % ZrB_2 . Это было подтверждено экспериментально: исходные порошки боридов подвергали вибрационному измельчению, порошковые смеси готовили во всём диапазоне составов, прессовали в призматические образцы и спекали при 2000 °С. Далее с помощью метода Пирани-Альтертума были экспериментально получены температуры плавления спечённых образцов и исследованы плавленные образцы с помощью РФА. Все образцы состояли из W_2B_5 и/или ZrB_2 , следовательно, система $W_2B_5-ZrB_2$, как и $W_2B_5-TiB_2$, является квазибинарной. Таким образом, разрез $W_2B_5-ZrB_2$ тройной системы $W-B-Zr$ имеет эвтектические фазовые соотношения (рисунок 86), $T_{эвт} = 2180 \pm 30$ °С, состав эвтектики, мол. %: 20 W_2B_5 и 80 ZrB_2 .

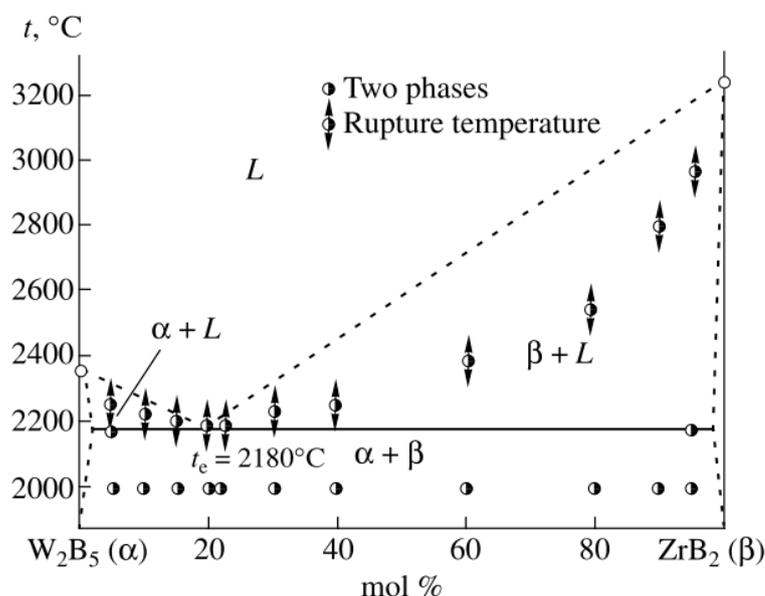
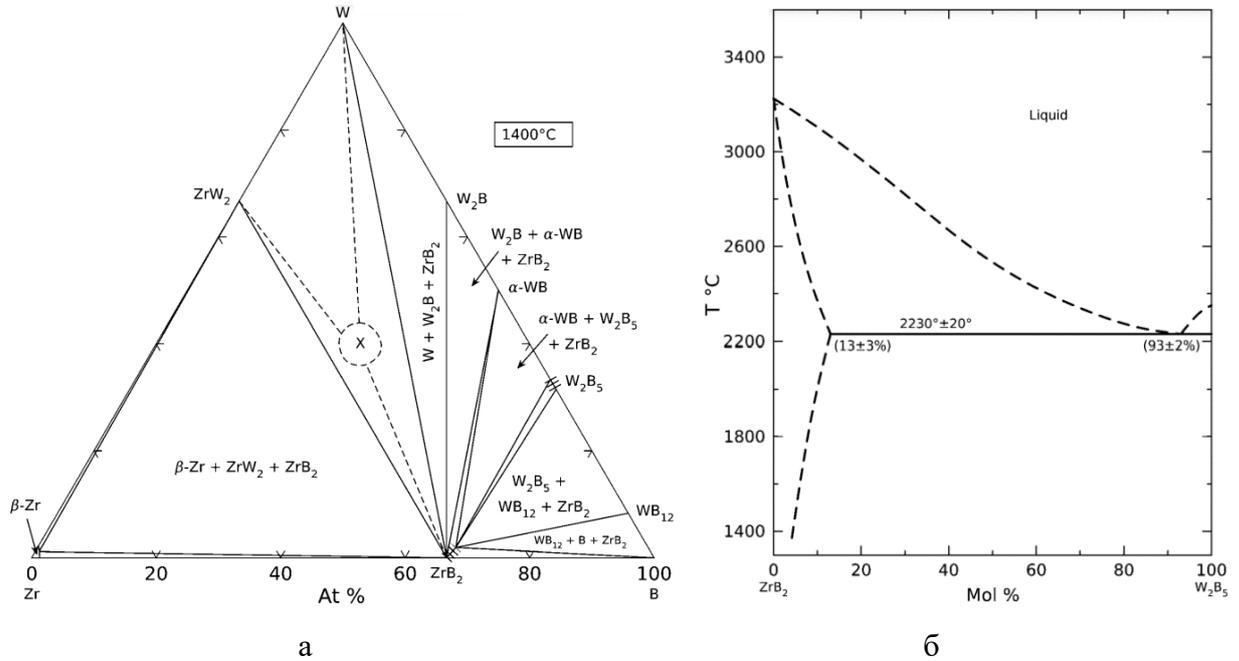


Рисунок 86 – Фазовая диаграмма псевдобинарной системы $W_2B_5-ZrB_2$ [13]

Авторами [136] также изучали разрезы $W_2B_5-ZrB_2$ в тройной системе $Zr-W-B$. Исходными порошками, в отличие от вышеуказанной работы, служили порошки ZrH_2 , W и

В. ZrB_2 был получен прямой реакцией порошков элементов. На рисунке 87 показаны экспериментальные фазовые равновесия системы W_2B_5 – ZrB_2 . Согласно рисунку, температура эвтектики вертикального разреза ZrB_2 – W_2B_5 составляет 2230 ± 20 °С, а состав, мол. %: 7 W_2B_5 и 93 ZrB_2 .



а – изотермический разрез системы элементов Zr–W–B при 1400 °С;

б – вертикальный разрез ZrB_2 – W_2B_5

Рисунок 87 – Экспериментальные фазовые равновесия системы ZrB_2 – W_2B_5 [136]

4.6.2 Строение системы W_2B_5 – HfB_2

В настоящее время взаимодействие компонентов в системе W_2B_5 – HfB_2 изучено недостаточно. Известно, что данная система, подобно ZrB_2 – W_2B_5 , является квазибинарным разрезом в тройной системе Me–B–W, однако точные данные об эвтектике отсутствуют.

В системе Hf–W–B (рисунок 88) не обнаружено значительных полей твердых растворов на основе бинарных соединений [424]. Соединения HfW_2 , WB и W_2B_5 практически не обладают растворимостью в твердом состоянии для третьего компонента. Растворимость W в HfB_2 менее 3 ат. %, твердый раствор на основе W_2B может содержать до 2 ат. % Hf.

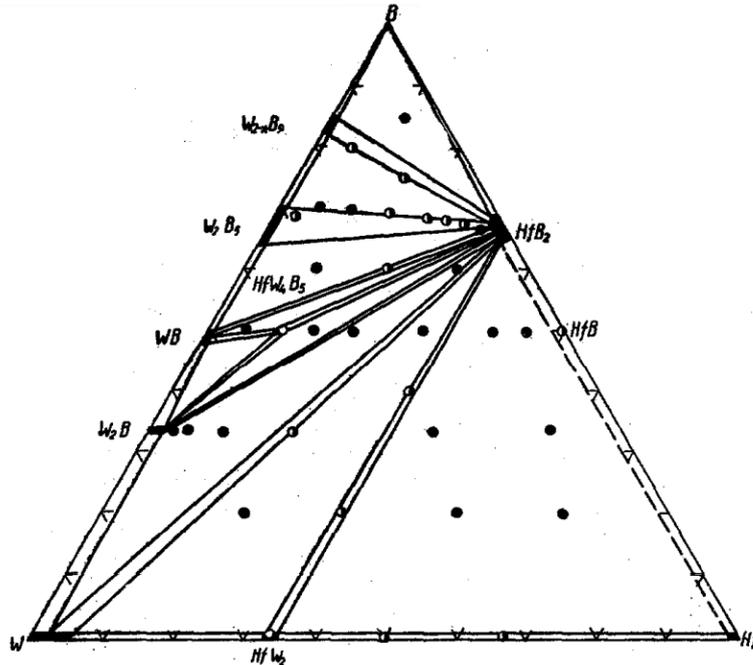


Рисунок 88 – Изотермический разрез системы Hf–W–B при 1400°C [424]

В системе Hf–W–B вблизи состава HfW_4B_5 обнаружена тройная фаза, находящаяся в равновесии с твердыми растворами на основе HfB_2 , W_2B и $\alpha\text{-WB}$.

Авторы [425] установили два квазибинарных сечения эвтектического типа: 1) $\text{HfB}_2\text{--W}_2\text{B}_{5-x}$ с $T_{\text{эвт}} = 2309 \pm 18$ °C (при 94 мол. % W_2B_{5-x}) (рисунок 89); 2) $\text{HfB}_2\text{--W}$ $T_{\text{эвт}} = 2280 \pm 30$ °C (при 63 мол. % W).

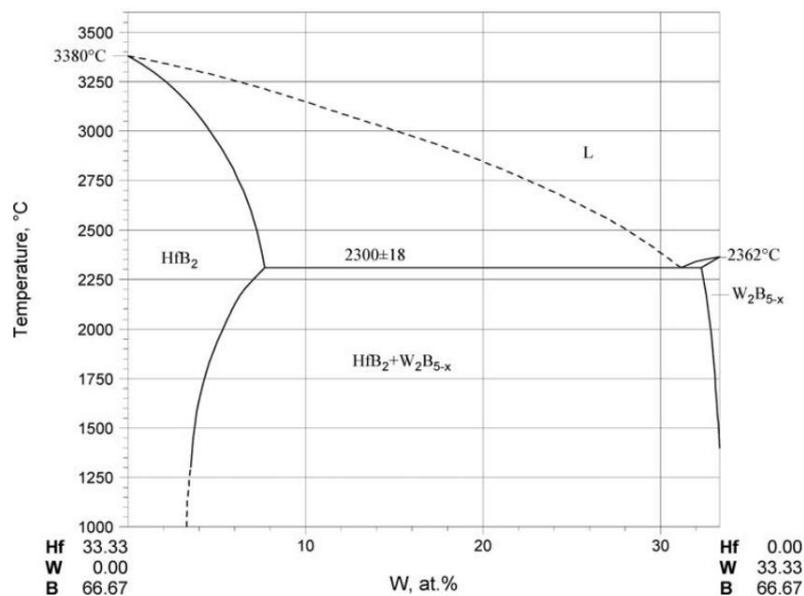


Рисунок 89 – Фазовая диаграмма квазибинарной системы $\text{W}_2\text{B}_5\text{--HfB}_2$ [425]

Указанные особенности взаимодействия компонентов внутри двойных систем предполагают ассоциированность строения тех расплавов, которые возникнут в тройных системах при соответствующих температурах. В свою очередь, это позволяет высказать предположение, что рассматриваемые тройные системы $\text{SiC}-\text{W}_2\text{B}_5-\text{ZrB}_2$ и $\text{SiC}-\text{MoSi}_2-\text{HfB}_2$, так же, как и граничные, будут эвтектическими, а знание состава тройных эвтектики и $T_{\text{эвт}}$ весьма важно для последующих технологических разработок новых материалов – различных видов керамики, направленно закристаллизованных эвтектик и др.

Для оценки поверхности ликвидуса с использованием положений модели регулярных растворов [355] использованы данные о строении граничных систем, приведенные в таблице 18.

Таблица 18 – Состав и температура плавления эвтектики в граничных системах $\text{SiC}-\text{W}_2\text{B}_5-\text{Zr}(\text{Hf})\text{B}_2$

Система	Состав эвтектики		$T_{\text{эвт}}, \text{ }^\circ\text{C}$
	компонент	Содержание, мол. %	
$\text{SiC}-\text{ZrB}_2$	SiC	78	2280±30
	ZrB ₂	22	
$\text{SiC}-\text{HfB}_2$	SiC	75	2360±30
	HfB ₂	25	
$\text{SiC}-\text{W}_2\text{B}_5$	SiC	40	2060+30
	W ₂ B ₅	60	
$\text{ZrB}_2-\text{W}_2\text{B}_5$	ZrB ₂	7	2230±20
	W ₂ B ₅	93	
$\text{HfB}_2-\text{W}_2\text{B}_5$	HfB ₂	6	2310±20
	W ₂ B ₅	94	

По данным расчета состав эвтектики в системе $\text{SiC}-\text{W}_2\text{B}_5-\text{ZrB}_2$, мол. %: 25,1 SiC, 62,8 W₂B₅, 12,1 ZrB₂, $T_{\text{эвт}} = 1883 \text{ }^\circ\text{C}$; в системе $\text{SiC}-\text{W}_2\text{B}_5-\text{HfB}_2$, мол. %: 25,1 SiC, 64,5 W₂B₅, 10,3 HfB₂, $T_{\text{эвт}} = 1935 \text{ }^\circ\text{C}$. Для уточнения температур и составов тройных эвтектик, а также определения температур плавления в областях кристаллизации отдельных фаз и двойных эвтектик, были приготовлены тройные смеси компонентов, составы которых указаны в таблицах 19 и 20 и на рисунках 90, 91. Для приготовления опытных образцов использовали порошки ZrB₂ и HfB₂ производства Донецкого завода химреактивов марки «ч», порошок SiC – марки *Sika Sintex 13C* (гексагональный α -SiC смесь политипов 4Н, 6Н, 15R) производства *Saint-Gobain*. W₂B₅ синтезировали из элементов из порошков бора и вольфрама чистотой не ниже ХЧ, при температуре 1650 °С.

Порошки смешивали в среде изопропилового спирта в течение 12 часов. По окончании процесса смешения смесь высушивалась в вакуумном шкафу при 60 °С. Затем проводилась грануляция на сите с размером ячеек $d = 0,5 \text{ мм}$. Далее формовали на

гидравлическом прессе брикеты при давлении 50 МПа. Спекание образцов проводилось в вакуумной печи электросопротивления с вольфрамовыми нагревателями, давление остаточных газов составляло 10^{-2} Па. Подъем температуры в печи осуществляли со скоростью 400 °/час. Выдержка при 2000 °С составляла 90 минут.

Таблица 19 – Состав и основные свойства опытных образцов системы SiC–W₂B₅–ZrB₂

№ состава	Содержание компонентов, мол. %			T _{пл} , °С	Пористость, %	ρ _{отн} , %	E, ГПа
	SiC	W ₂ B ₅	ZrB ₂				
1	5,80	83,7	10,5	2370	10,4	84,1	365
2	1,30	81,7	17	2300	3,9	86,9	450
3	2,00	87,1	10,9	2240	14,3	74,0	330
4	60,0	9,00	31,0	2480	33,1	43,7	275
5	10,0	80,0	10,0	2190	3,0	47,2	390
6	50,0	40,0	10,0	2200	2,1	47,5	370
7	28,0	67,0	5,00	2180	2,6	55,3	440
8	17,0	67,0	16,0	2210	3,1	56,6	395
9	50,0	34,0	16,0	2200	2,4	61,4	440
E _p	25,0	63,0	12,0	2200	2,6	43,6	450

Таблица 20 – Состав и основные свойства опытных образцов системы SiC–W₂B₅–HfB₂

№ состава	Содержание компонентов, мол. %			T _{пл} , °С	Пористость, %	ρ _{отн} , %	E, ГПа
	SiC	W ₂ B ₅	HfB ₂				
1	71,9	4,6	23,5	2370	11,7	84,1	280
2	41,0	5,30	53,7	2400	1,9	93,1	370
3	30,0	20,0	50,0	2330	3,0	89,0	385
4	7,00	27,0	66,0	2320	4,1	59,5	260
5	20,0	10,0	70,0	2500	7,2	64,5	300
6	17,0	10,0	73,0	2520	4,3	68,7	295
7	5,00	10,0	85,0	2600	4,4	80,8	330
8	57,5	4,90	37,6	2490	4,0	85,8	320
9	21,7	2,70	75,6	2520	34,7	74,5	330
10	48,2	30,8	21,0	2320	15,3	74,5	425
11	49,1	18,8	32,1	2330	11,7	95,3	355
12	27,0	67,0	6,00	2420	39,1	52,4	445
13	20,0	68,0	12,0	2280	35,7	55,9	495
14	31,0	57,0	12,0	2460	35,7	59,2	405
15	13,0	82,0	5,0	2300	21,5	75,6	415
E _p	25,1	64,5	10,3	2320	31,2	52,8	425

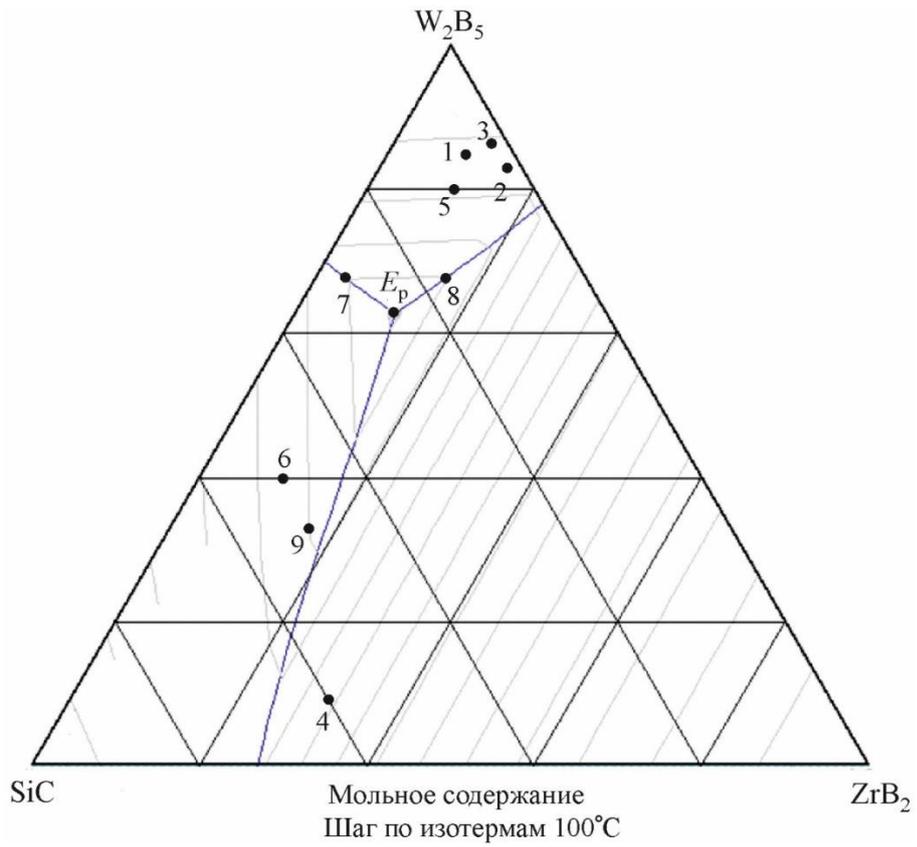


Рисунок 90 – Расчётная диаграмма SiC–W₂B₅–ZrB₂ с отмеченными точками экспериментальных составов

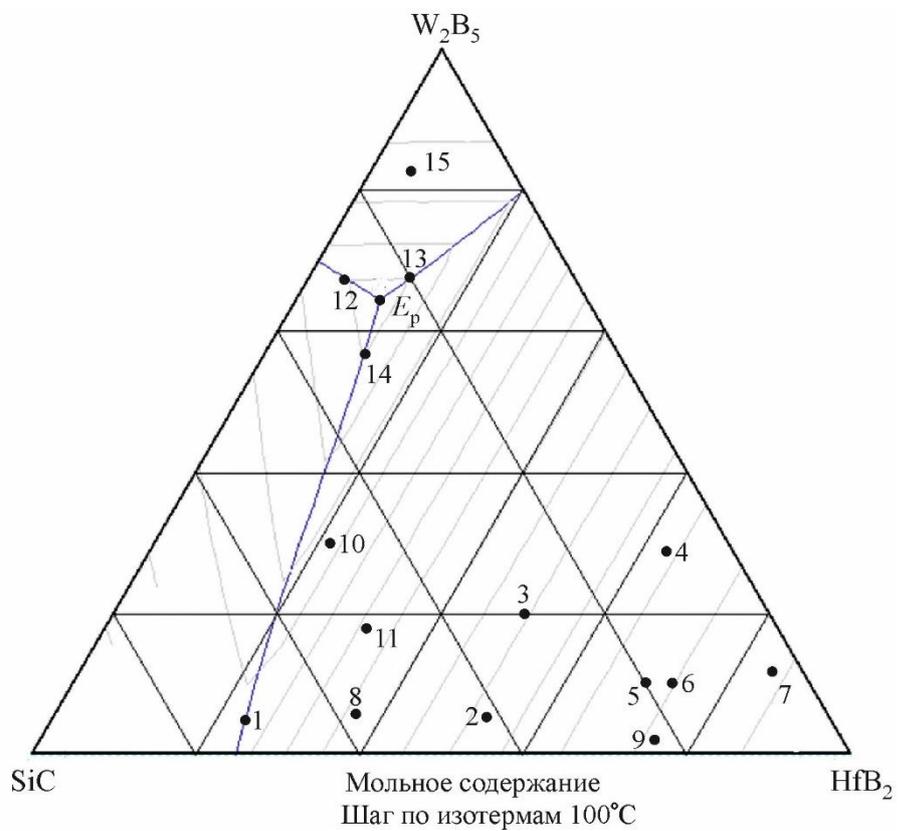


Рисунок 91 – Расчётная диаграмма SiC–W₂B₅–HfB₂ с отмеченными точками экспериментальных составов

На шлифованных поверхностях имеющих разные соотношения исходных компонентов, с помощью рентгенофазового анализа (рисунки 92–95) обнаружены соединения: W_2B_5 , ZrB_2 . Наличие фазы оксида кремния в образцах можно объяснить или окислением собственно SiC, или окислением боридов, с последующей реакцией восстановления окисленных продуктов карбидом кремния. Также в некоторых составах не был обнаружен карбид кремния из-за его малой объёмной концентрации (1, 2, 7 и 8).

Рентгенофазовый анализ композитов системы SiC– W_2B_5 – ZrB_2 был проведен как со шлифованной поверхности, так и по методу порошка.

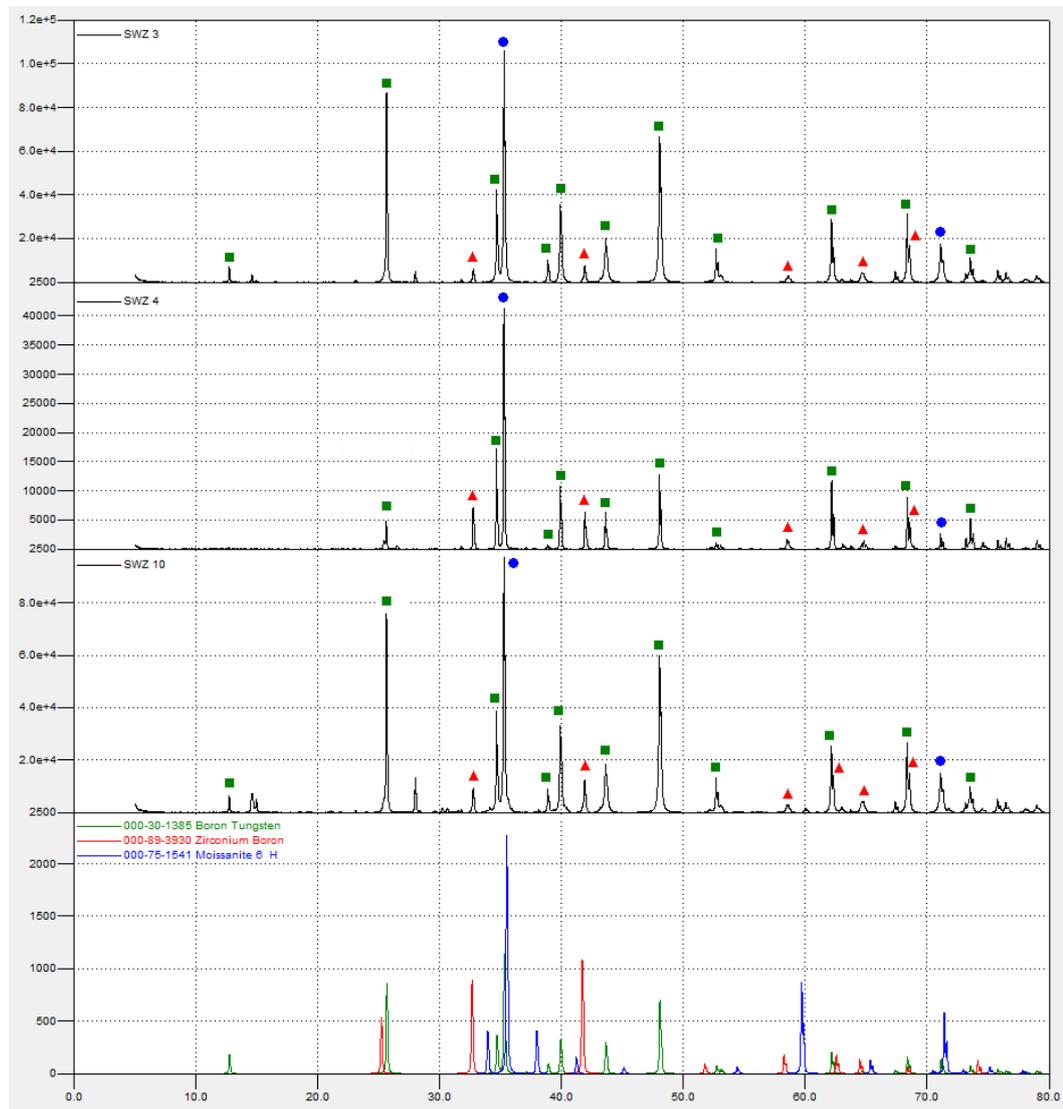


Рисунок 92 – Рентгенофазовый анализ образцов 3,4,10 системы SiC– W_2B_5 – ZrB_2

Не установлено образование иных фаз, а также твердых растворов на основе боридов. На рентгенограммах присутствуют рефлексы исходных фаз (рисунок 92) без инструментально ощутимого сдвига от эталонного положения и расширения рефлексов

соответствующих базовых плоскостей, с параметрами решетки, определенными методом полнопрофильного анализа (метод Ритвельда) в программном пакете *Powder Cell 2.4.* соответствующими справочным величинам (таблица 21). Отклонения от справочного значения параметров a и c решетки для составов с различным соотношением боридов составляют менее 0,004 нм для диборида циркония и менее 0,003 нм для пентаборида дивольфрама.

Таблица 21 – Результаты определения параметров кристаллической ячейки боридов в образцах системы $\text{SiC}-\text{W}_2\text{B}_5-\text{ZrB}_2$

№ образца или карточки эталона	$\frac{I_{\text{ZrB}_2}}{I_{\text{ZrB}_2} + I_{\text{W}_2\text{B}_5}}, \%$	a , нм	c , нм	$\frac{I_{\text{W}_2\text{B}_5}}{I_{\text{ZrB}_2} + I_{\text{W}_2\text{B}_5}}, \%$	a , нм	c , нм
E_p	31,7	0,3145	0,3497	68,3	0,2979	1,3856
14	38,1	0,3153	0,3502	61,9	0,2985	1,3879
15	41,2	0,3148	0,3497	58,8	0,2980	1,3859
89-3930	100	0,3165	0,3530			
30-1385				100	0,2984	1,3880

В отличие от изучаемой системы, при изучении продуктов кристаллизации материала в тройной системе $\text{LaB}_6-\text{W}_2\text{B}_5-\text{NbB}_2$, полученных электродуговым переплавом из предварительно спеченного при температуре около 2000 °С эвтектического композита, был установлен факт образования твердых растворов как на базе диборида ниобия при внедрении в него вольфрама из W_2B_5 , так и на основе пентаборида дивольфрама при растворении в нем диборида ниобия, что связано с близостью размера атомов W и Nb, при этом подтвержден факт отсутствия взаимной растворимости указанных компонентов в гексабориде лантана [422].

Расхождение с литературными данными [13, 423–425] – отсутствие образования твердых растворов между боридами, можно объяснить малым временем высокотемпературной экспозиции изучаемых материалов.

Рентгенофазовый анализ композитов системы $\text{SiC}-\text{W}_2\text{B}_5-\text{HfB}_2$, в том числе анализ полнопрофильных рентгенограмм методом Ритвельда в программном пакете *Powder Cell 2.4.*, позволил сделать следующие выводы: образование иных фаз, а также твердых растворов на основе боридов, как и в предыдущей системы, не установлено, положение характеристических пиков отдельных фаз совпадают с эталонными (рисунки 93–95), отклонение параметров a и c в пределах 0,003 нм по обеим осям гексагональной ячейки (таблица 22, 23) как для образцов полученных спеканием, так и для образцов полученных горячим прессованием. Стоит отметить, что рентгенографически установлено разложение

SiC для образцов составов, температура плавления которых находится в интервале 2100–2600 °С, в плавленных образцах обнаружены следы окисления кремния, рисунок 95, в плавленных образцах с помощью микроскопа обнаружены следы графита. Таким образом, выше 2100–2200 °С данная система из-за разложения карбида кремния перестает быть квазитройной, и фактически должна рассматриваться как система C–W₂B₅–HfB₂. Этот факт ограничивает применение материалов на основе системы SiC–W₂B₅–HfB₂ с высоким содержанием SiC в области сверхвысоких температур (более 2300 °С).

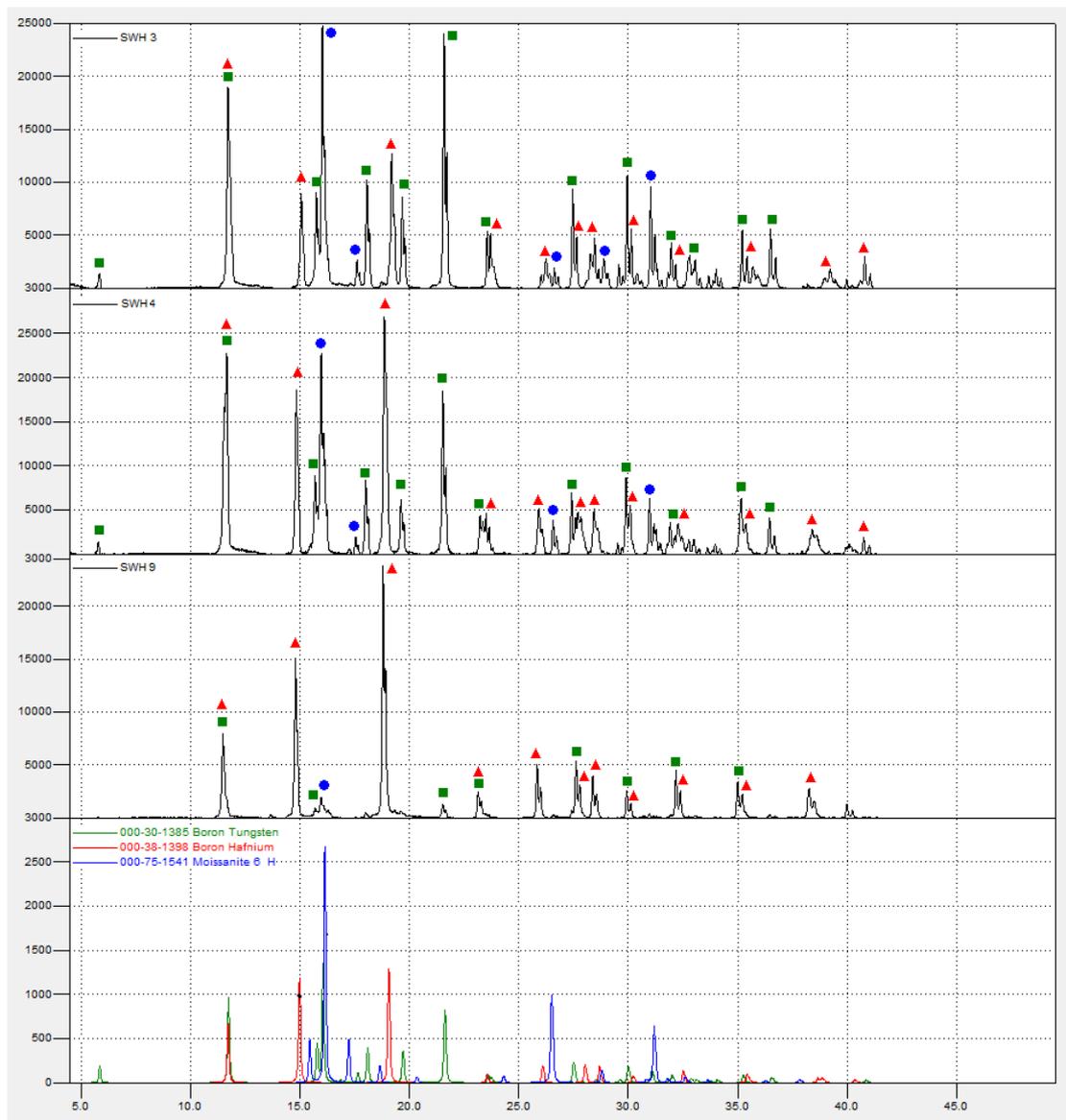


Рисунок 93 – Рентгенофазовый анализ состава SiC–W₂B₅–HfB₂ образцов составов 3, 4, 9 (Мо-анод)

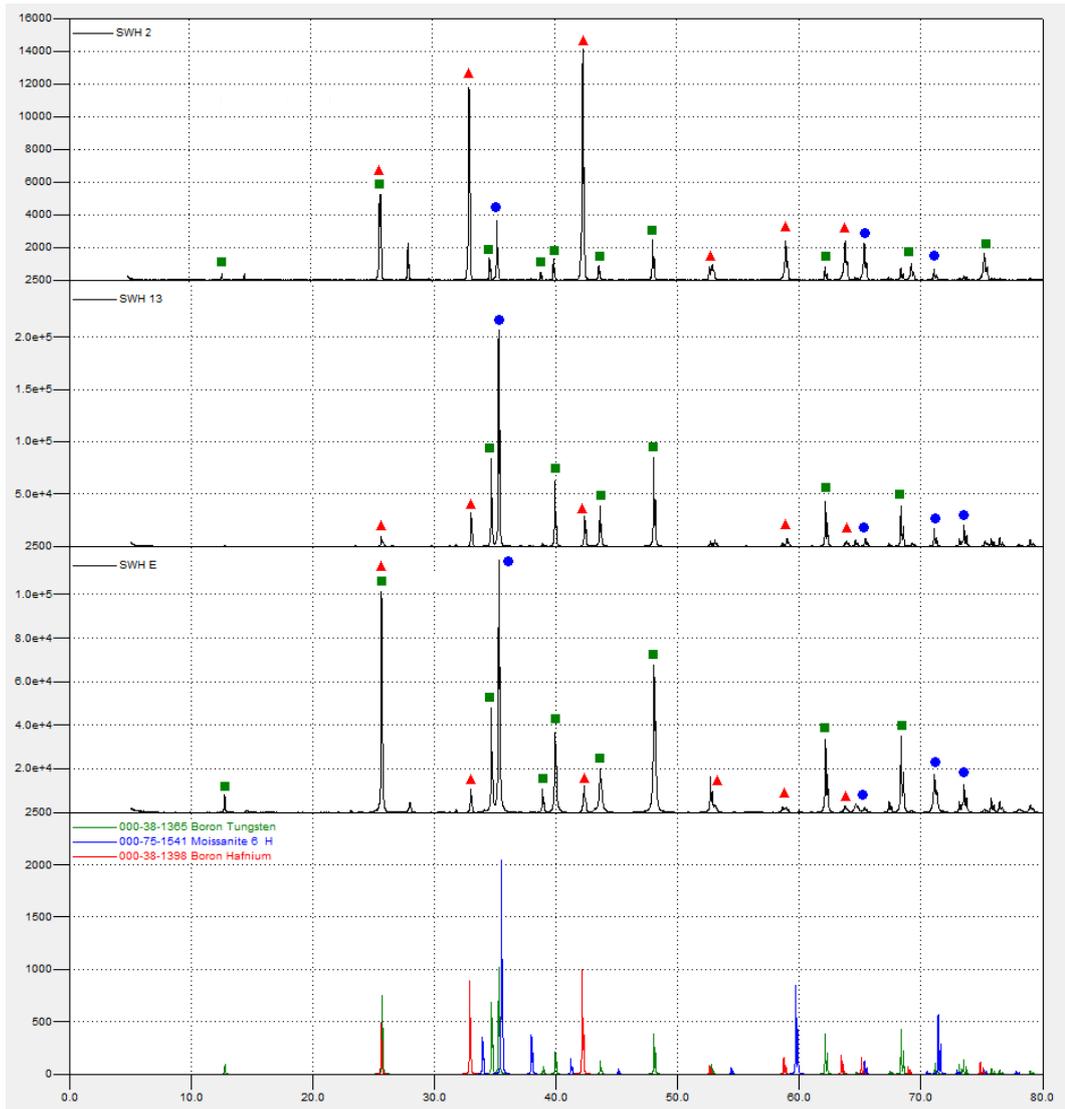


Рисунок 94 – Рентгенофазовый анализ состава $\text{SiC-W}_2\text{B}_5\text{-HfB}_2$ образцов составов 2, E_p , 13 (Cu-анод)

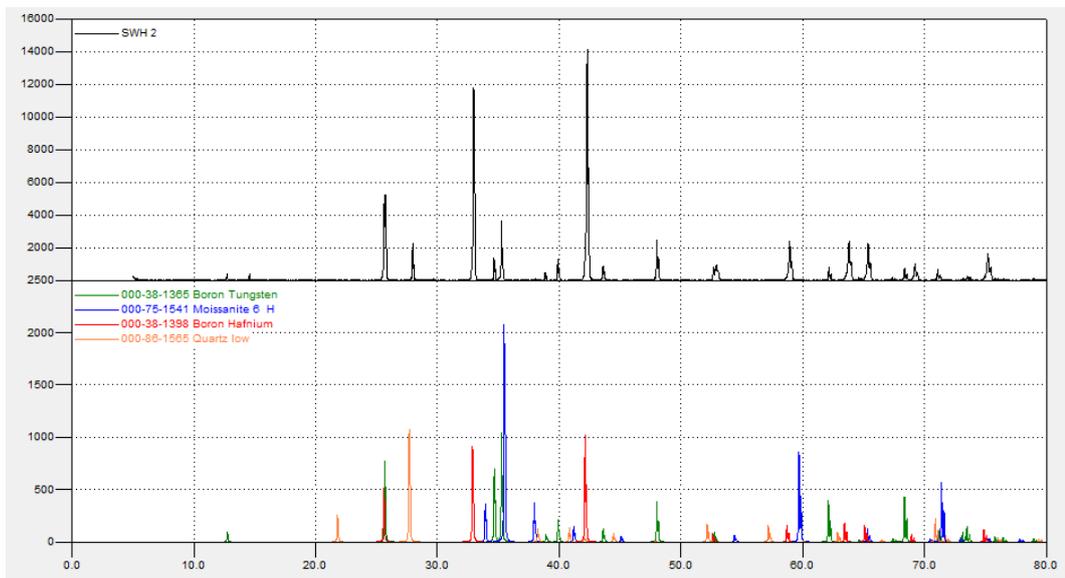


Рисунок 95 – Рентгенофазовый анализ состава 2 системы $\text{SiC-W}_2\text{B}_5\text{-HfB}_2$

Таблица 22 – Результаты определения параметров кристаллической ячейки боридов в образцах системы SiC–W₂B₅–HfB₂, полученных спеканием

№ образца или карточки эталона	$\frac{I_{\text{HfB}_2}}{I_{\text{HfB}_2} + I_{\text{W}_2\text{B}_5}}, \%$	<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм	$\frac{I_{\text{W}_2\text{B}_5}}{I_{\text{HfB}_2} + I_{\text{W}_2\text{B}_5}}, \%$	<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм
17	17,7	0,3124	0,3450	82,3	0,2980	1,3856
18	18,8	0,3124	0,3450	81,2	0,2979	1,3871
4	43,3	0,3129	0,3457	56,7	0,2984	1,3887
5	45,9	0,3129	0,3456	54,1	0,2984	1,3881
8	65,1	0,3129	0,3454	34,9	0,2984	1,3884
2	66,2	0,3129	0,3455	33,8	0,2984	1,3885
7	76,8	0,3135	0,3460	23,2	0,2990	1,3878
3	79	0,3128	0,3454	21	0,2984	1,3881
6	80,9	0,3133	0,3459	19,1	0,2987	1,3879
10	90,3	0,3127	0,3450	9,7	0,2983	1,3882
11	100	0,3132	0,3458	0		
38-1398	100	0,3142	0,3476			
30-1385				100	0,2984	1,3880

Таблица 23 – Результаты определения параметров кристаллической ячейки боридов в образцах системы SiC–W₂B₅–HfB₂, полученных горячим прессованием

№ образца или карточки эталона	$\frac{I_{\text{HfB}_2}}{I_{\text{HfB}_2} + I_{\text{W}_2\text{B}_5}}, \%$	<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм	$\frac{I_{\text{W}_2\text{B}_5}}{I_{\text{HfB}_2} + I_{\text{W}_2\text{B}_5}}, \%$	<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм
<i>E_p</i> ГП	24,2	0,3112	0,3464	75,8	0,2990	1,3902
2 ГП	67,3	0,3134	0,3457	32,7	0,2985	1,3873
3 ГП	91,4	0,3126	0,3452	8,6	0,2977	1,3870
10 ГП	79,5	0,3137	0,3467	20,5	0,2988	1,3898
38-1398	100	0,3142	0,3476			
30-1385				100	0,2984	1,3880

С помощью растровой электронной микроскопии с энергодисперсионной приставкой был изучен химический состав фаз в исследуемых образцах и получены микрофотографии характерных структур. На рисунках 96–97 показана микроструктура состава SiC–W₂B₅–ZrB₂ в образцах различных составов.

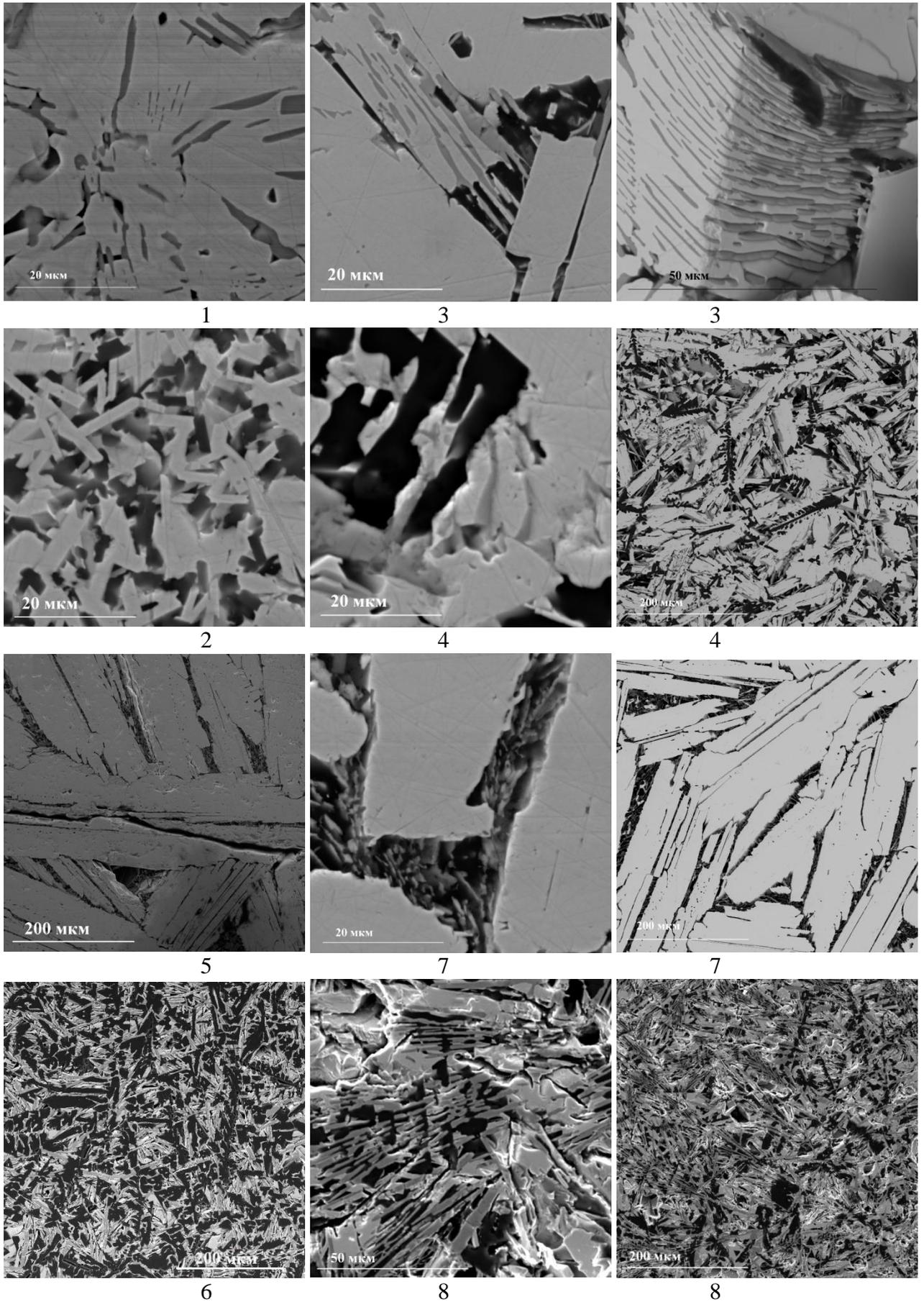


Рисунок 96 – Микроструктуры образцов системы $\text{SiC-W}_2\text{B}_5\text{-ZrB}_2$ составов 1–8 (состав см. таблицу 19)

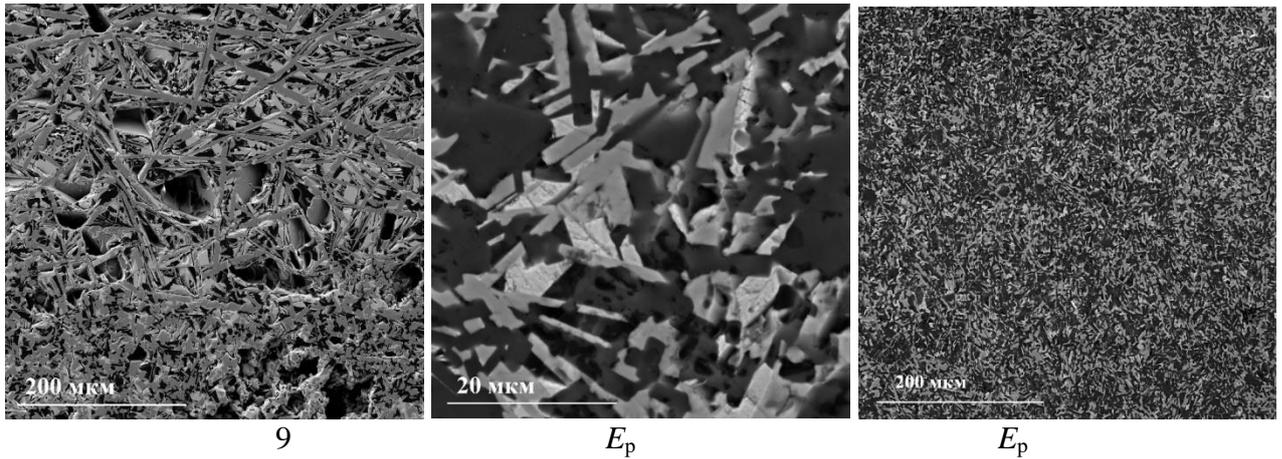


Рисунок 97 – Микроструктуры образцов системы $\text{SiC-W}_2\text{B}_5\text{-ZrB}_2$ составов 9, E_p (состав см. таблицу 19)

При анализе в детекторе обратноотражённых электронов (*BSE*) в каждом из образцов обнаруживались фазы различных оттенков: белый, характерный для более плотного соединения W_2B_5 , серый – ZrB_2 и черный для SiC и/или поры. Закристаллизованные первичные зерна исходных компонентов, а также зёрна двойных эвтектик представлены призмами, макроструктура эвтектики относится к ламелярному типу. Между крупными первично кристаллизующимися зёрнами W_2B_5 (составы 7–9) обнаружены затвердевшие двойные эвтектики $\text{SiC-W}_2\text{B}_5$, SiC-ZrB_2 . Наиболее близок к тройной эвтектике состав, представленный на рисунке 96, 2. Структура образцов 7 и 8 (рисунок 96) имеет локальные области кристаллизации тройной эвтектики.

На рисунках 98 и 99 показана микроструктура закристаллизованных образцов различного состава в системе $\text{SiC-W}_2\text{B}_5\text{-HfB}_2$. Подобно системе $\text{SiC-W}_2\text{B}_5\text{-ZrB}_2$, при анализе в каждом из образцов обнаруживались фазы различных оттенков: белый – W_2B_5 , серый – HfB_2 и черный – SiC и/или поры. Исходя из полученных фотографий микроструктур, можно сделать вывод, что эвтектика сдвинута вдоль линии, соединяющей расчетную тройную с двойной эвтектикой $\text{SiC-W}_2\text{B}_5$ (составы 12 и 13) в сторону самого легкоплавкого компонента – W_2B_5 . Более мелкозернистым выглядит состав 12, что, вероятно, связано с проявленным минимумом температуры плавления. Ламелеподобная кристаллизация двойных и тройных эвтектик говорит о схожести характера кристаллизационных процессов в материалах-аналогах.

Кажущаяся плотность у целого ряда образцов очень низкая и отличается от теоретической на 30 % и более, что, подтверждает необходимость повышения температуры спекания или применения горячего прессования для получения плотноспеченных материалов. Сравнение теоретических рассчитанных и экспериментально определенных значений модуля упругости вышеуказанных составов показывает определяющее влияние пористости спечённого материала на данный параметр (таблицы 19, 20).

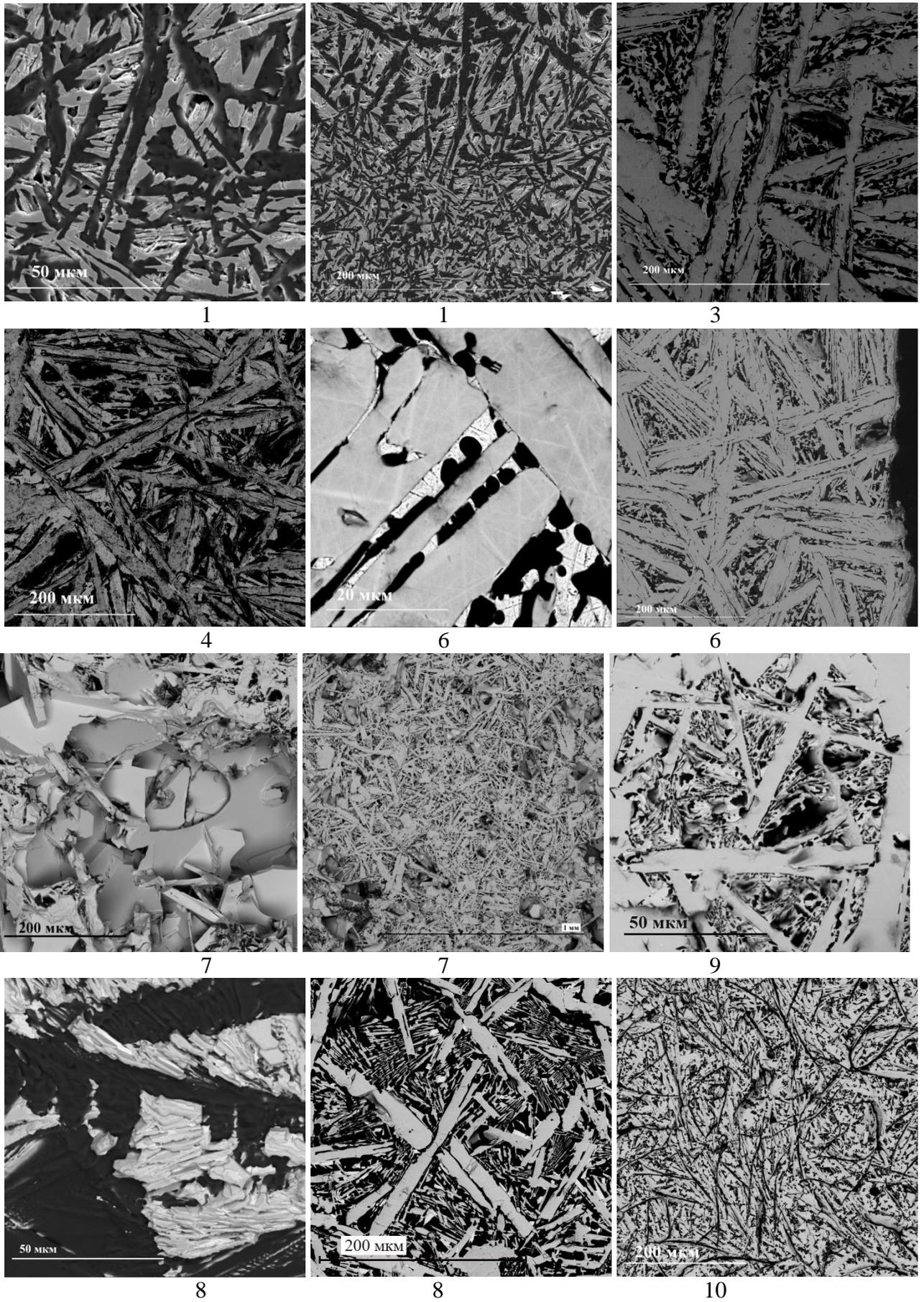


Рисунок 98 – Микроструктуры образцов системы $\text{SiC}-\text{W}_2\text{B}_5-\text{HfB}_2$ составов 1–10 (выборочно), E_p (состав см. таблицу 20)

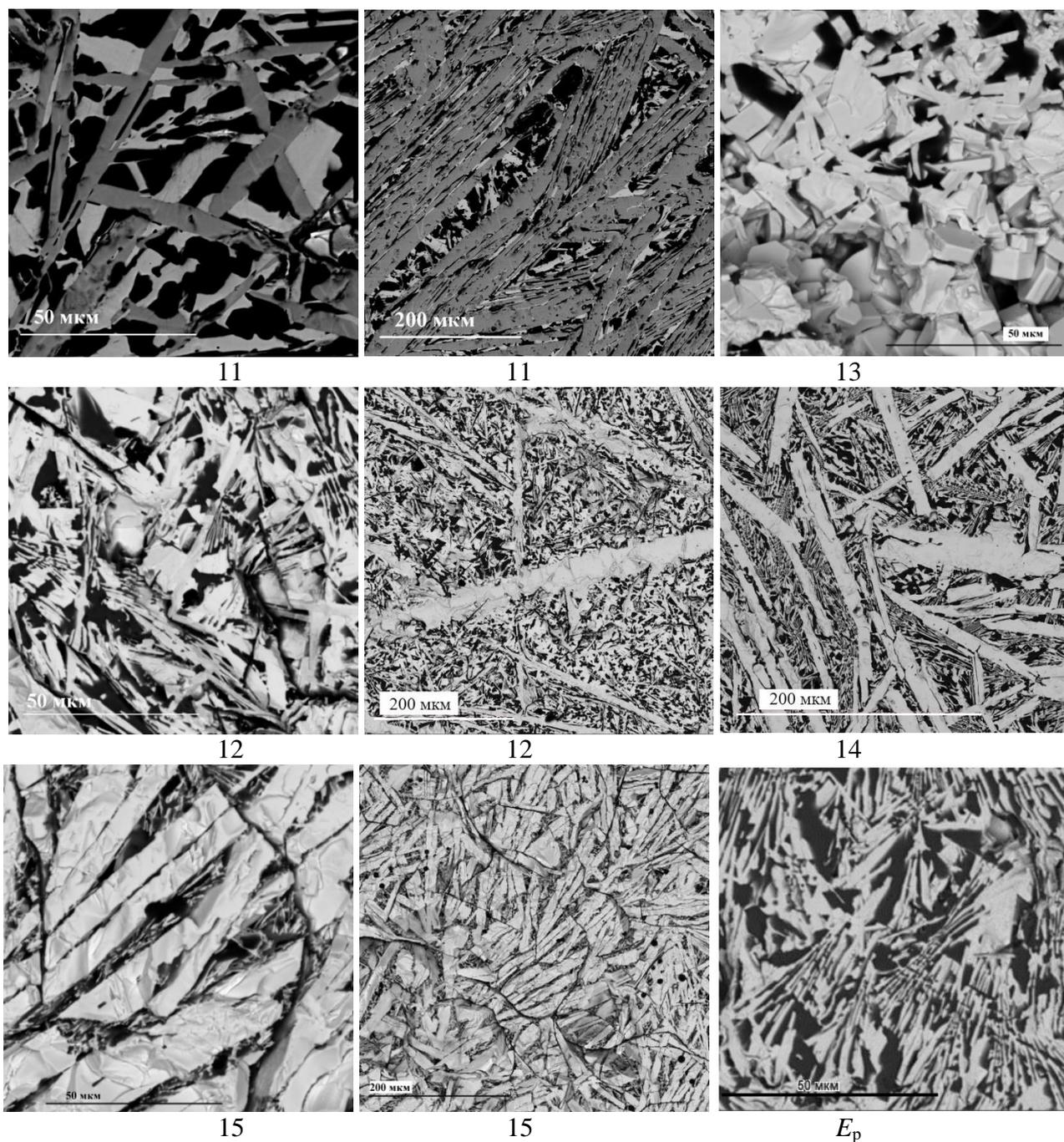


Рисунок 99 – Микроструктуры образцов системы $\text{SiC-W}_2\text{B}_5\text{-HfB}_2$ составов 11–15 (выборочно), E_p (состав см. таблицу 20)

Для квазитройной системы $\text{SiC-W}_2\text{B}_5\text{-ZrB}_2$ установлена минимальная температура плавления (эвтектическая) 2180 ± 20 °С, для системы с более тугоплавким диборидом $\text{SiC-W}_2\text{B}_5\text{-HfB}_2$ аналогичная эвтектическая температура составила 2280 ± 20 °С. Полученные данные о взаимодействии в системах $\text{SiC-W}_2\text{B}_5\text{-ZrB}_2$ и $\text{SiC-W}_2\text{B}_5\text{-HfB}_2$ доказывают перспективность использования данных систем в качестве ультравысокотемпературных материалов.

4.7 Системы SiC–MoSi₂–ZrB₂ и SiC–MoSi₂–HfB₂

В изучаемых системах два компонента – карбид кремния и диборид циркония (гафния) входят в состав ультравысокотемпературных материалов и характеризуются как высокой температурой плавления ($T_{\text{пл}} \text{SiC} = 2727 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл}} \text{HfB}_2 = 3380 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл}} \text{ZrB}_2 = 3280 \text{ }^\circ\text{C}$), так и твердостью ($H_V \text{SiC} = 31 \text{ ГПа}$, $H_V \text{HfB}_2 = 27 \text{ ГПа}$, $H_V \text{ZrB}_2 = 24 \text{ ГПа}$) [426]. Также указанные вещества характеризуются высокими параметрами жаростойкости и окалинстойкости в окислительной среде до температур порядка 1500 °C. Для повышения сопротивляемости окислению и абляции в ряде исследований предлагается добавлять в указанные материалы третий компонент – дисилицид [112, 113, 237, 427–429].

Также композиты на основе SiC, MoSi₂ и ZrB₂ (HfB₂) могут быть использованы в качестве высокотемпературных материалов с регулируемыми электрофизическими свойствами, способных эксплуатироваться в окислительной среде и дополнительно обладающих заданным комплексом физико-механических свойств. В аналитическом обзоре приведен достаточно большой объем публикаций по материалам указанных тройных систем, предложенных как для применения их в качестве защитных антиокислительных покрытий для углеродных и боридных ультравысокотемпературных материалов, так и в качестве самих высокотемпературных керамик конструкционного и электротехнического назначения. Однако сведений о тройных диаграммах состояния систем SiC–MoSi₂–ZrB₂ и SiC–MoSi₂–HfB₂ в литературе не имеется.

На основании теоретической модели регулярных растворов и собственных опытных данных по строению квазибинарных граничных систем был проведён модельный расчёт составов тройных эвтектик их температур в системах SiC–MoSi₂–ZrB₂ и SiC–MoSi₂–HfB₂.

Использование экспериментальных данных о составе и температурах плавления двойных эвтектик [1, 377, 393, 430, 431] (таблица 21), позволило уточнить расчётные оценки параметров эвтектик для тройных систем, в пределах которых возможно осуществлять создание высокотемпературных материалов с регулируемым дизайном структуры и соответственно физических структурочувствительных свойств.

Опытные образцы для определения температуры плавления pripravивали по керамической технологии: компоненты измельчали мокрым вибропомолом в течение 60 ч в спирте мелющими телами из карбида кремния при соотношении материал : мелющие тела : спирт = 1 : 5–6 : 1 (при последующей дозировке учитывался намол мелющих тел, составлявший от 3 до 6 % в зависимости от твердости измельчаемого материала). Перемешивание мокрым способом осуществляли в барабанном высокоскоростном смесителе

типа «турбула» не менее 8 часов, смеси после сушки пластифицировали раствором парафина в бензине (2 % масс) и формовали призматические образцы при давлении 80–100 МПа, далее образцы подвергали спеканию в вакуумной электрической печи при $T = 1800\text{--}2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в аргоне, с выдержкой 1 час. На полученных образцах определяли кажущуюся плотность, открытую пористость, модуль упругости и температуру плавления при косвенном нагреве.

Таблица 21 – Температуры плавления и состав эвтектик в граничных системах (опытные данные) и тройных системах $\text{SiC}\text{--}\text{MoSi}_2\text{--}\text{ZrB}_2$ и $\text{SiC}\text{--}\text{MoSi}_2\text{--}\text{HfB}_2$ (по данным расчёта)

Система	$T_{\text{эвт.}}, ^{\circ}\text{C}$	Состав эвтектик
		Мольные доли
$\text{SiC}\text{--}\text{MoSi}_2$	1910	22; 78
$\text{SiC}\text{--}\text{HfB}_2$	2360	75; 25
$\text{SiC}\text{--}\text{ZrB}_2$	2280	73; 27
$\text{MoSi}_2\text{--}\text{ZrB}_2$	1910	78; 22
$\text{MoSi}_2\text{--}\text{HfB}_2$	1940	93; 7
$\text{SiC}\text{--}\text{MoSi}_2\text{--}\text{ZrB}_2$	1766	17,5; 75; 7,5
$\text{SiC}\text{--}\text{MoSi}_2\text{--}\text{HfB}_2$	1805	17; 79; 4

Температуру плавления термообработанных образцов определяли по методике 2.2.7. Плавление и измерение температуры плавления образцов осуществляли на специальной установке косвенным нагревом, где в качестве нагревателя использовали полый графитовый цилиндр с отверстиями, утолщенный в токоподводной части. Образец помещался внутрь нагревателя с помощью держателя, исключающего касание стенок (во избежание контактного плавления).

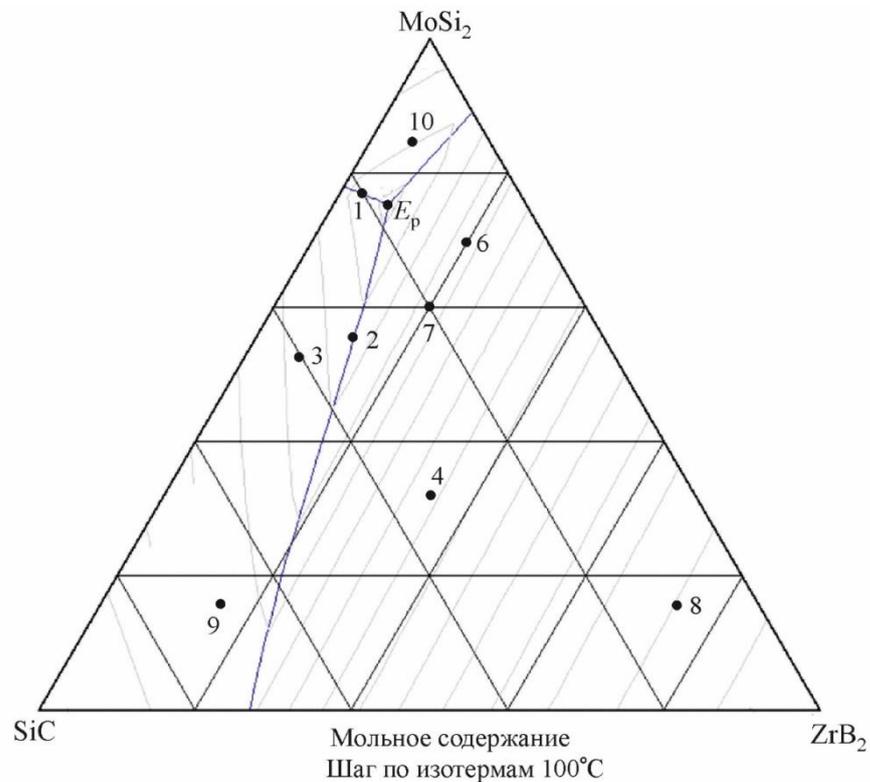
Исследованные составы были подготовлены как в объемах первичной кристаллизации каждой из фаз, так и вблизи расчётного тройного эвтектического состава (таблицы 22, 23 и рисунки 100, 101).

Таблица 22 – Состав и основные свойства опытных образцов системы $\text{SiC}\text{--}\text{MoSi}_2\text{--}\text{ZrB}_2$

№ состава	Содержание компонентов, мол. %			$T_{\text{пл}}, ^{\circ}\text{C}$	$\rho_{\text{отн}}, \%$	$E, \text{ГПа}$
	SiC	MoSi ₂	ZrB ₂			
1	20,0	76,8	3,2	1930	99	290
2	31,6	56,8	11,6	1980	92	260
3	40,0	52,3	7,7	1920	86	220
4	33,0	33,0	34,0	2120	99	270
5(E_p)	17,5	75,0	7,5	1940	92	245
6	9,7	70,3	20,0	2090	93	280
7	20,0	60,0	20,0	2020	95	310
8	11,6	17,0	71,4	2280	99	360
9	67	17	16	2250	79	190
10	10	84	6	2010	99	275

Таблица 23 – Состав и основные свойства опытных образцов системы SiC–MoSi₂–HfB₂

№ состава	Содержание компонентов, мол. %			$T_{пл}$, °C	$\rho_{отн}$, %	E , ГПа
	SiC	MoSi ₂	HfB ₂			
1	9,0	85,0	6,0	1985	97	335
2	9,0	75,0	16,0	2195	93	360
3(E_p)	17,0	79,0	4,0	1930	94	275
4	30,0	60,0	10,0	2040	87	240
5	35,6	60,0	4,4	2020	99	280
6	11,2	66,6	22,2	2000	80	320
7	20,0	60,0	20,0	2060	93	360
8	5,0	59	36,0	2280	95	320
9	6,0	45	49,0	2320	96	340
10	11,0	28,0	61,0	2646	94	360
11	2,0	6,0	92,0	3300	62	360
12	3,0	92,0	5,0	2030	98	290

Рисунок 100 – Расчётная диаграмма SiC–MoSi₂–ZrB₂ с отмеченными точками экспериментальных составов

Минимальные температуры образования жидкой фазы в рассмотренных системах аналогах оказались закономерно близки 1920 °C для системы SiC–MoSi₂–ZrB₂ (координаты эвтектики несколько смещены от расчетной точки вдоль ребра MoSi₂–SiC в направлении двойной эвтектики и карбида кремния) и 1930 °C для SiC–MoSi₂–HfB₂, причем отклонение от расчетного положения для последней менее выражено.

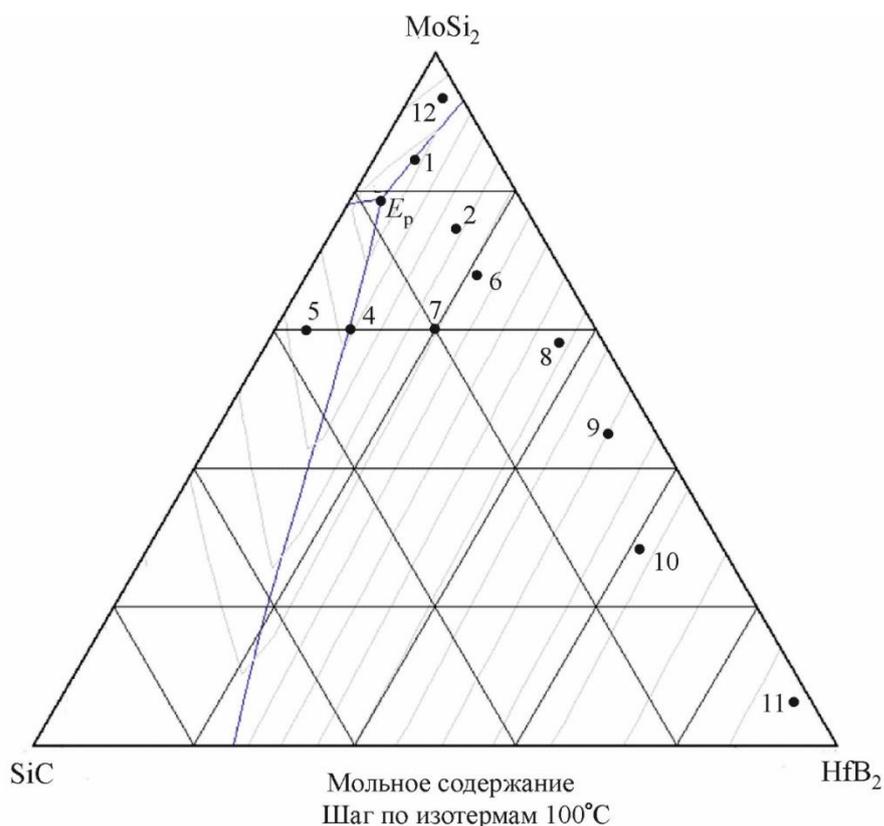


Рисунок 101 – Расчётная диаграмма SiC–MoSi₂–HfB₂ с отмеченными точками экспериментальных составов

Общей тенденцией для обеих исследованных систем является плохое уплотнение материалов, содержащих более 40 % об. SiC при спекании без применения активирующих приемов (в частности внешнего давления). На образцах, относящихся к тугоплавкой области системы ($T_{пл} \geq 2200$ °C) подвергнутых спеканию при температуре ~ 2000 °C отмечается образование плотной «корочки», обедненной карбидом кремния, и высокопористой сердцевины, обогащенной карбидом кремния. Указанный факт возможно связан с недостаточным смачиванием поверхности SiC и выходом относительно маловязкого эвтектического расплава на поверхность образцов.

Характерные структуры спектров, данные РФА и сравнение положения рефлексов обнаруженных фаз с эталонными, показали отсутствие взаимодействия между компонентами. Обнаружены только исходные фазы карбида кремния, дисилицида молибдена и соответствующих диборидов (рисунки 102 и 103).

Как и для ранее изученных систем модуль упругости меняется в соответствии с объемным содержанием высокомодульного компонента и коррелирует с относительной плотностью образцов.

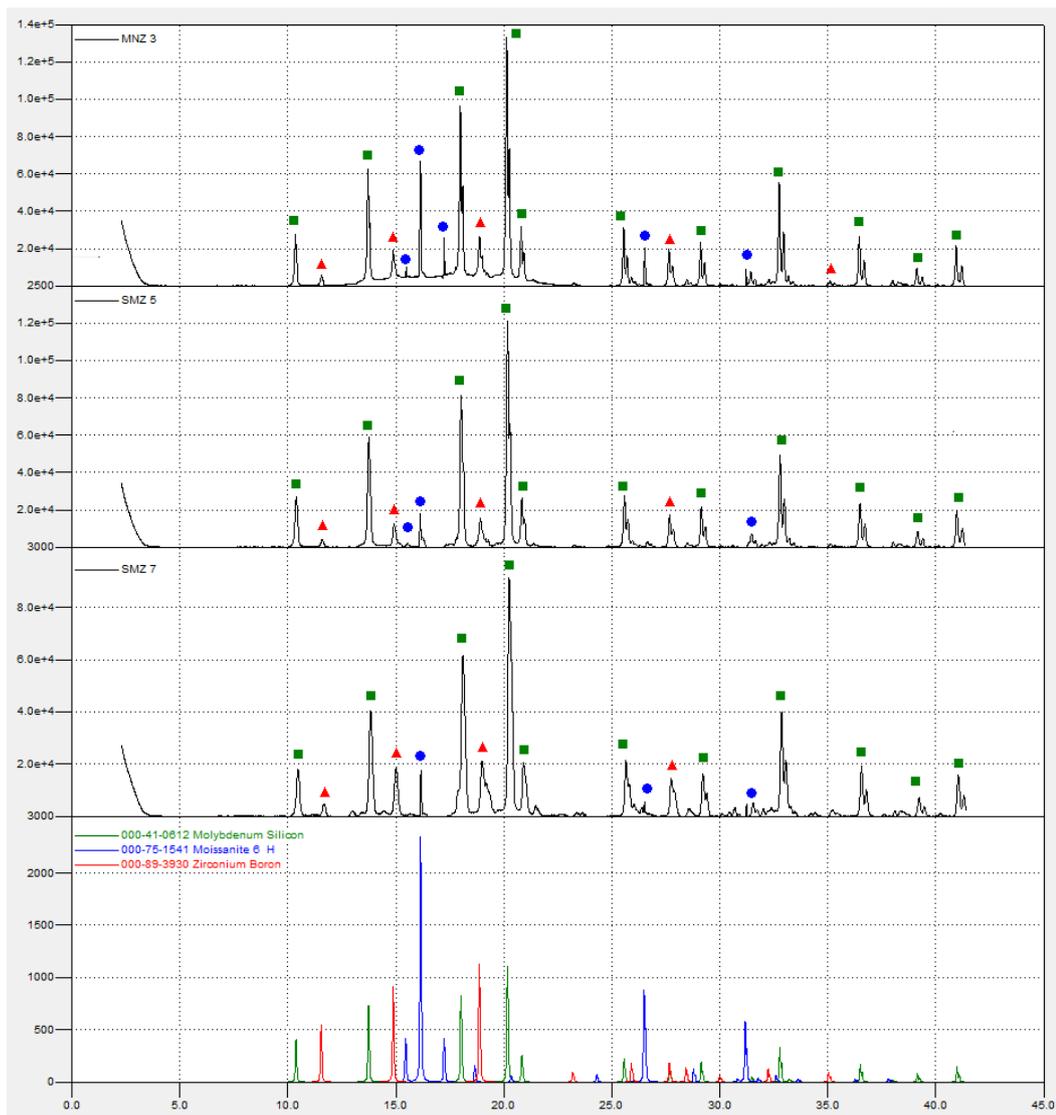


Рисунок 102 – Дифрактограммы образцов составов 3, 7 и 5 системы $\text{SiC-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$

Для проведения анализа структуры образцов подготавливали аншлифы. Металлографические исследования образцов проводили в отраженном потоке электронов и в фазовом контрасте электронном микроскопе *TESCAN VEGA 3 SBH*. Анализ структуры (рисунках 104–107) показывает, что в материалах фиксируются крупные кристаллы первично кристаллизующихся фаз, эвтектические колонии (двойные и тройные). Черные области – SiC и поры, серые – MoSi_2 , светло-серые или белые – ZrB_2 или HfB_2 . Во внеэвтектических областях кристаллизуются крупные первичные кристаллы индивидуальных компонентов, находящихся в избытке. Тип эвтектических структур – ламеллярный или пластинчатый. В областях, обогащенных крупными кристаллами первично кристаллизующихся фаз, внутри крупных призматических зерен встречаются мелкие вкрапления второго компонента.

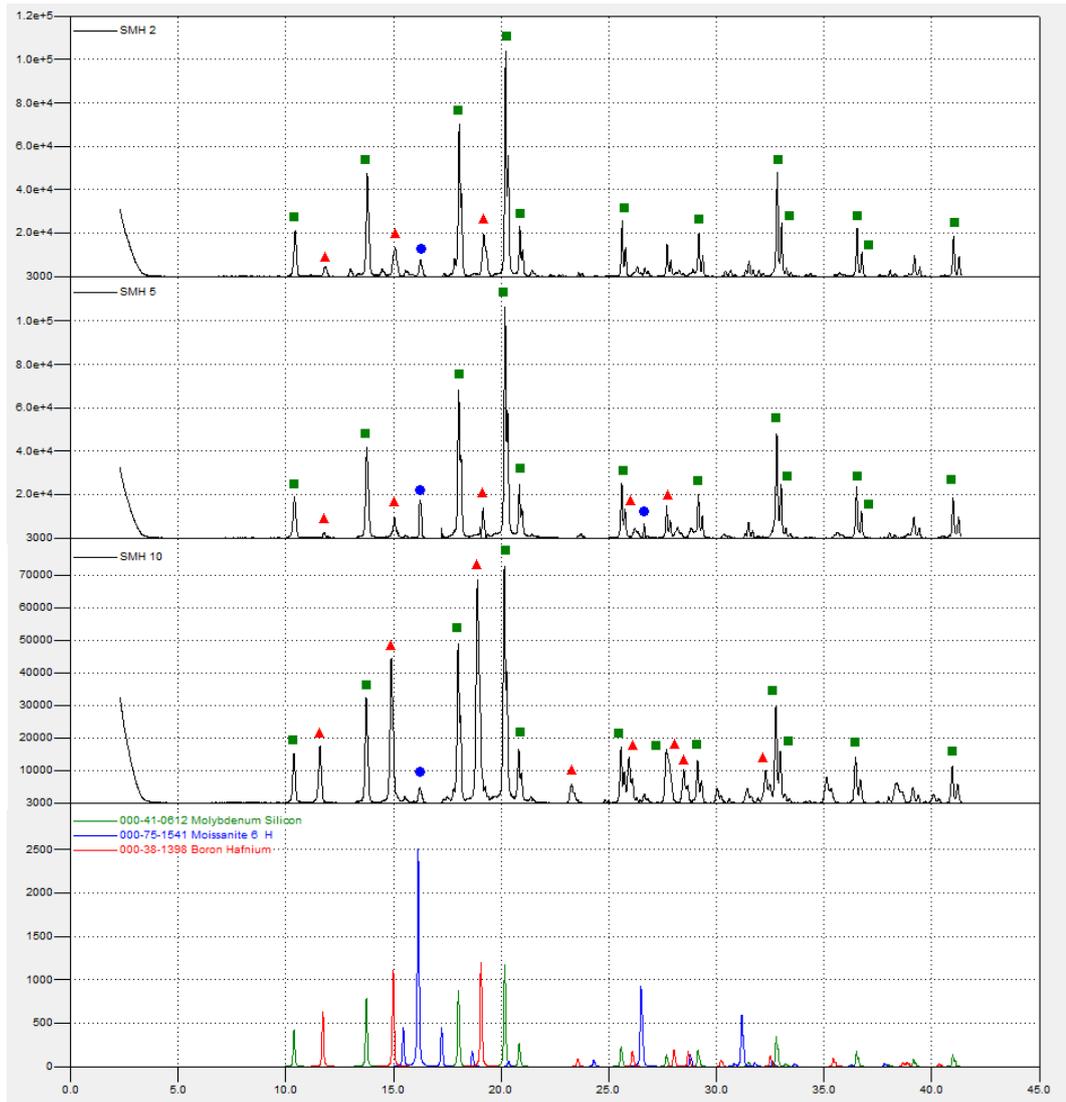


Рисунок 103 – Дифрактограммы образцов составов 2, 5 и 10 системы $\text{SiC}-\text{MoSi}_2-\text{HfB}_2$

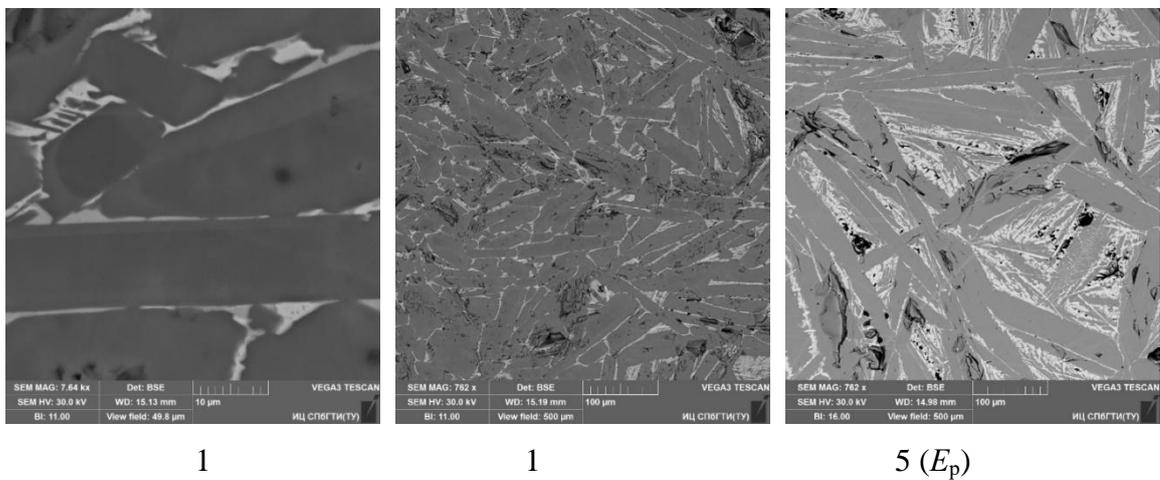


Рисунок 104 – Микроструктуры образцов системы $\text{SiC}-\text{MoSi}_2-\text{ZrB}_2$ составов 1 и 5 (E_p), (состав см. таблицу 22)

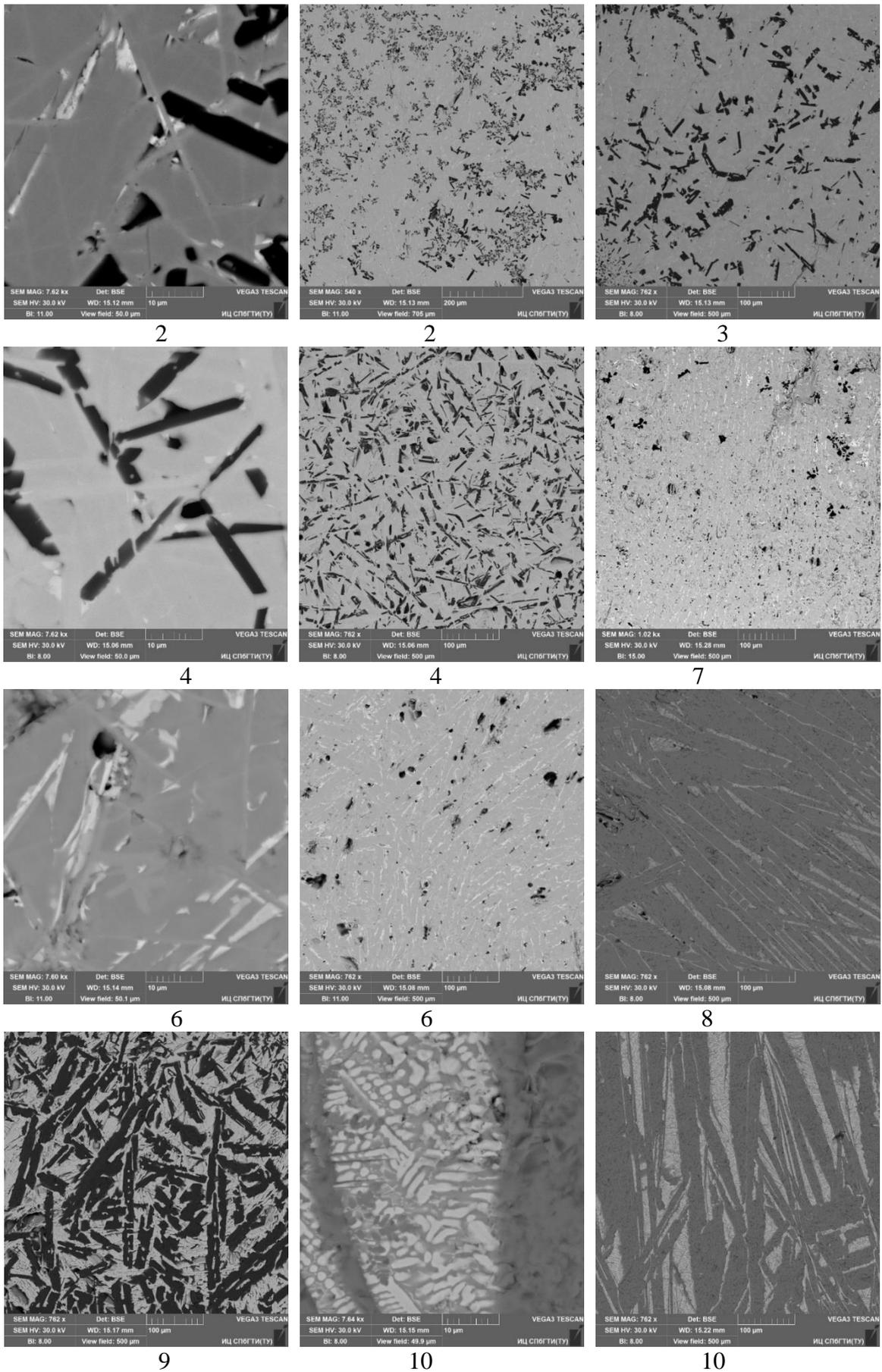


Рисунок 105 – Микроструктуры образцов системы $\text{SiC}-\text{MoSi}_2-\text{ZrB}_2$ составов 2–10, (состав см. таблицу 22)

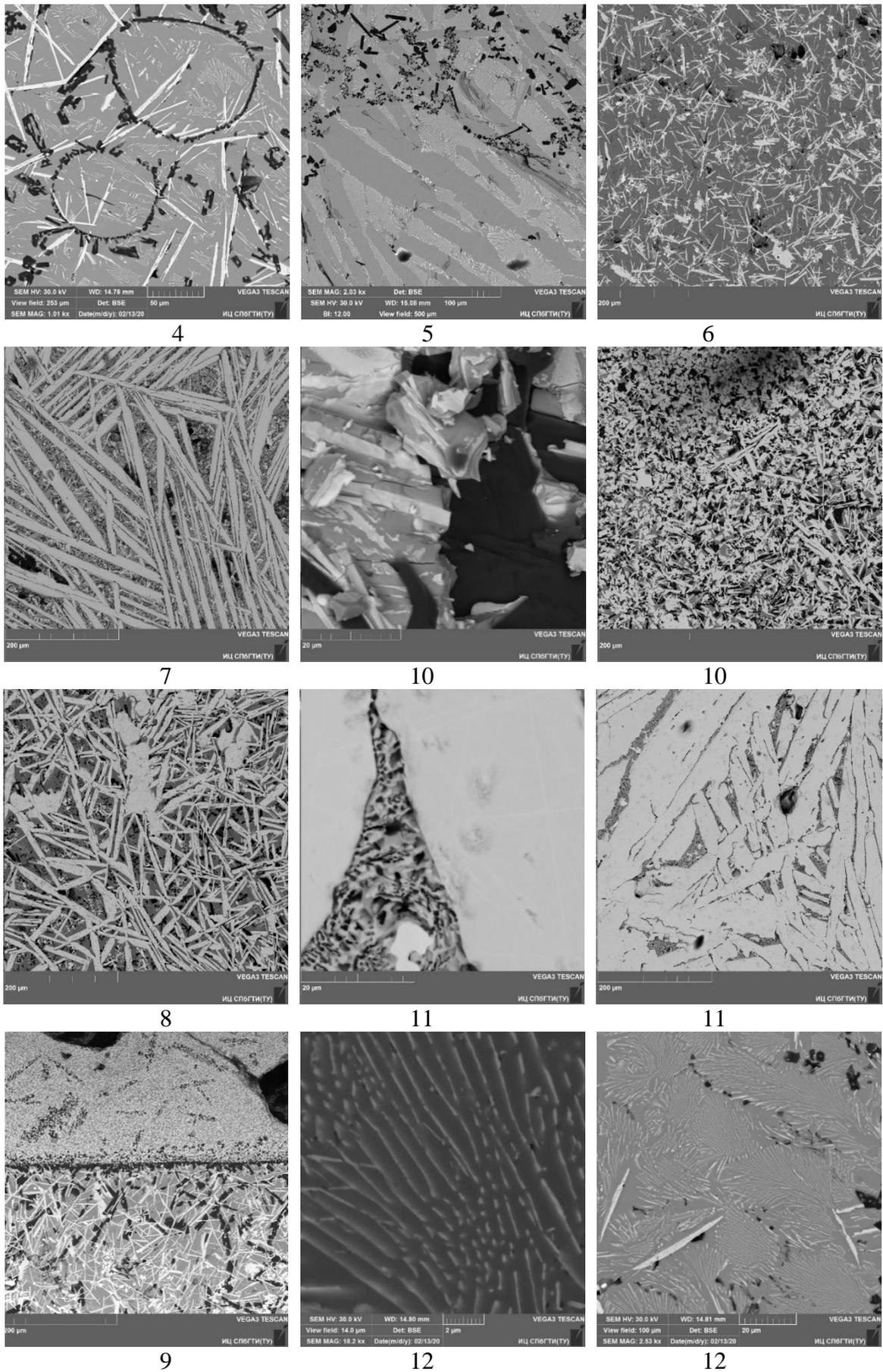


Рисунок 106 – Микроструктуры образцов системы $\text{SiC-MoSi}_2\text{-HfB}_2$ составов 4–12, (состав см. таблицу 23)

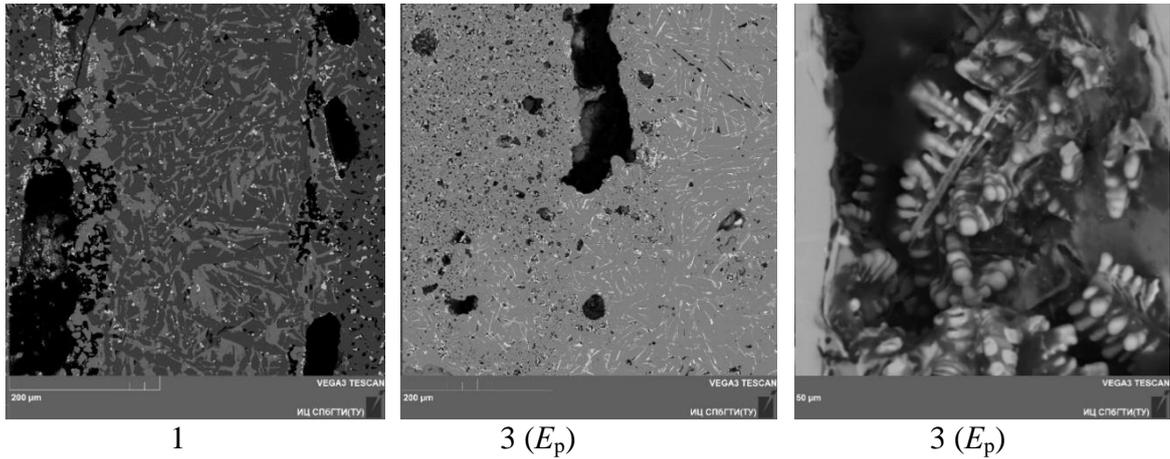


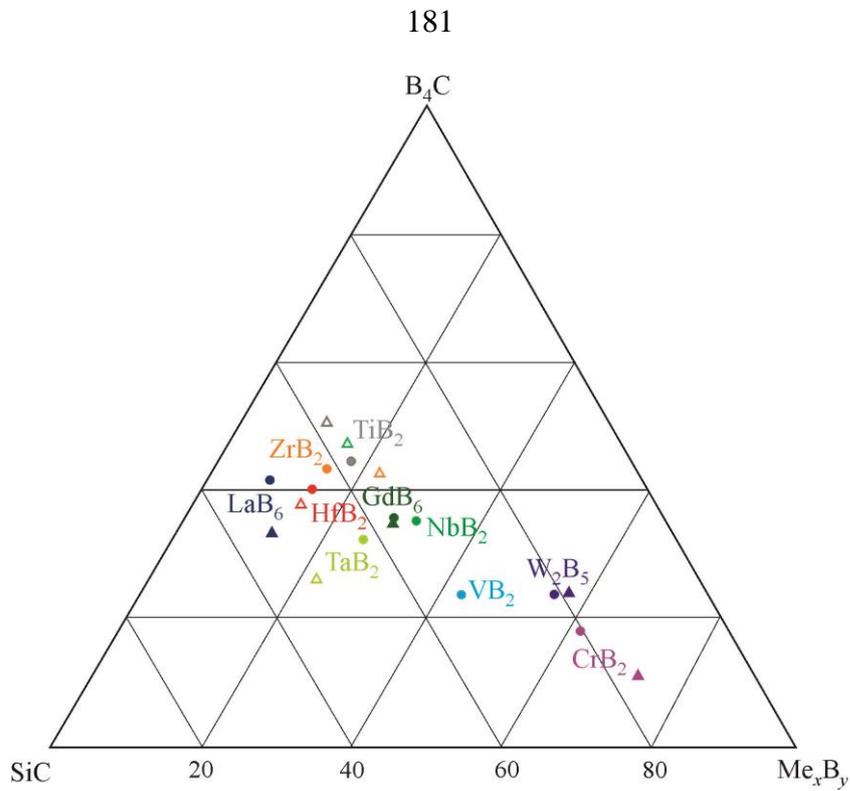
Рисунок 107 – Микроструктуры образцов системы $\text{SiC-MoSi}_2\text{-HfB}_2$ составов 1 и 3 (E_p), (состав см. таблицу 23)

Выводы по главе 4

Полученные данные позволили провести сравнение модельного расчета координат и температур эвтектик тройных систем $\text{SiC-B}_4\text{C-Me}_x\text{B}_y$, $\text{SiC-W}_2\text{B}_5\text{-Me}_x\text{B}_y$ и $\text{SiC-Mo(W)Si}_2\text{-Me}^d\text{B}_2$ с определенными экспериментально. Состав тройных эвтектик и температура их плавления демонстрирует известную закономерность, ранее установленную для квазибинарных систем: с уменьшением $T_{\text{пл}}$ компонентов, изученных в данных рядах систем $T_{\text{эвт}}$ также снижается (например, в таблице 24 приведены данные по системам $\text{SiC-Mo(W)Si}_2\text{-Me}^d\text{B}_2$), а состав тройной эвтектики сдвигается в сторону легкоплавкого компонента или наиболее низкотемпературной двойной эвтектики. На рисунках 108, 109 приведены схемы расположения расчетных и определенных опытным путем эвтектик в системах $\text{SiC-B}_4\text{C-Me}_x\text{B}_y$ и $\text{SiC-MoSi}_2\text{-Me}^d\text{B}_2$, причем для некоторых систем экспериментальные координаты эвтектики приведены по литературным данным [3, 342, 432, 433]. Сдвиг опытных значений координат эвтектик и превышение температуры плавления над расчетной величиной определяется как факторами локальных отклонений от стехиометрического отношения компонентов, так и отсутствием в модели смешения идеальных растворов учета реологического поведения разноплотных компонентов расплава.

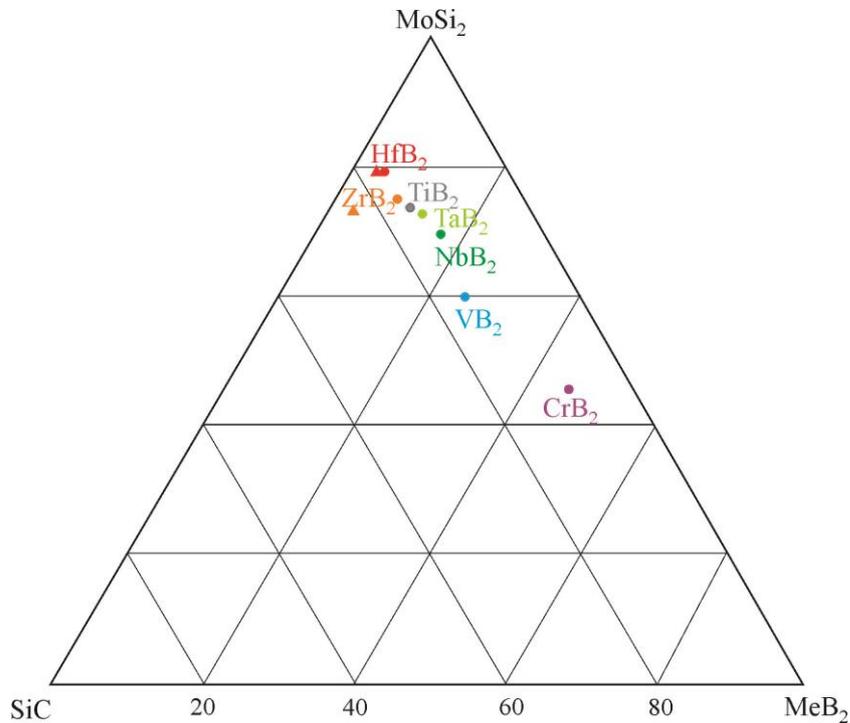
Таблица 24 – Температура плавления тройных эвтектик, $T_{\text{эвт}}$ °C, в системах $\text{SiC-Mo(W)Si}_2\text{-Me}^d\text{B}_2$

Me^dB_2	CrB_2	VB_2	NbB_2	TaB_2	TiB_2	ZrB_2	HfB_2
$\text{SiC-MoSi}_2\text{-Me}^d\text{B}_2$	1620	1700	1736	1760	1740	1780	1810
$\text{SiC-WSi}_2\text{-Me}^d\text{B}_2$	1665	1730	1853	1830	1910	1950	1970



● – расчетные значения; ▲ – экспериментальные данные, полученные автором;
 ▲ – экспериментальные данные из литературных источников

Рисунок 108 – Схема расположения расчетных и определенных опытным путем эвтектик в системах SiC–B₄C– Me_xB_y



● – расчетные значения; ▲ – экспериментальные данные, полученные автором;
 ▲ – экспериментальные данные из литературных источников

Рисунок 109 – Схема расположения расчетных и определенных опытным путем эвтектик в системах SiC–MoSi₂–Me^dB₂

Предварительное моделирование поверхностей ликвидуса и определение координат тройных эвтектик в 9 тройных системах проведено на основании модели смешения идеальных растворов с введением поправок на экспериментальные данные о строении двойных граничных систем. Экспресс-оценкой взаимодействия компонентов при плавлении установлено, что квазиройные системы $\text{SiC-B}_4\text{C-LaB}_6$, $\text{SiC-B}_4\text{C-GdB}_6$, $\text{SiC-B}_4\text{C-W}_2\text{B}_5$, $\text{SiC-B}_4\text{C-CrB}_2$, $\text{SiC-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$, $\text{SiC-MoSi}_2\text{-HfB}_2$, $\text{SiC-LaB}_6\text{-W}_2\text{B}_5$ описываются эвтектическими диаграммами состояния без существенного растворения компонентов друг в друге. В системах $\text{SiC-W}_2\text{B}_5\text{-ZrB}_2$, $\text{SiC-W}_2\text{B}_5\text{-HfB}_2$, которые также можно отнести к квазитройным эвтектическим, потенциально возможно образование ограниченных твердых растворов между соответствующим диборидом и пентаборидом дивольфрама (например в процессе длительной службы при температурах более $1500\text{ }^\circ\text{C}$), однако за время проведения технологических операций спекания или горячего прессования, а также после расплавления спеченных материалов в электрической дуге и последующей их кристаллизации, факт образования твердых растворов рентгеноструктурным и микрорентгеноспектральным анализом не установлен.

Полученные данные свидетельствуют о перспективах создания большой группы жаростойких электропроводных керамик для применения в широком диапазоне температур, а именно в пределах $T = 800\div 1800\text{ }^\circ\text{C}$, материалов с высокотемпературной термоэмиссией, износостойких и радиационностойких керамик конструкционного назначения. Это могут быть и объемные материалы и керамические покрытия.

Представленные результаты позволяют проектировать большой спектр керамических функциональных материалов обладающих высокотемпературными термоэмиссионными характеристиками, повышенным комплексом физико-механических и теплофизических свойств в том числе при температурах более $1500\text{ }^\circ\text{C}$, отличающихся высокой износостойкостью и окалинностойкостью за счет организации правильно подобранного не изменяющегося при контактном взаимодействии между зернами фазового состава.

5 Создание жаропрочных и жаростойких композиционных керамических материалов на основе системы SiC–MoSi₂ с добавками сложных оксидов

Материалы на основе дисилицидов Me'Si₂ (где Me' – Mo, W, Ta, Cr) являются наиболее перспективными для применения в качестве конструкционных вследствие высокой стойкости и прочности в условиях высоких температур в окислительной (воздушной) среде [9]. Композиционные материалы, включающие термодинамически совместимые с Me'Si₂ фазы (в первую очередь – SiC и Me_xO_y где Me – Al, Y, РЗМ), позволяют реализовать в материале комплекс свойств, недостижимый в мономатериалах. Использование сложных оксидов и их комбинаций, в том числе на основе оксидов редкоземельных элементов, для регулирования как технологических параметров получения материалов, так и их свойств с целью обеспечения требуемых характеристик для разных условий эксплуатации является актуальной и оригинальной задачей.

Однако в современной научной литературе содержится чрезвычайно мало сведений о строении данных систем и о взаимодействии компонентов, особенно это касается информации о перспективных системах «силицид–карбид кремния–сложный оксид». Поиск фундаментальных принципов, позволяющих проектировать материал, обладающий труднодостижимым сочетанием свойств: жаростойкости и жаропрочности, тугоплавкости, высоких физико-механических характеристик, электропроводности, низкой плотности, стойкости к различным излучениям, является научной задачей, решение которой обеспечит интенсификацию стратегически важных разработок новых жаростойких и жаропрочных материалов.

В настоящем исследовании была предпринята попытка подобрать оксидные добавки-модификаторы окислостойкости к керамике на основе дисилицида молибдена и композиционных материалов в системе карбид кремния – дисилицид молибдена. В соответствии с диаграммами состояния, алюминаты редкоземельных элементов и алюминат магния при нагревании характеризуются эвтектическим типом контактного взаимодействия, и в температурном интервале 1700–1940 °С образуют жидкую фазу, что позволяет при соответствующих режимах спекания получать высокоплотную керамику на основе тугоплавких силицидов и карбида кремния без применения дополнительных способов уплотнения – горячего или горячего изостатического прессования, как в присутствии жидкой фазы (эвтектических расплавов), так и при твердофазном спекании (при $T_{\text{спек}} \leq T_{\text{эвт}}$). Вторым важным технологическим преимуществом является повышение сопротивляемости материала окислению и замедление процессов ползучести за счет образования на границах зерен и поверхности материала алюминатных фаз и шпинели, обладающих низкими

коэффициентами диффузии (кислорода в частности), высокой прочностью химической связи, значениями КЛТР близкими к значениям КЛТР основных материалов.

Анализ информации о фазовых равновесиях между Al_2O_3 , Y_2O_3 , SiO_2 и R_2O_3 (где R – редкоземельный металл) свидетельствует о наличии большого массива квазитройных систем, в которых существуют стабильные бинарные соединения – сложные оксиды, относящиеся к различным структурным типам, включая гранат и шпинель.

5.1 Синтез сложных оксидных добавок $\text{Y}(\text{La}, \text{Nd}, \text{Gd})_2\text{O}_3(\text{MgO})-\text{Al}_2\text{O}_3$

5.1.1 Моделирование поверхности ликвидуса трёхкомпонентных систем

Результаты моделирования поверхности ликвидуса для систем $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ приведены в таблицах 25–31 и на рисунке 110.

В граничных двойных системах присутствуют соединения гранатового и шпинельного структурных типов с высокой температурой плавления (1880–2200 °С) с соотношением компонентов (образующих систему оксидов) 1:1 и/или 2:1. В системах с участием оксидов РЗЭ $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$) часть разрезов являются квазибинарными и относятся к эвтектическому типу. При высоком содержании оксидов РЗЭ наблюдается формирование сложных оксидов гранатовой и перовскитовой структуры (температуры плавления 1850–1930 °С), характеризующихся низкими значениями упругости паров в вакууме. Этот факт позволяет прогнозировать меньшие потери за счёт испарения в процессе спекания композита $\text{SiC}-\text{MeSi}_2$ -сложный оксид, а также более высокую стойкость материала в процессе эксплуатации при высоких температурах по сравнению с материалами типа $\text{SiC}-\text{MeSi}_2$ -оксид.

Отметим, что эвтектики образуются как между исходными (образующими систему) оксидами, так и между сложными тройными оксидными соединениями. Температуры плавления тройных эвтектик коррелируют с температурами плавления исходных оксидов в системах $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ (1550–1860 °С). Температура плавления оксидов снижается в ряду Y_2O_3 (2422 °С), Gd_2O_3 (2322 °С), La_2O_3 (2217 °С), Nd_2O_3 (2212 °С), Al_2O_3 (2050 °С). Аналогичную закономерность можно наблюдать, рассчитав условную величину «средней» температуры плавления тройных эвтектик для каждой из систем $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$: $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ (1747 °С), $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ (1746 °С), $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ (1712 °С).

В системах с участием относительно легкоплавкого (1728 °С) оксида кремния температура плавления тройных эвтектик закономерно снижается (1260–1725 °С). С усложнением состава соединений, образующих тройную эвтектику, температура плавления эвтектики уменьшается, за исключением систем с участием SiO₂, стабильность которого ниже стабильности сложных оксидов на его основе. Это также позволяет прогнозировать возможность повышения жаростойкости разрабатываемого материала.

Таблица 25 – Температуры и концентрации квазитройных эвтектик в системе La₂O₃–Y₂O₃–Al₂O₃ (условное обозначение –LYA)

Компоненты тройной эвтектики	Содержание, мол. %			Температура тройной эвтектики, °С
	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	
La ₂ O ₃ –Y ₂ O ₃ –Y ₄ Al ₂ O ₉	41,7	46,3	11,8	1862
LaAlO ₃ –La ₂ O ₃ –Y ₄ Al ₂ O ₉	7,8	65,6	26,4	1743
LaAlO ₃ –YAlO ₃ –Y ₄ Al ₂ O ₉	29,9	21,3	48,6	1725
LaAlO ₃ –YAlO ₃ –Y ₃ Al ₅ O ₁₂	27,7	20,3	51,8	1703
LaAlO ₃ –Al ₂ O ₃ –Y ₃ Al ₅ O ₁₂	5,7	23,2	70,9	1700

Таблица 26 – Температуры и концентрации квазитройных эвтектик в системе Gd₂O₃–Y₂O₃–Al₂O₃ (условное обозначение –GYA)

Компоненты тройной эвтектики	Содержание, мол. %			Температура тройной эвтектики, °С
	Y ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	
Gd ₂ O ₃ –Y ₂ O ₃ –GdAlO ₃	15,2	56,3	28,4	1856
Y ₂ O ₃ –Y ₄ Al ₂ O ₉ –GdAlO ₃	37,2	28,2	34,4	1770
YAlO ₃ –Y ₄ Al ₂ O ₉ –GdAlO ₃	28,4	22,7	48,8	1720
YAlO ₃ –Y ₃ Al ₅ O ₁₂ –GdAlO ₃	26,5	21,7	51,6	1699
Al ₂ O ₃ –Y ₃ Al ₅ O ₁₂ –GdAlO ₃	4,6	19,4	75,8	1685

Таблица 27 – Температуры и концентрации квазитройных эвтектик в системе Nd₂O₃–Y₂O₃–Al₂O₃ (условное обозначение –NYA)

Компоненты тройной эвтектики	Содержание, мол. %			Температура тройной эвтектики, °С
	Y ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	
Y ₂ O ₃ –NdAlO ₃ –Nd ₂ O ₃	20,5	62,0	17,3	1681
Y ₂ O ₃ –NdAlO ₃ –Y ₄ Al ₂ O ₉	40,3	26,2	33,4	1782
YAlO ₃ –NdAlO ₃ –Y ₄ Al ₂ O ₉	30,8	20,5	48,5	1729
YAlO ₃ –NdAlO ₃ –Y ₃ Al ₅ O ₁₂	28,5	19,5	51,9	1706
Al ₂ O ₃ –NdAlO ₃ –Y ₃ Al ₅ O ₁₂	3,5	22,7	73,7	1662

Таблица 28 – Температуры и концентрации квазитройных эвтектик в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ (условное обозначение – NGA)

Компоненты тройной эвтектики	Содержание, мол. %			Температура тройной эвтектики, °С
	Nd_2O_3	Gd_2O_3	Al_2O_3	
$\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3\text{--NdAlO}_3$	47,5	26,5	25,8	1754
$\text{GdAlO}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3\text{--NdAlO}_3$	19,8	43,8	36,3	1612
$\text{GdAlO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--NdAlO}_3$	17,2	14,9	67,7	1557

Таблица 29 – Температуры и концентрации квазитройных эвтектик в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ (условное обозначение – YSA)

Компоненты тройной эвтектики	Содержание, мол. %			Температура тройной эвтектики, °С
	Y_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	
$\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{SiO}_5\text{--Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$	64,9	31,3	3,7	1726
$\text{YAlO}_3\text{--Y}_2\text{SiO}_5\text{--Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$	50,8	25,9	23,2	1709
$\text{YAlO}_3\text{--Y}_2\text{SiO}_5\text{--Y}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$	48,1	31,6	20,2	1694
$\text{YAlO}_3\text{--Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{--Y}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$	44,5	19,5	35,9	1723
$\text{Al}_2\text{SiO}_5\text{--Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{--Y}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$	15,8	46,2	37,8	1700
$\text{Al}_2\text{SiO}_5\text{--Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{--Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	1,6	43	55,2	1653
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{--Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	6,1	31,7	62,0	1723
$\text{Y}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{--Al}_2\text{SiO}_5\text{--}(2\text{L--Y}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2)^*$	10,2	80,9	8,7	1368
$\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{SiO}_5\text{--}(2\text{L--Y}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2)^*$	1,1	95,8	2,9	1264

* ($2\text{L--Y}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$) – для последних равновесий ликвидующая фаза условно обозначена как «тройная эвтектика»; область ликвации введена в расчёт поверхности ликвидус в связи со спецификой алгоритма программы

Таблица 30 – Температуры и концентрации квазитройных эвтектик в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ (условное обозначение – GSA)

Компоненты тройной эвтектики	Содержание, мол. %			Температура тройной эвтектики, °С
	Gd_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	
$\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{SiO}_5\text{--GdAlO}_3$	61,0	23,9	15,0	1601
$\text{Gd}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{--Gd}_2\text{SiO}_5\text{--GdAlO}_3$	48,2	34,1	17,6	1625
$\text{Gd}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{--}(2\text{L--Gd--Si--GdAlO}_3)^*$	21,4	71,8	6,7	1320
$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}\text{--}(2\text{L--Gd--Si--GdAlO}_3)^*$	10,3	74,0	15,5	1363
$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}\text{--}(2\text{L--Gd--Si--SiO}_2)^*$	3,3	84,1	12,5	1484
$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}\text{--GdAlO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$	13,9	26,9	59,0	1578

* ($2\text{L--Gd--Si--GdAlO}_3$), (2L--Gd--Si--SiO_2) – для указанных равновесий ликвидующая фаза условно обозначена как «тройная эвтектика»; область ликвации введена в расчёт поверхности ликвидус в связи со спецификой алгоритма программы

Таблица 31 – Температуры и концентрации квазитройных эвтектик в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ (условное обозначение – NSA)

Компоненты тройной эвтектики	Содержание, мол. %			Температура тройной эвтектики, °C
	Nd_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	
$\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{SiO}_5\text{--NdAlO}_3$	61,9	23,1	14,8	1496
$\text{Nd}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{--Nd}_2\text{SiO}_5\text{--NdAlO}_3$	47,9	32,5	19,4	1638
$\text{Nd}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{--Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}\text{--NdAlO}_3$	25	28,7	46,1	1616
$\text{Nd}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{--Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}\text{--}(2\text{L--Nd--S})^*$	9,9	80	9,9	1378
$\text{SiO}_2\text{--Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}\text{--}(2\text{L--Nd--S})^*$	3,5	92,1	4,2	1385
$\text{NdAlO}_3\text{--Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}\text{--Al}_2\text{O}_3$	17,1	25	57,8	1599

* (2L–Nd–S) – для указанных равновесий ликвирующая фаза условно обозначена как «тройная эвтектика»; область ликвации введена в расчёт поверхности ликвидус в связи со спецификой алгоритма программы

Рисунок 110 отражает уровень минимальной (пунктирная линия) и максимальной (сплошная линия) температур тройной эвтектики в исследуемых системах. Заметный минимум на кривой минимальных значений $T_{\text{ЭВТ}}$ соответствует эвтектике $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{SiO}_5\text{--}(2\text{L--Y}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2)$ в системе YSA.

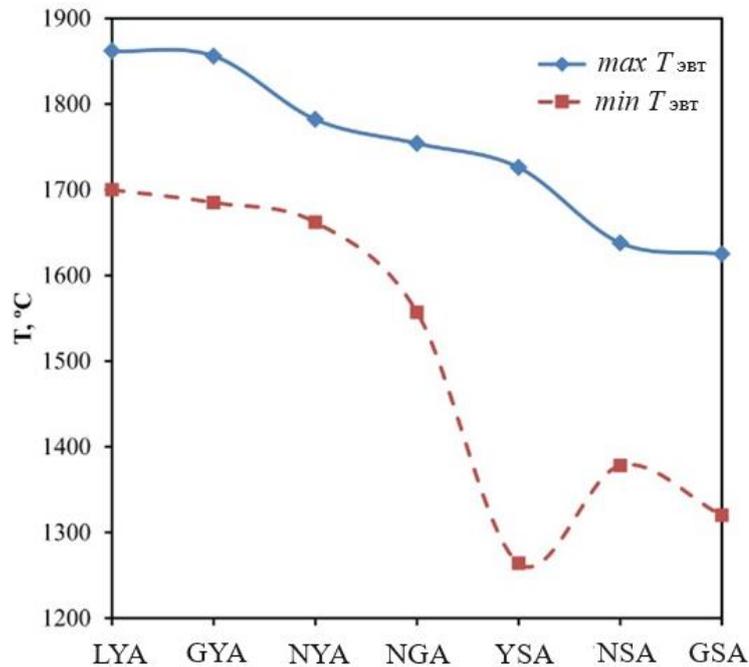


Рисунок 110 – Минимальные и максимальные значения температуры тройной эвтектики в исследуемых оксидных системах

Полученные расчетные данные позволяют подобрать составы оксидных добавок, характеризующиеся требуемой температурой появления жидкой фазы в интервале 1720–1850 °C, что позволит получать высокоплотную керамику в системе SiC--MoSi_2 .

5.1.2 Оценка термодинамической и термомеханической совместимости компонентов

На основе термодинамического расчёта с использованием программного комплекса *HSC Chemistry 5.1* проведена оценка термодинамической совместимости компонентов систем $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3(\text{Ln}_2\text{O}_3)$ и $\text{MoSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3(\text{Ln}_2\text{O}_3)$. Расчёт проводили с использованием базы данных, содержащей сведения об энтальпии, энтропии и изобарной теплоёмкости компонентов систем. Расчёт проводили в приближении идеального раствора для системы, находящейся в нейтральной среде. «Неидеальность» раствора учитывали, задавая коэффициенты активности компонента раствора в уравнении Гиббса. Результаты расчёта представлены в таблице 32.

Таблица 32 – Температурная зависимость количества MoSi_2 (SiC), вступившего во взаимодействие с оксидами

Взаимодействующий компонент	Потеря массы MoSi_2 , % при T			Потеря массы SiC , % при T		
	500 °C	1250 °C	1750 °C	500 °C	1250 °C	1750 °C
$\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0,6	12,2	37	–	–	–
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0,4	8,6	29,4	0	0,2	1,4
NdAlO_3	0,4	11,6	37,2	0	0,4	6
Gd_2O_3	–	–	–	0	0,4	1,8

Необходимо отметить, что термодинамический расчёт не учитывает кинетических факторов: согласно расчётам, взаимодействие дисилицида молибдена с оксидами алюминия, иттрия, неодима, гадолия с образованием Mo_5Si_3 и появлением сложных силикатов начинается при комнатной температуре и интенсифицируется при 500 °C; в реальных же условиях такое взаимодействие подавляется образованием оксидных плёнок на поверхности частиц MoSi_2 и заметная деградация материала начинается при температурах выше 1600 °C. Сравнение температурных зависимостей концентрации компонентов в системах на основе MoSi_2 и SiC (опять же, без учёта кинетических факторов) показывает, что MoSi_2 менее стоек к взаимодействию с исследуемыми оксидами. Заметное снижение концентрации SiC начинается лишь при температурах выше 1000 °C, когда интенсифицируется взаимодействие оксидных соединений с SiC с образованием таких соединений, как Al_4SiC_4 , Al_2SiO_5 и с выделением газообразных продуктов CO , Al_2O , SiO , NdO . В ряду $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ интенсифицируется взаимодействие с SiC и MoSi_2 , что хорошо заметно при температурах выше 1300 °C. Полученные данные о термодинамической совместимости компонентов при температуре до 2000 °C необходимо учитывать при планировании состава разрабатываемых материалов с учётом метода компактирования и температурного диапазона эксплуатации керамики.

Термомеханическая совместимость. В таблицах 33–35 приведены данные по коэффициентам линейного термического расширения большого массива силицидов тугоплавких металлов, простых и сложных оксидов.

Таблица 33 – КЛТР силицидов переходных металлов IV–VI групп [434]

Фаза	Коэффициент линейного термического расширения, 10^6 , град ⁻¹	Температурный интервал, °C
Ti ₅ Si ₃	11,0	170–1070
TiSi	10,4	370–1070
TiSi ₂	12,5	200–1200
Zr ₂ Si	~7	200–1000
Zr ₅ Si ₃	~7,2	200–1000
Zr ₃ Si ₂	~9	200–1000
Zr ₅ Si ₄	~10	200–1000
ZrSi	~8	200–1000
ZrSi ₂	~8,3	200–1000
V ₃ Si	14,1	820–1070
V ₅ Si ₃	11,1	770–1070
VSi ₂	14,65	770–1070
Nb ₅ Si ₃	7,3(a), 4,6(c)	20–650
NbSi ₂	11,7	370–1070
Ta ₅ Si ₃	5,5(a), 8,0(c)	20–1000
TaSi ₂	8,9(a), 8,8(c)	20–1000
TaSi ₂	10,7	320–1070
Cr ₃ Si	10,5	20–1070
Cr ₅ Si ₃	14,2	720–1070
CrSi	11,3	20–770
Mo ₃ Si	6,5	170–1070
Mo ₅ Si ₃	6,7	270–1070
MoSi ₂	8,25	20–1070
WSi ₂	7,90	420–1070

Диапазон КЛТР данных материалов показывает перспективность разработок как термостабильных материалы с близкими КЛТР составляющих фаз, так и материалы с высокой стойкостью к распространению трещин за счет реализации локальных напряженных зон в объеме материала, препятствующих распространению трещин, что возможно в случае достаточного расхождения КЛТР.

Таблица 34 – КЛТР простых оксидов [434]

Фаза	Коэффициент линейного термического расширения, 10^6 , град $^{-1}$	Температурный интервал, °C
MgO	13,8–14,2	20–1000
	17,4	20–2100
	12,6±0,5	1000–2000
Al ₂ O ₃	8,0–8,5	0–1000
	9,0–10,6	20–1800
	9,14	0–2000
	7,5±0,4	1000–1600
Sc ₂ O ₃	7,5–7,8	20–900
	7,7	20–1800
Y ₂ O ₃	7,2–8,8	20–1000
	9,3	0–1400
	8,8–11,7	1400
	9,3	1800
ZrO ₂	5,5–11,0	20–1200
	11,6	25–1500
	13,0	20–2327
La ₂ O ₃	11,61	800
	12,01	1000
CeO ₂	8,5–8,6	0–1000
	11,9–13,4	0–1200
Nd ₂ O ₃	11,35	800
	11,8	100–1000
Sm ₂ O ₃	9,9–10,8	100–1000
Eu ₂ O ₃	10,5	30–800
	10,3	0–1200
Gd ₂ O ₃	10,0	30–840
	10,5	25–1000
Er ₂ O ₃	7,9–8,2	20–1000
Yb ₂ O ₃	8,2–9,3	0–1000
Lu ₂ O ₃	7,8	20–1000

Таблица 35 – КЛТР сложных оксидов

Фаза	Коэффициент линейного термического расширения, 10^6 , град ⁻¹	Температурный интервал, °С	Литературный источник
MgAl ₂ O ₄	8,5–9,5	600–700	[435]
MgAl ₂ O ₄	5,4	20–1250	[436]
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (YAG)	8,0–8,9	20–1400	[437]
YAlO ₃	11,22(<i>a</i>), 4,55(<i>b</i>), 10,67(<i>c</i>)	25–930	[438]
EuAlO ₃	10,48(<i>a</i>), 5,97(<i>b</i>), 9,63(<i>c</i>)	25–930	[438]
GdAlO ₃	10,48(<i>a</i>), 4,60(<i>b</i>), 9,60(<i>c</i>)	25–930	[438]
ErAlO ₃	10,63(<i>a</i>), 4,80(<i>b</i>), 10,33(<i>c</i>)	25–930	[438]
YbAlO ₃	10,63(<i>a</i>), 4,80(<i>b</i>), 10,33(<i>c</i>)	25–930	[438]
LuAlO ₃	10,37(<i>a</i>), 5,48(<i>b</i>), 9,91(<i>c</i>)	25–930	[438]
LaAlO ₃	12,5	25–900	[439]
NdAlO ₃	~10	20–1500	[440]
GdAlO ₃	13,8(<i>a</i>), 5,04(<i>b</i>), 13,1(<i>c</i>)	25–1000	[441]
Gd ₃ Al ₅ O ₁₂	9,23(<i>a</i>)	25–1000	[441]
Gd ₄ Al ₂ O ₉	4,42(<i>a</i>), 8,30(<i>b</i>), 5,12(<i>c</i>)	25–1000	[441]
Yb ₃ Al ₅ O ₁₂	7,83	25–1000	[442]
Y ₂ SiO ₅	6,9	20–1000	[443]
α-Y ₂ Si ₂ O ₇	8,0	20–1200	[444]
β-Y ₂ Si ₂ O ₇	4,1	20–1400	[444]
δ-Y ₂ Si ₂ O ₇	8,1	20–1400	[444]
γ-Y ₂ Si ₂ O ₇	4,6	20–1000	[444]
γ-Y ₂ Si ₂ O ₇	4,6	20–1000	[443, 444]
γ-Y ₂ Si ₂ O ₇	3,9	20–1250	[436, 444]
La ₂ SiO ₅	3,5–4,9	0–900	[445]
La ₂ Si ₂ O ₇	2,3–6,0	0–900	[445]
β-Sc ₂ Si ₂ O ₇	5,4	20–1450	[444]
β-Yb ₂ Si ₂ O ₇	4,1	20–1450	[444]
β-Lu ₂ Si ₂ O ₇	3,92–5,17	200–1000	[444]

5.1.3 Синтез алюминатов редкоземельных элементов из оксидов

На предварительном этапе было решено синтезировать сложные оксиды в диапазоне температур 1500–1800 °С из оксидов, взятых в соответствующих соотношениях (таблица 36).

Таблица 36 – Составы сложных оксидов (% мол.)

Составы	Al ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
NdAlO ₃ (1:1)	50	50	–	–	–
Nd ₄ Al ₂ O ₉ (2:1)	34	66	–	–	–
GdAlO ₃ (1:1)	50	–	50	–	–
Gd ₄ Al ₂ O ₉ (2:1)	33	–	67	–	–
Gd ₃ Al ₅ O ₁₂ (3:5)	67	–	32	–	–
LaAlO ₃ (1:1)	50	–	–	50	–
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (3:5)	44	–	–	–	56

Компоненты порошковых шихт перемешивались в барабанном смесителе в среде изопропилового спирта корундовыми шарами. Далее шихты высушивались и подвергались дифференциальному термическому анализу с целью определения температур начала взаимодействия между компонентами и температур плавления композиций.

Дифференциальный термический анализ образцов в интервале 25–1400 °С проводился в воздушной атмосфере при помощи дериватографа *Q-1500D* фирмы *MOM*. Нагревание образцов, помещенных в платиновый контейнер, происходило со скоростью 15 град./мин. Результаты ДТА (рисунки 111–113) показывают, что взаимодействие исходных продуктов начинается при температуре 1300±50 °С. Серия эндоэффектов в интервале 350–800 °С связана с удалением химически связанной воды, а в ряде случаев – декарбонизации карбонатов, образующихся при хранении и измельчении препаратов. Данный факт необходимо учитывать в технологии данных композиционных материалов, проводя предварительный обжиг оксидов РЗЭ при температуре от 500 до 800 °С.

Для анализа композиций при температурах до 1800 °С применялся высокотемпературный анализатор ВТА-908. Скорость нагрева составляла 40 град./мин, образцы после термообработки на низкотемпературном дериватографе были помещены в молибденовый контейнер в атмосферу гелия. Эндотермические превращения при температурах 1300–1700 °С (рисунки 111–113) свидетельствуют об образовании жидкой фазы, однако из-за наложения процессов взаимодействия компонентов шихты и плавления точно указать температуру процесса затруднительно. При 1700–1800 °С на дифференциальных кривой охлаждения зафиксированы пик кристаллизации. При температурах 1300–1350 °С отмечаются превращения в твердой фазе, возможно связанные с синтезом алюминатных фаз.

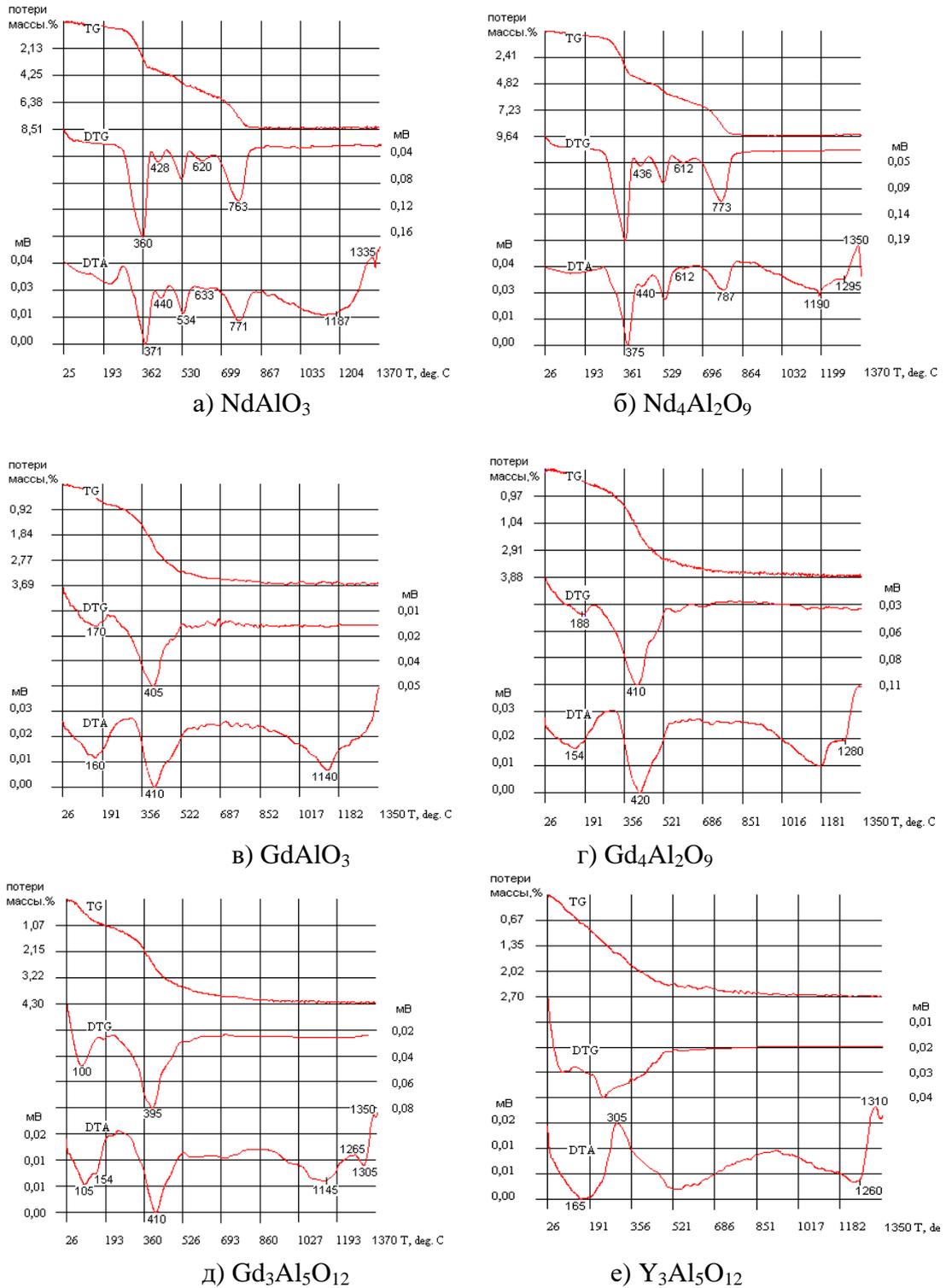
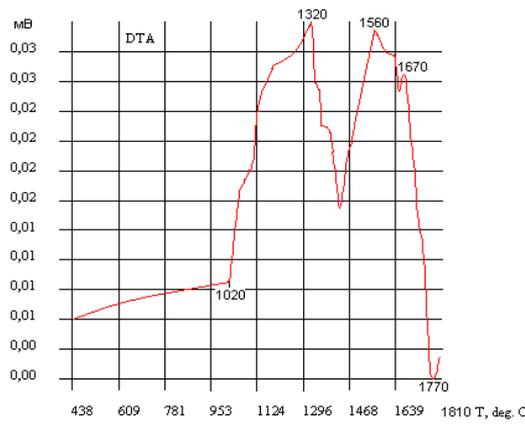


Рисунок 111 – Результаты ДТА синтеза алюминатов редкоземельных элементов в интервале температур 25–1400 °С

Структура закристаллизованных образцов была изучена на растровом электронном микроскопе и энергодисперсионным анализом был определен химический состав фаз. На рисунке 114 и таблице 37 представлен результат для образца $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

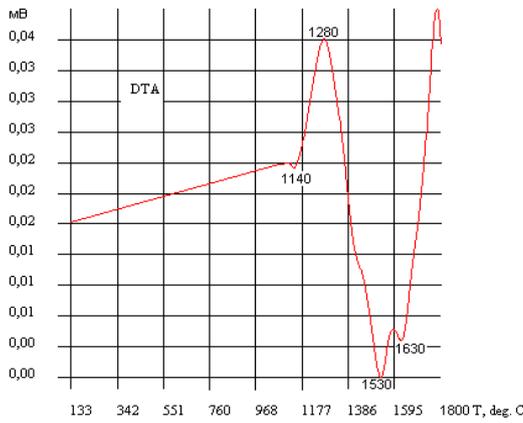


нагрев

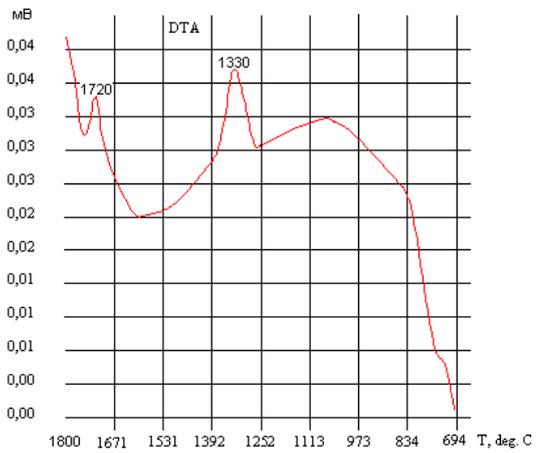


охлаждение

а) NdAlO₃

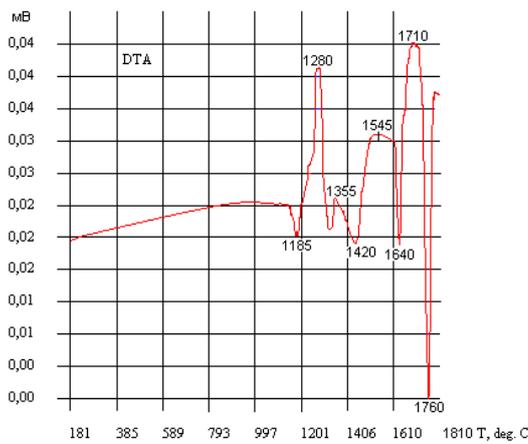


нагрев

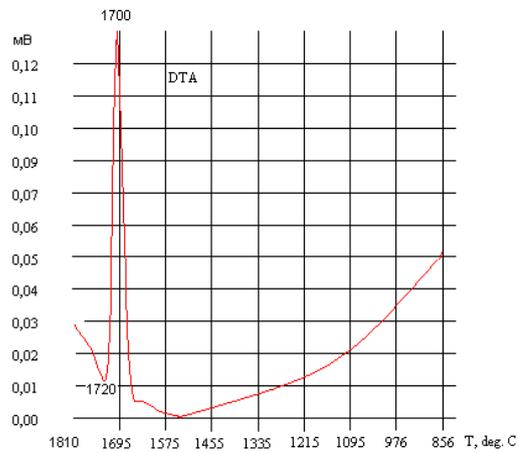


охлаждение

б) Nd₄Al₂O₉



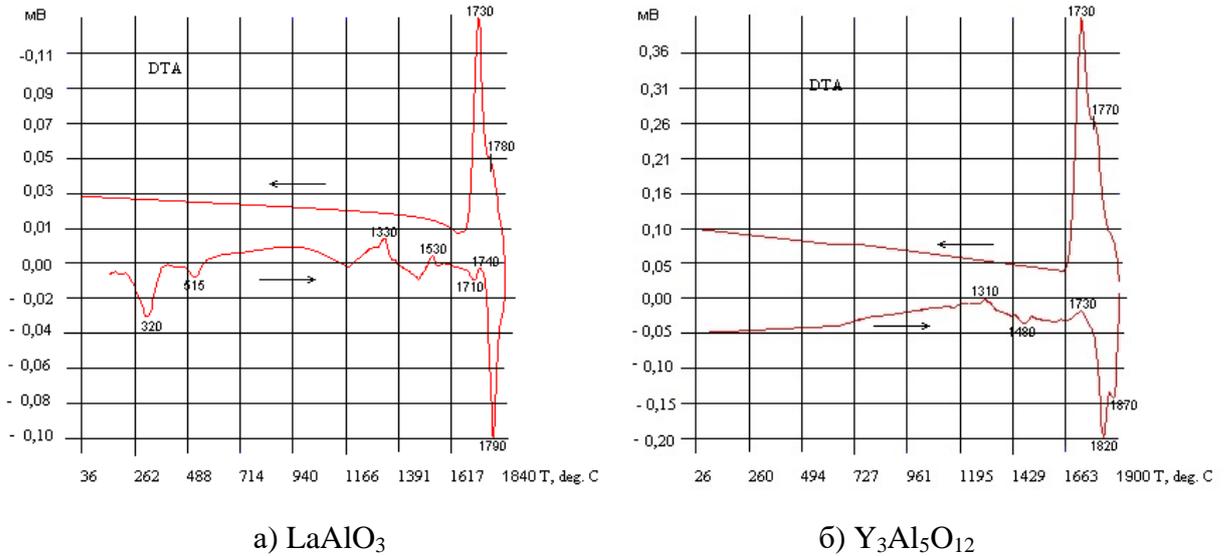
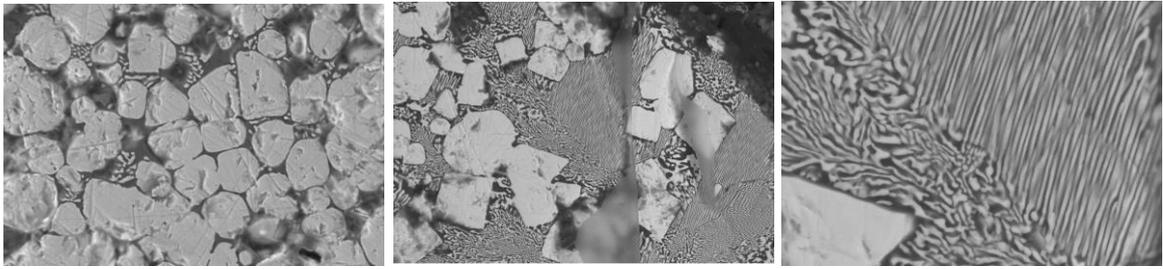
нагрев



охлаждение

в) Gd₃Al₅O₁₂

Рисунок 112 – Результаты ДТА синтеза алюминатов редкоземельных элементов при температурах до 1800 °С

Рисунок 113 – Результаты ДТА синтеза LaAlO_3 и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при температурах до 1800 °СРисунок 114 – Микроструктура образца системы $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при разном увеличенииТаблица 37 – Результаты определения химического состава образца $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ после ДТА

Фаза на рисунке 114	%	Al_2O_3	Gd_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Gd}_2\text{O}_3$
Темно-серые зерна	мас.	32,34	67,66	
	мол.	62,95	37,05	5 : 3
Светло-серые зерна	мас.	32,72	67,28	
	мол.	63,35	36,65	5 : 3
Первичные кристаллы (белые призмы)	мас.	22,05	77,95	
	мол.	50,13	49,87	1 : 1
Эвтектические колонии, точка 1	мас.	58,81	41,19	
	мол.	83,54	16,46	5 : 1
Эвтектические колонии, точка 2	мас.	47,16	52,84	
	мол.	76,03	23,97	3 : 1

Для уточнения фазового состава продуктов взаимодействия оксидов при температурах выше 1500 °С порошки подвергалась брикетированию в металлических пресс-формах на гидравлическом прессе, при давлении 50–100 МПа. Отработку температурного режима синтеза для соответствующих соединений проводили в вакуумной электрической печи сопротивления типа СШВЭ-1,25/20И2 в вакууме с выдержкой при конечных условиях

1 час. Продукты синтеза исследовали при помощи РФА. Результаты исследований представлены в таблице 38.

Таблица 38 – Фазовый состав продуктов термообработки оксидных смесей

Планируемое соединение	Температура синтеза, °С	Состав продуктов по данным РФА
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	1500	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ , Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , YAlO ₃
	1600	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ , Al ₂ O ₃ и YAlO ₃
	1650	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ , следы Al ₂ O ₃ и YAlO ₃
	1700	Y ₃ Al ₅ O ₁₂
	1750	Y ₃ Al ₅ O ₁₂
Gd ₃ Al ₅ O ₁₂	1500	Al ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃ , GdAlO ₃
	1600	GdAlO ₃ , Gd ₃ Al ₅ O ₁₂ , Al ₂ O ₃
	1650	GdAlO ₃ , Gd ₃ Al ₅ O ₁₂ , следы Al ₂ O ₃
	1700	GdAlO ₃ , Gd ₃ Al ₅ O ₁₂ , следы Gd ₄ Al ₂ O ₉
	1750	GdAlO ₃ , Gd ₄ Al ₂ O ₉ , следы Gd ₃ Al ₅ O ₁₂
	1800	GdAlO ₃ , Gd ₄ Al ₂ O ₉ ,
GdAlO ₃	1600	GdAlO ₃ , следы Al ₂ O ₃
	1700	GdAlO ₃
	1750	GdAlO ₃
Gd ₄ Al ₂ O ₉	1600	Gd ₄ Al ₂ O ₉ , GdAlO ₃
	1700	Gd ₄ Al ₂ O ₉ , следы GdAlO ₃
	1750	Gd ₄ Al ₂ O ₉
LaAlO ₃	1500	LaAlO ₃ , Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃
	1600	LaAlO ₃ , следы Al ₂ O ₃ и Y ₂ O ₃
	1700	LaAlO ₃
	1800	LaAlO ₃
NdAlO ₃	1600	NdAlO ₃ , следы Al ₂ O ₃ и Y ₂ O ₃
	1700	NdAlO ₃
	1750	NdAlO ₃
Nd ₄ Al ₂ O ₉	1600	Nd ₄ Al ₂ O ₉ , NdAlO ₃
	1700	Nd ₄ Al ₂ O ₉
	1750	Nd ₄ Al ₂ O ₉

Как видно из представленных данных, оптимальной температурой синтеза для всех исследованных оксидов в состоянии исходной дисперсности является 1700 °С, при данной температуре в материале рентгенографически не фиксируется иных фаз, кроме заданных для синтеза. При меньших температурах синтеза для большинства смесей присутствуют следы

исходных компонентов или полупродукты реакции. Повышение температуры синтеза на 100 °С для гадолиниевого граната приводит к заметному его разложению и образованию в материале алюмината гадолиния состава 2 : 1. Следует отметить, что и при меньших температурах синтеза получить продукт свободный от алюмината гадолиния состава 1 : 1 не удалось.

Синтез фаз, проведенный по технологическим режимам, близких к реальным условиям спекания керамических материалов, в частности, продолжительная высокотемпературная экспозиция и длительное охлаждение, в отличие от быстрого изменения температурного поля (заковки) в условиях ДТА, могут привести к частичному разложению высокотемпературных фаз. Например, для образца $Gd_3Al_5O_{12}$ после медленного охлаждения зафиксированы фазы $GdAlO_3$ и $Gd_4Al_2O_9$ (рисунок 115). Планируемая фаза не обнаружена.

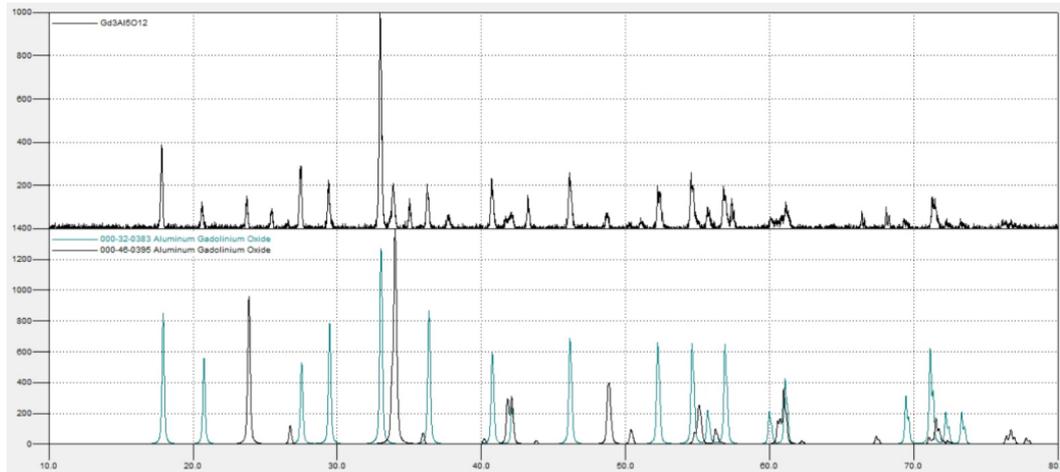


Рисунок 115 – Рентгенофазовый анализ образца $Gd_3Al_5O_{12}$

5.1.4 Синтез двойных оксидных эвтектик редкоземельных элементов

На основе расчета температур эвтектик (раздел 4.1.1) двойных оксидных систем редкоземельных элементов, для синтеза добавок были выбраны системы La_2O_3 – Y_2O_3 – Al_2O_3 , Gd_2O_3 – Y_2O_3 – Al_2O_3 , Nd_2O_3 – Y_2O_3 – Al_2O_3 , Nd_2O_3 – Gd_2O_3 – Al_2O_3 . Составы добавок, синтезированные на основе этих систем, представлены в таблицах 39–42. Составы и температуры эвтектик приведены в таблицах 25–28.

Компоненты порошковых шихт перемешивались в барабанном смесителе в среде изопропилового спирта корундовыми шарами. Далее шихты высушивались и подвергались дифференциально термическому анализу (высокотемпературный анализатор ВТА-908. Скорость нагрева составляла 40 град./мин) с целью определения температур начала

взаимодействия между компонентами и температур плавления композиций. Дифференциальные термические кривые нагревания смесей в инертной атмосфере (гелий) приведены на рисунках 116–120.

Таблица 39 – Составы двойных оксидных эвтектик в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$

Обозначение состава	Содержание, мол. %		
	La_2O_3	Y_2O_3	Al_2O_3
LYA1	46,3	41,7	11,8
LYA2	65,6	7,8	26,4
LYA3	21,3	29,9	48,6
LYA4	20,3	27,7	51,8
LYA5	23,2	5,7	70,9

Таблица 40 – Составы двойных оксидных эвтектик в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$

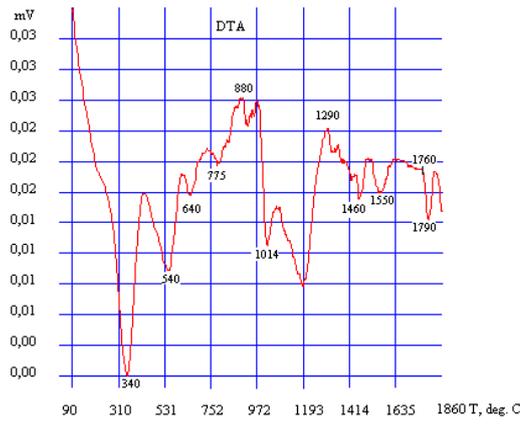
Обозначение состава	Содержание, мол. %		
	Gd_2O_3	Y_2O_3	Al_2O_3
GYA1	56,3	15,2	28,4
GYA2	28,2	37,2	34,4
GYA3	22,7	28,4	48,8
GYA4	21,7	26,5	51,6
GYA5	19,4	4,6	75,8

Таблица 41 – Температуры и концентрации квазитройных эвтектик в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ (условное обозначение –NYA)

Компоненты тройной эвтектики	Содержание, мол. %		
	Y_2O_3	Nd_2O_3	Al_2O_3
NYA1	20,5	62,0	17,3
NYA2	40,3	26,2	33,4
NYA3	30,8	20,5	48,5
NYA4	28,5	19,5	51,9
NYA5	3,5	22,7	73,7

Таблица 42 – Составы двойных оксидных эвтектик в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ (условное обозначение –NGA)

Обозначение состава	Содержание, мол. %		
	Nd_2O_3	Gd_2O_3	Al_2O_3
NGA1	47,5	26,5	25,8
NGA2	19,8	43,8	36,3
NGA3	17,2	14,9	67,7

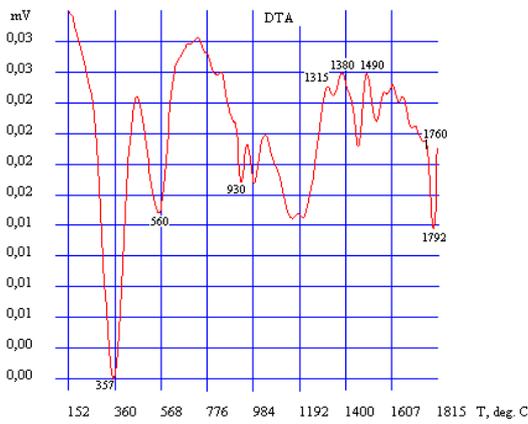


нагрев

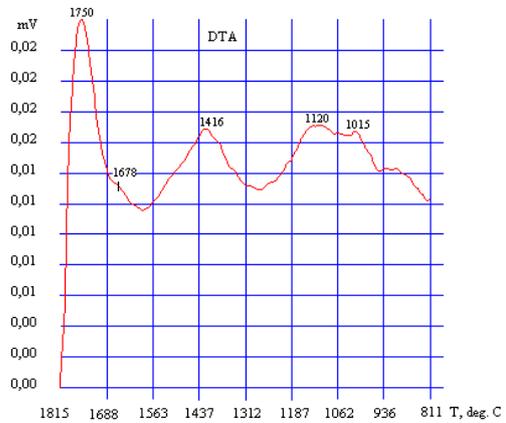


охлаждение

а) LYA1

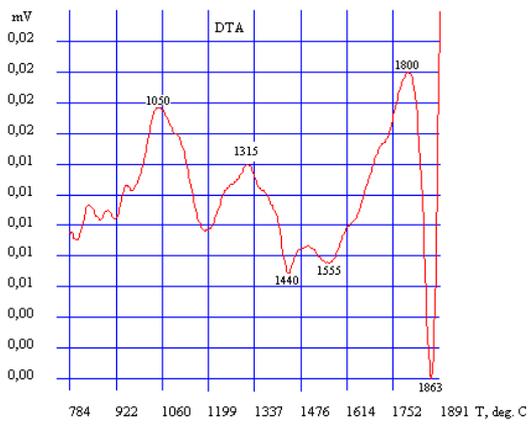


нагрев

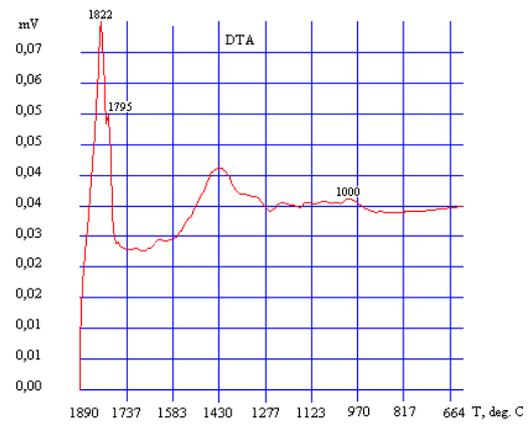


охлаждение

б) LYA2



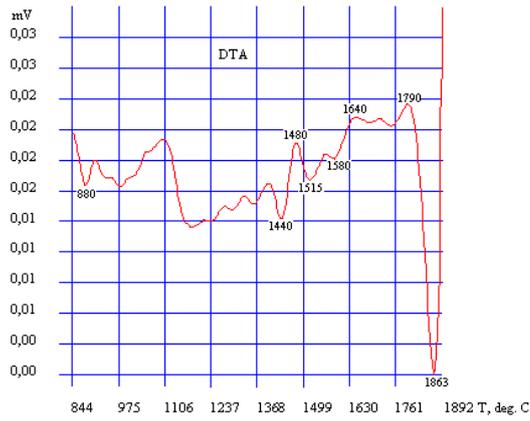
нагрев



охлаждение

в) LYA3

Рисунок 116 – Результаты ДТА составов LYA1–LYA3 при температурах до 1850 °С

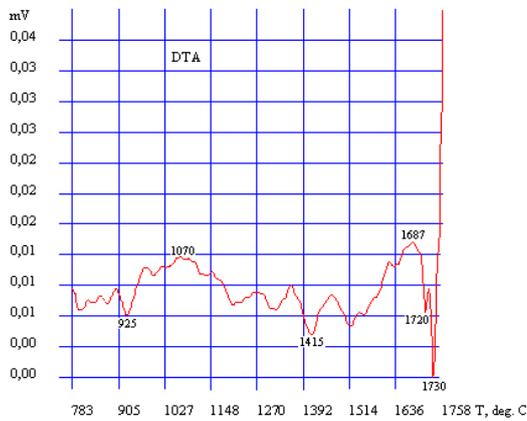


нагрев

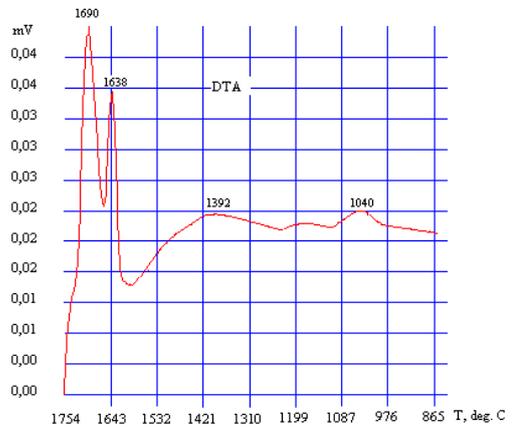


охлаждение

а) LYA4

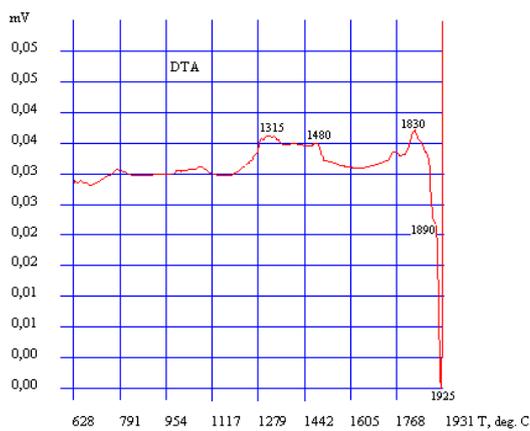


нагрев

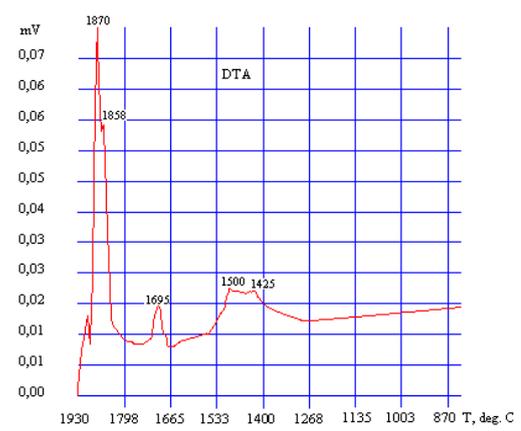


охлаждение

б) LYA5



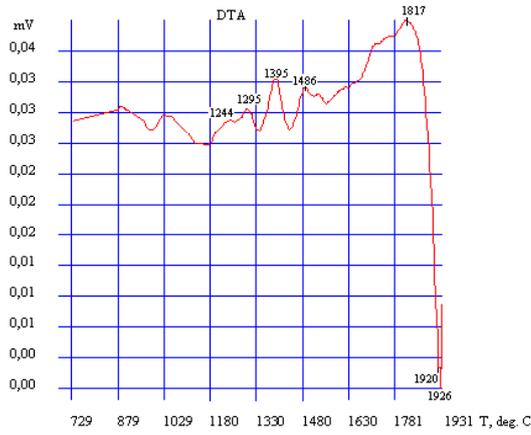
нагрев



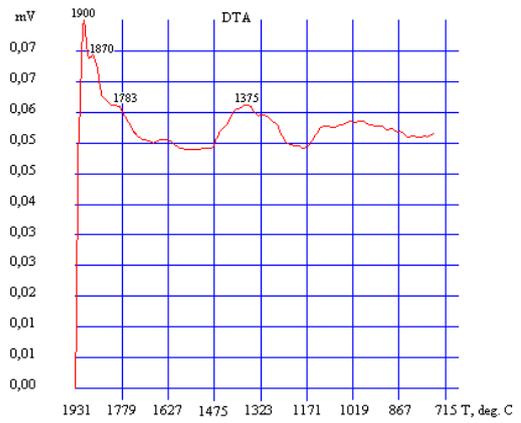
охлаждение

в) GYA1

Рисунок 117 – Результаты ДТА составов LYA4, LYA5, GYA1 при температурах до 1850 °C

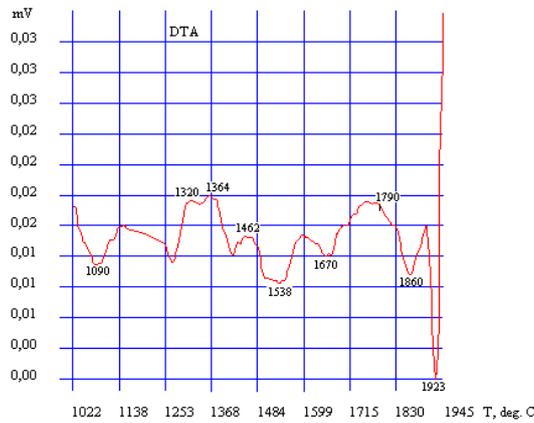


нагрев

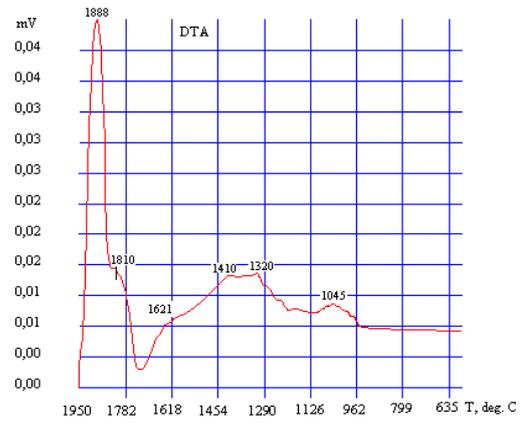


охлаждение

а) GYA2



нагрев

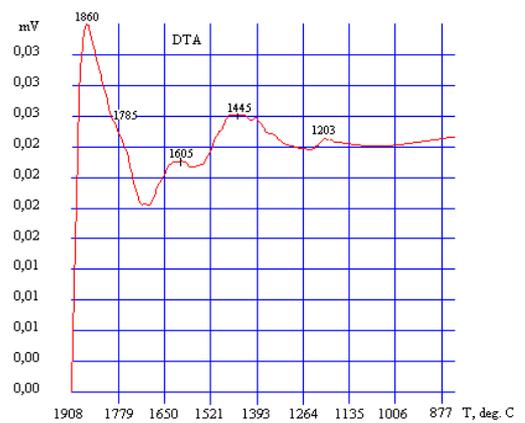


охлаждение

б) GYA3



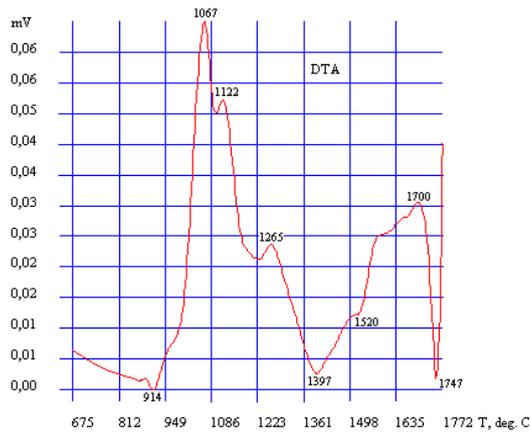
нагрев



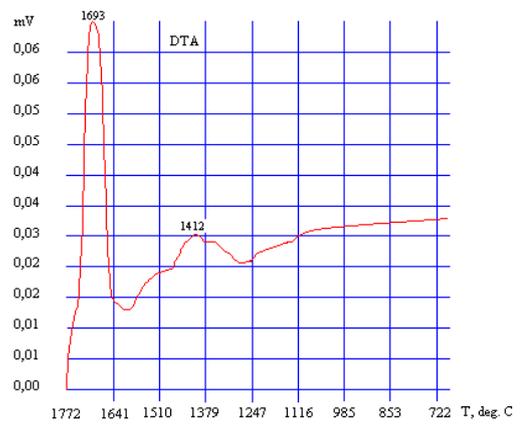
охлаждение

в) GYA4

Рисунок 118 – Результаты ДТА составов GYA2–GYA4 при температурах до 1850 °С

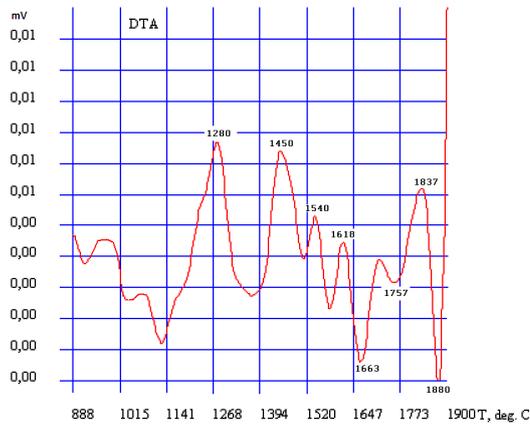


нагрев

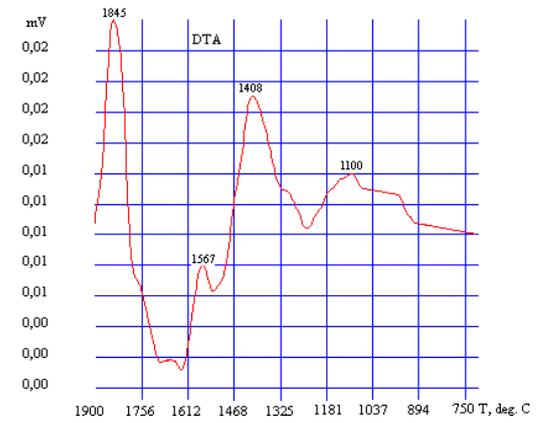


охлаждение

а) GYA5

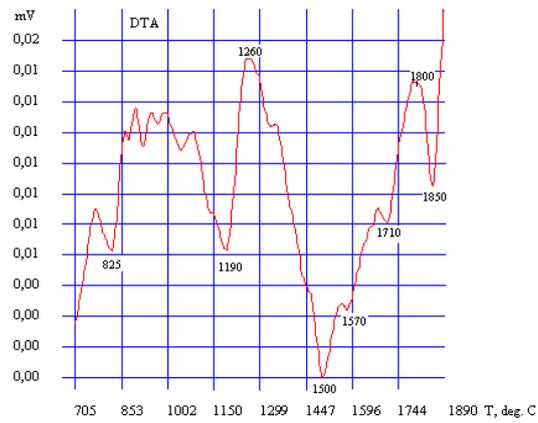


нагрев

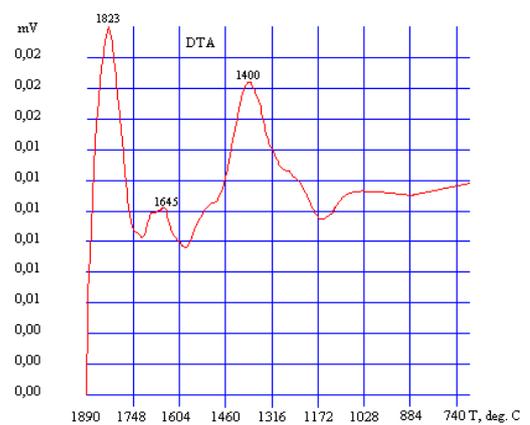


охлаждение

б) NYA1



нагрев



охлаждение

в) NYA2

Рисунок 119 – Результаты ДТА составов GYA5, NYA1, NYA2 при температурах до 1850 °С

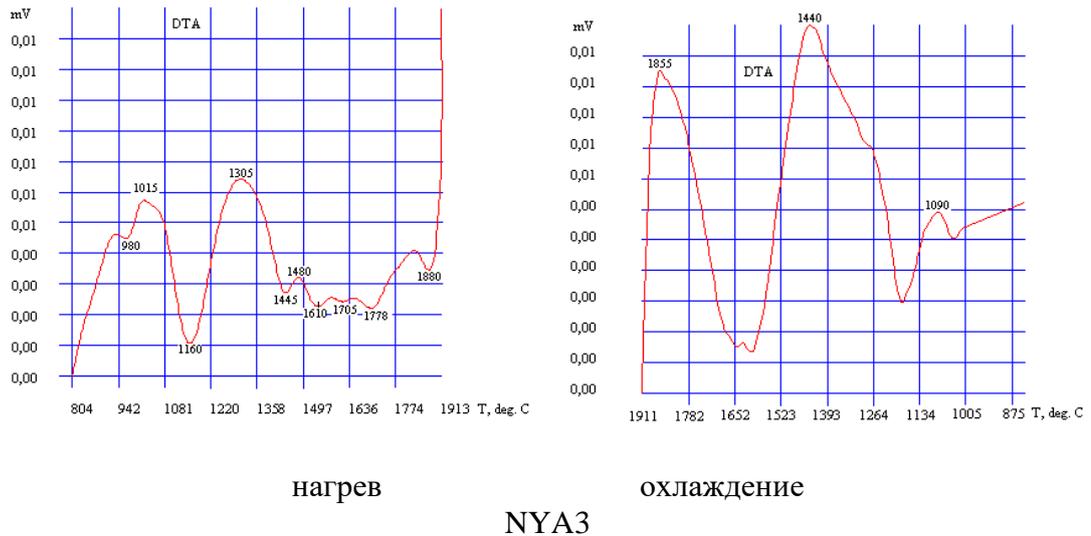


Рисунок 120 – Результаты ДТА состава NYA3 при температурах до 1850 °С

Также был опробован синтез сложных оксидных добавок в условиях, приближенных к планируемым условиям получения *in situ* композиционных керамик в системе SiC–MoSi₂. Порошки оксидов предварительно брикетировали на гидравлическом прессе и спекали при 1700–1800 °С в вакуумной электрической печи сопротивления типа СШВЭ-1,25/20И2 в вакууме с выдержкой при конечных условиях 1 час. Продукты синтеза исследовали при помощи РФА. Результаты исследований для некоторых составов представлены на рисунках 121–123.

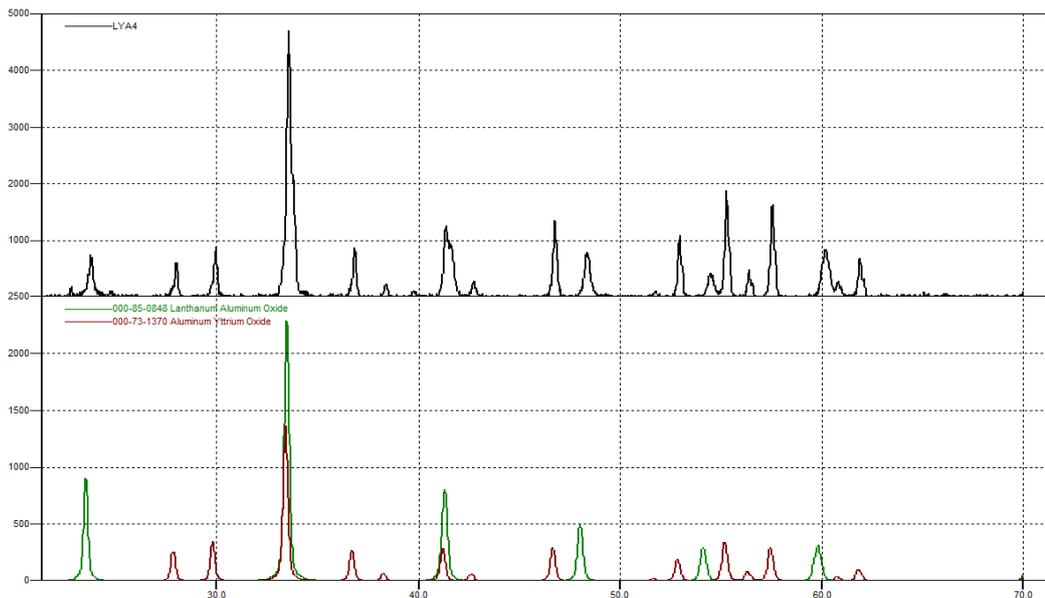
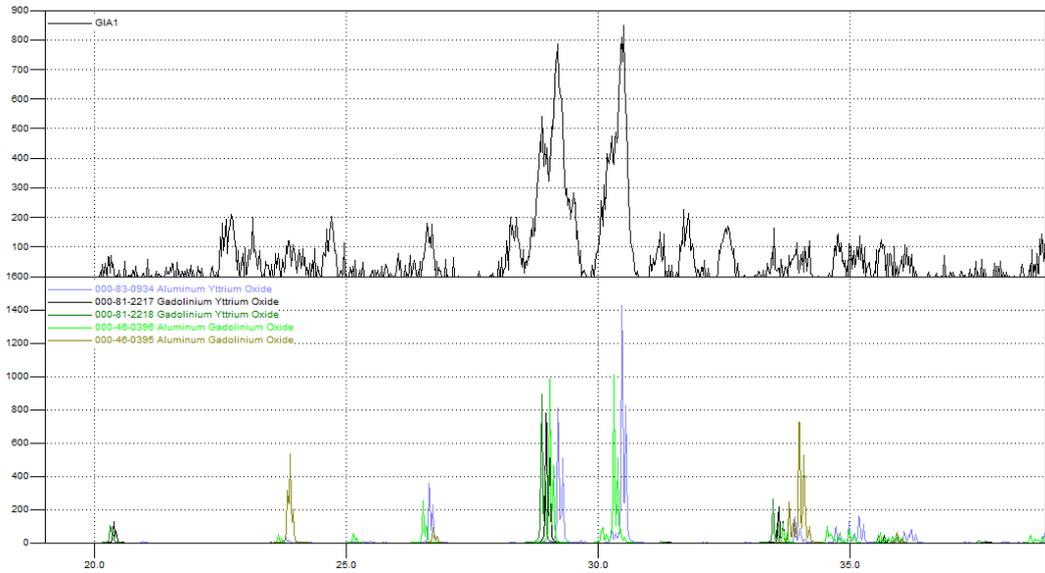
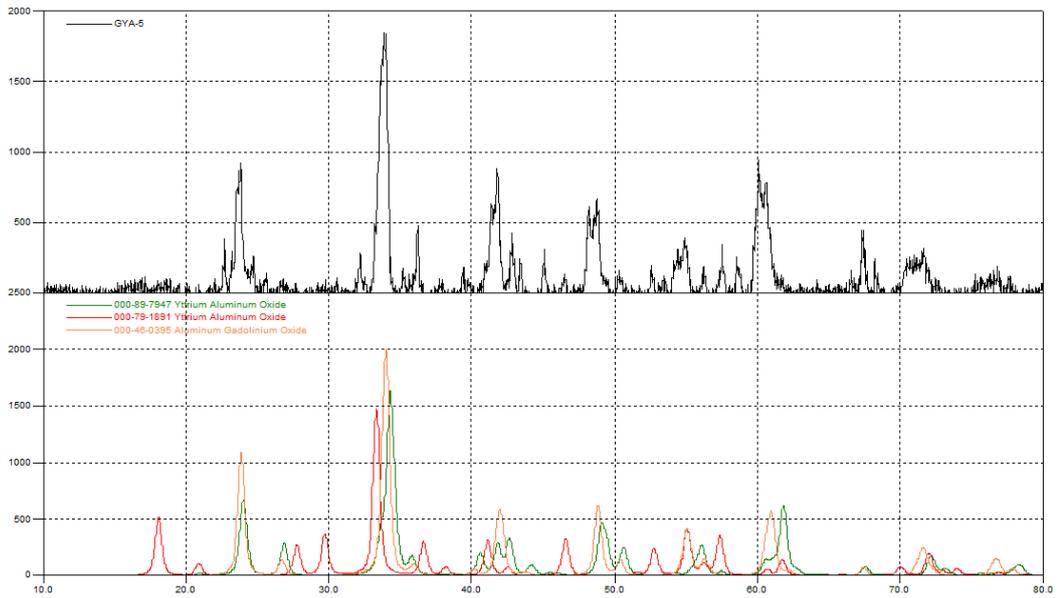


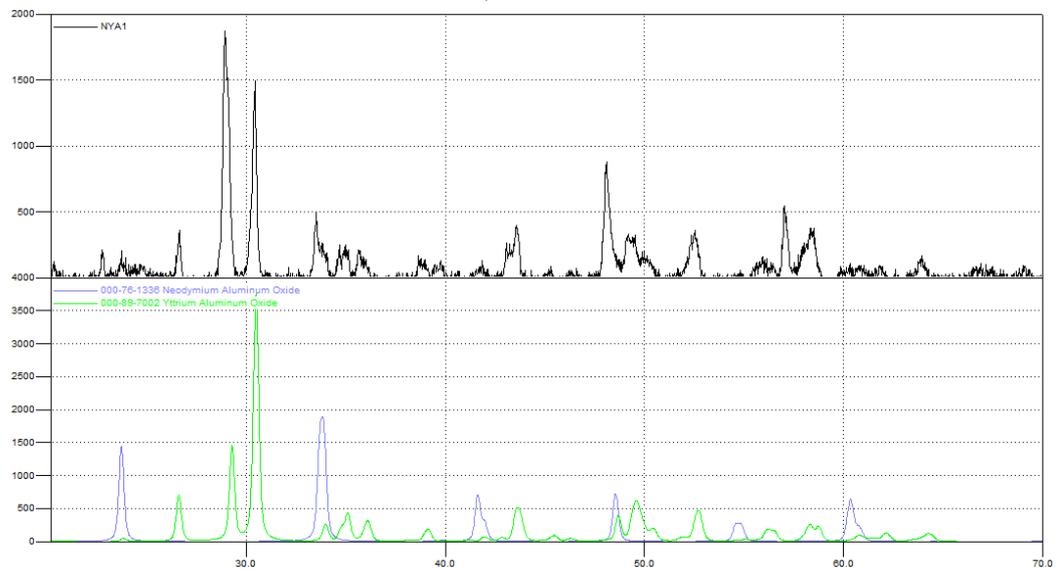
Рисунок 121 – РФА продуктов синтеза двойной оксидной эвтектики LYA4



a) GYA1

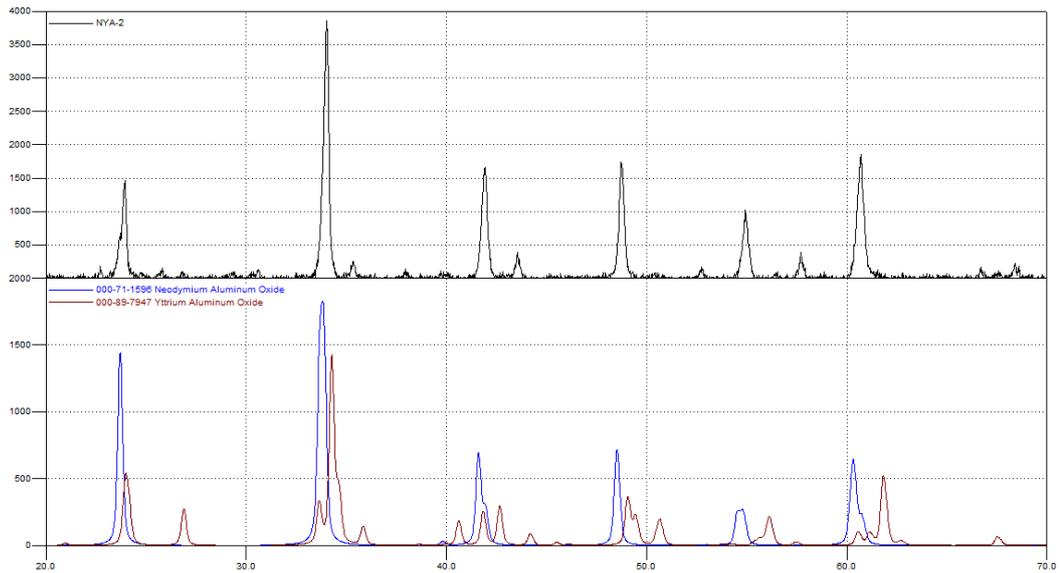


б) GYA5

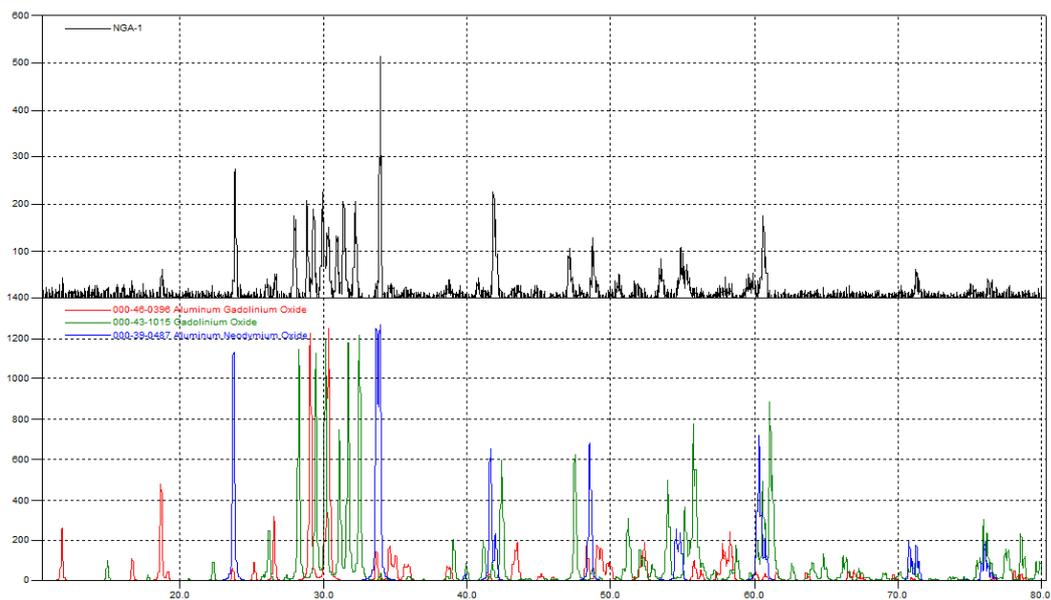


в) NYA1

Рисунок 122 – РФА продуктов синтеза двойных оксидных эвтектик GYA1, GYA5, NYA1



а) NYA2



б) NGA1

Рисунок 123 – РФА продуктов синтеза двойных оксидных эвтектик NYA2, NGA1

Методом РФА установлено, что удастся надежно получить сосуществующие друг с другом $Y_3Al_5O_{12}$ с $NdAlO_3$, $Y_3Al_5O_{12}$ с $LaAlO_3$, $YAlO_3$ с $NdAlO_3$, $GdAlO_3$ с $NdAlO_3$ и $LaAlO_3$, $GdAlO_3$ с $Y_3Al_5O_{12}$. Для ряда составов зафиксировано образование твердых растворов оксидов неодима и лантана в оксиде иттрия.

5.1.5 Синтез шпинели $MgAl_2O_4$

Для синтеза благородной шпинели $MgAl_2O_4$ на первом этапе в качестве исходных веществ были выбраны карбонат магния и глинозём. Исходные компоненты измельчались в барабане в течение 25 часов с использованием корундовых мелющих тел в среде спирта. Далее шихта высушивалась, брикетировалась на гидравлическом прессе при давлении 100 МПа и затем отправлялась на синтез (режим: 1400 °С, 2 часа выдержки) в воздушную печь. Рентгенофазовым анализом выявили неполноту протекания синтеза: в спектре зафиксировали значительные количества периклаза и корунда (рисунок 124).

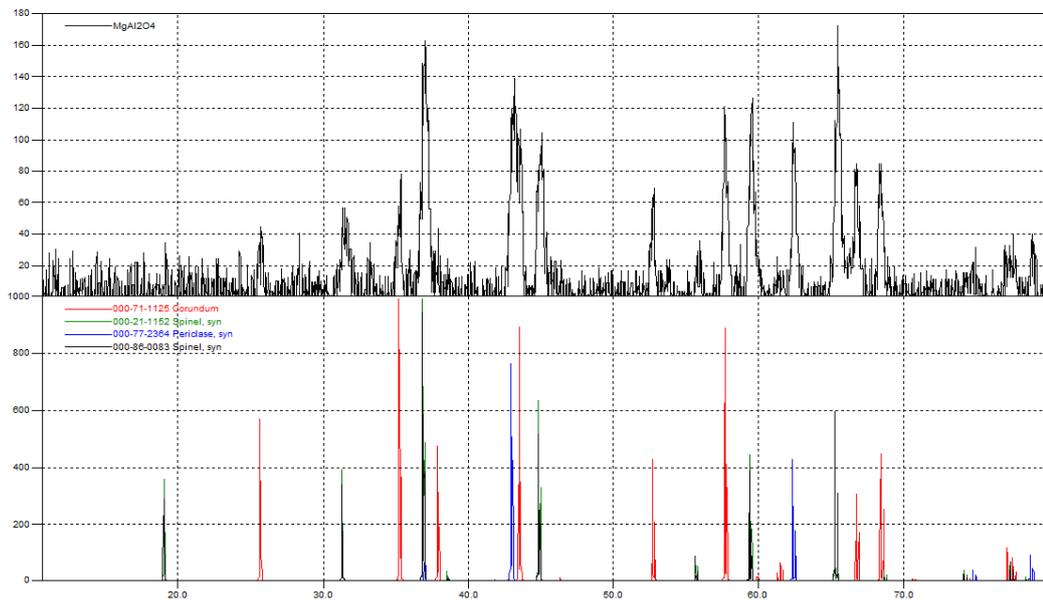


Рисунок 124 – Рентгенофазовый анализ шпинели, синтезированной из оксидов

После спекания при более высокой температуре (1750 °С) совместно с $MoSi_2$ (при введении 15 % об. добавки) по результатам РФА исходные оксиды всё еще присутствовали в материале, поэтому было принято решение синтезировать шпинель, взяв в качестве исходных веществ гидроксиды магния и алюминия, предварительно измельчив и смешав их в атриторе в течение 6 часов в среде спирта корундовыми мелющими телами. Последующие операции технологии идентичны описанным выше. По результатам РФА (рисунок 125) была получена благородная шпинель $MgAl_2O_4$ с высокой степенью гомогенности. Данный способ приготовления компонента оксидной связки в дальнейшем использован при изготовлении материалов с добавками смесей оксидов, а также опытных образцов для оценки комплекса физико-механических и теплофизических характеристик материалов.

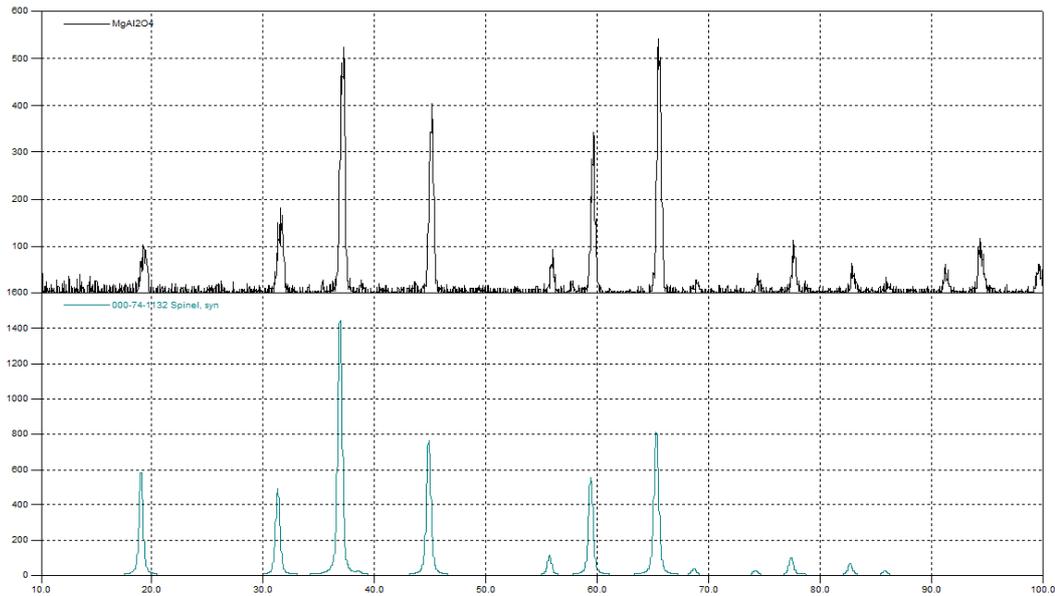


Рисунок 125 – Рентгенофазовый анализ шпинели, синтезированной из оксидов

5.1.6 Синтез оксидных компонентов растворными методами

В качестве прекурсоров оксидных компонентов используют гидратированные нитраты магния, алюминия и редкоземельных металлов. Растворы соответствующих солей в дистиллированной воде готовятся непосредственно перед проведением процесса осаждения, количество солей должно обеспечивать заданный состав готового материала. Осаждение гидроксидов проводится на поверхность зерен дисилицида молибдена и/или карбида кремния водным раствором аммиака и/или водным раствором гидроксида натрия. Полнота осаждения контролируется измерением pH раствора. Полученный осадок декантируется и промывается дистиллированной водой для удаления ионов NH_4^+ и NO_3^- .

Осаждение $\text{Mg}(\text{OH})_2$ начинается при $\text{pH} = 8,7$, а заканчивается при $\text{pH} = 10,9$. Термодеструкция $\text{Mg}(\text{OH})_2$ заканчивается при температуре $\approx 400^\circ\text{C}$ образованием MgO . Величина pH начала осаждения $\text{Al}(\text{OH})_3$ равна $4,6\div 4,8$, для $\text{Y}(\text{OH})_3$ $\text{pH} = 7,4$. Термодеструкция и гидроксида алюминия до Al_2O_3 происходит при 700°C , гидроксида иттрия до Y_2O_3 при 650°C .

При рассмотрении условий осаждения нужно принять во внимание, что невозможно совместно осадить ионы Mg^{2+} и Al^{3+} (Y^{3+} RE^{3+}), что связано с отсутствием осадителя, позволяющего осуществить полное совместное осаждение указанных ионов. Ион Mg^{2+} осаждается водным раствором NaOH и не осаждается водным раствором аммиака; ионы Al^{3+} и Y^{3+} (RE^{3+}) осаждаются водным раствором аммиака и не достигают полноты осаждения раствором NaOH . Ионы Y^{3+} (RE^{3+}) и Al^{3+} осаждаются совместно водным раствором аммиака.

В данной работе получение гомогенных смесей систем $\text{SiC-MoSi}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}(\text{RE})_2\text{O}_3$

осуществлялось следующим образом: осаждение из нитратов гидроксида магния проводится на 0,25 объема порошка SiC–MoSi₂, в качестве осадителя используется водный раствор NaOH; осаждение гидроксида алюминия и иттрия (оксида редкоземельного элемента) – на 0,75 объема порошка SiC–MoSi₂ в качестве осадителя используется водный раствор аммиака.

Для равномерного нанесения гидроксидов на поверхность частиц SiC–MoSi₂ и получения высокодисперсных осадков использован метод обратного осаждения.

Полученные смеси SiC–MoSi₂–Al(OH)₃ и SiC–MoSi₂–Al(OH)₃–Y(RE)(OH)₃ подвергались термической обработке в вакууме при температуре 700 °С, а смесь SiC–MoSi₂–Mg(OH)₂ термической обработке в вакууме при температуре 400 °С до образования агломерированных шихтовых порошков SiC–MoSi₂–Al₂O₃, SiC–MoSi₂–Al₂O₃–Y(RE)₂O₃ и SiC–MoSi₂–MgO, которые перемешивались и измельчались в атриторе или в вибромельнице до размера частиц $d_{0,5} = 1$ мкм. [446]

Полученные образцы были исследованы на распределение оксидной связки по поверхности MoSi₂ (рисунок 126). Оксидная связка осадилась достаточно равномерно (светлая фаза). Для более равномерного распределения связки на зернах силицида рекомендуется при осаждении использовать ультразвук.

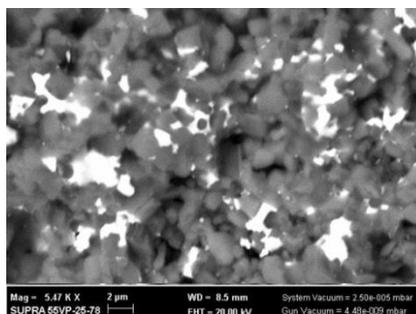


Рисунок 126 – Микроструктура порошка силицида молибдена с оксидной связкой, полученного методом соосаждения

5.2 Получение керамики на основе системы SiC–MoSi₂ с добавками сложных оксидов

В данном разделе работы были получены керамические материалы на основе системы SiC–MoSi₂ с добавками моноалюминатов РЗЭ и их комбинаций, Y₃Al₅O₁₂, MgAl₂O₄. Последние две добавки вводили как традиционным способом – совместным помолом, так и с помощью осаждения (по отдельности и вместе) на поверхность зерен SiC и MoSi₂.

5.2.1 Получение керамических материалов на основе дисилицида молибдена с добавкой иттрий-алюминиевого граната

Отработка технологии – оптимальное количество оксидной связки, условий измельчения, спекания, проводили на системах $\text{MoSi}_2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $\text{MoSi}_2\text{-SiC-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Традиционно дисилицид молибдена измельчают мелющими телами из SiC в вибромельнице в среде спирта. До требуемой дисперсности (порядка 1 мкм) время помола составляет около 40 часов. Анализ порошка после помола (при максимальном времени измельчения) показал, что MoSi_2 при помолу, даже находясь в защитной среде, окисляется, образуя нежелательный Mo_xO_y . Применение корундовых шаров в вибромельнице невозможно, так как требует еще большего времени измельчения и происходит очень сильный износ корундовых мелющих тел и, как следствие, в шихту попадает избыток корунда, что приводит к расшихтовке смеси. С целью избежать этого и достичь среднего размера частиц после помола ≤ 1 мкм было решено измельчать материалы в аттриторе. Помол происходил также в среде спирта корундовыми мелющими телами диаметром 3 мм в корундовом стакане с корундовым биллом в течение 6–10 часов с контролем дисперсности. При таком времени измельчения поверхностного окисления дисилицида молибдена удается избежать, а некоторый намол корунда учитывался в шихтовке.

Материалы для исследования взаимодействия компонентов оксидных смесей с дисилицидом молибдена или композиционным материалом, содержащим эквивалентные количества карбида кремния и дисилицида молибдена (составы указаны в таблице 43), готовили совместным помолом в аттриторе дисилицида молибдена и оксидов алюминия и иттрия, в случае использования карбида кремния его также вводили в состав шихты при помолу. Отдельно готовили модельную смесь для получения чистого иттрий-алюминиевого граната в условиях синтеза материалов.

На рисунке 127 представлены микрофотографии порошков после измельчения. Установлено, что за время измельчения равное 6 часам, дисперсность частиц уменьшается с исходных 10–30 мкм до 2–4 мкм. Дальнейшее увеличение времени измельчения до 10 часов не приводит к существенному уменьшению зерен измельченного продукта (рисунок 128), но при этом значительно увеличивается намол материалов рабочих органов аттритора, особенно для смесей, содержащих карбид кремния. Химический анализ смесей после измельчения, полученный с помощью микрорентгеноспектрального анализа (EDX) в полуколичественном приближении, представлен в таблице 43.

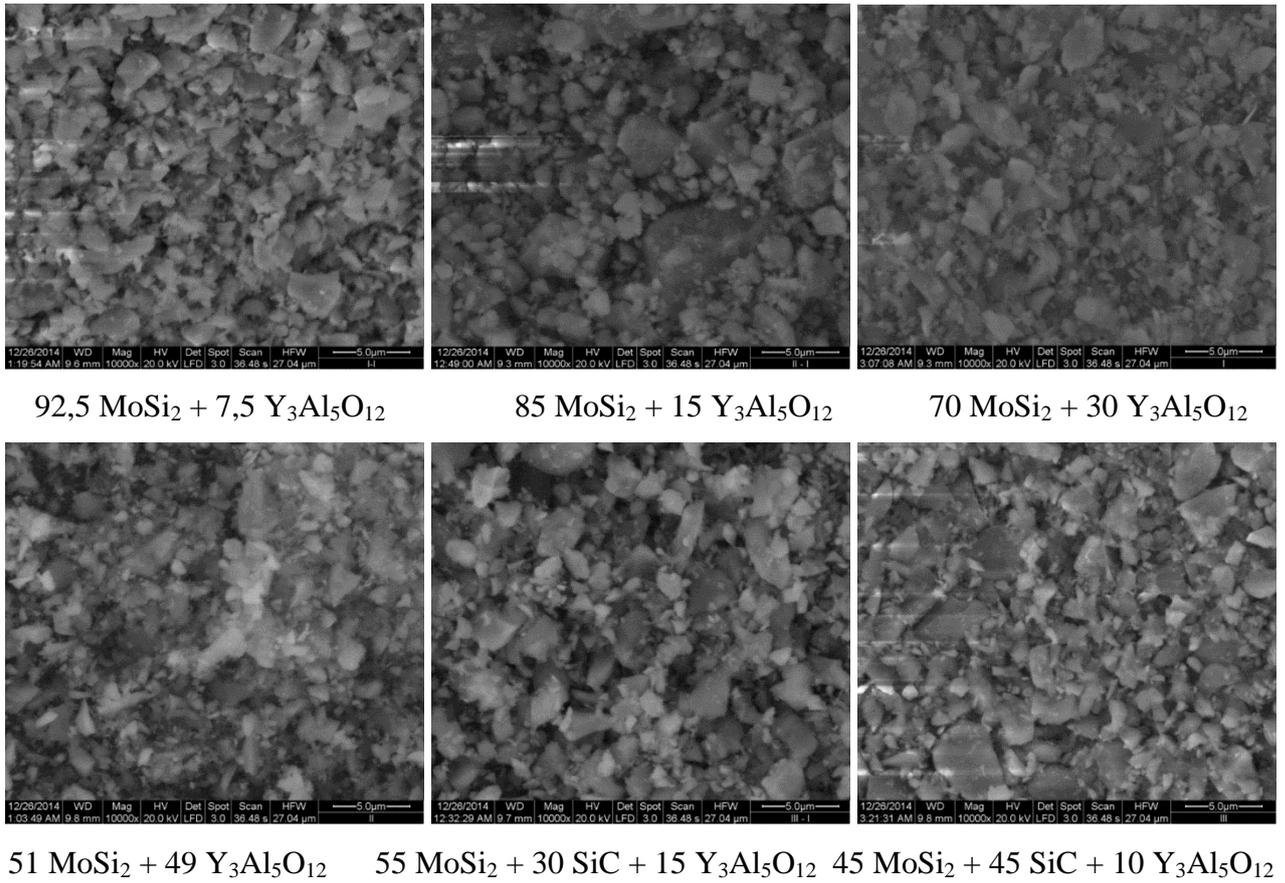


Рисунок 127 – Электронные микрофотографии порошков реакционных смесей (помол в атриторе 6 часов)

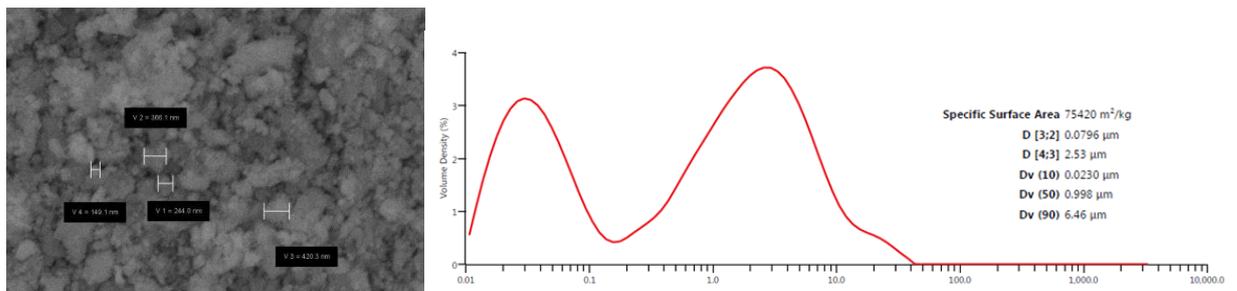


Рисунок 128 – Дисперсность порошка смеси 85 MoSi₂ + 15 Y₃Al₅O₁₂ (помол в атриторе 10 часов)

Далее из шихт формовали образцы диаметром 15 мм высотой 8 мм на гидравлическом прессе при давлении 75–100 МПа и спекали их при $T_{\text{спек}} = 1750\text{--}1830\text{ }^{\circ}\text{C}$ в вакууме или в среде аргона (при $P = 0,17\text{ МПа}$). Результаты определения некоторых характеристик материалов представлены в таблице 44.

Таблица 43 – Результаты определения химического состава порошков после измельчения

Состав, % об.	%	C	O	Al	Si	Y	Mo
70 MoSi ₂ + 30 Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Wt.	2,8	26,01	11,34	19,39	5,27	39,15
	At.	6,87	47,88	12,37	20,33	1,75	10,8
51 MoSi ₂ + 49 Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Wt.	18,23	32,31	13,36	10,37	7,37	18,36
	At.	32,46	43,19	10,59	7,89	1,77	4,09
92,5 MoSi ₂ + 7,5 Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Wt.	–	12,98	4,9	28,85	1,03	52,24
	At.	–	31,5	7,05	39,87	0,45	21,13
85 MoSi ₂ + 15 Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Wt.	3,66	22,44	7,89	22,33	4,06	39,62
	At.	9,36	43,11	8,99	24,44	1,41	12,69
45 MoSi ₂ + 45 SiC + 10 Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Wt.	10,09	12,63	6,10	38,09	1,94	31,14
	At.	23,61	22,18	6,36	38,11	0,61	9,12
55 MoSi ₂ + 30 SiC + 15 Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Wt.	25,86	15,07	6,34	27,65	2,08	22,99
	At.	47,04	20,58	5,13	21,5	0,51	5,24
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Wt.	14,75	39,84	23,21	–	22,19	–
	At.	25,44	51,58	17,82	–	5,17	–

Таблица 44 – Параметры образцов системы MoSi₂+SiC+Al₂O₃+Y₂O₃ после спекания

T _{спек.} , °C	Состав образца, % об.	Время помола	Среда спекания	П _{откр.} , %	ρ _{каж.} , г/см ³	ρ _{теор.} , г/см ³	ρ _{отн.} , %	Δm, %
1800	70 MoSi ₂ + 30 Y ₃ Al ₅ O ₁₂	40		1,4	4,375	5,960	68,8	22,6
			Ar	1,2	4,990	5,960	78,5	18,3
	51 MoSi ₂ + 49 Y ₃ Al ₅ O ₁₂	40		1,1	5,560	5,580	90,3	21,8
			Ar	1,7	5,528	5,580	89,7	19,3
92,5 MoSi ₂ + 7,5 Y ₃ Al ₅ O ₁₂	40			0,1	5,477	6,360	86,1	16,6
		Ar		0,2	5,583	6,360	87,8	16,7
1820	85 MoSi ₂ + 15 Y ₃ Al ₅ O ₁₂	40		0,2	5,842	6,160	94,8	7,4
			Ar		0,6	5,955	6,160	96,7
1830	45 MoSi ₂ + 45 SiC + 10 Y ₃ Al ₅ O ₁₂	40		12,0	3,866	4,853	79,7	11,0
1820	55 MoSi ₂ + 30 SiC + 15 Y ₃ Al ₅ O ₁₂	70	Ar	31,5	1,749	5,255	33,3	18,0
				43,2	1,635	5,255	31,1	34,5
1750			Ar	28,0	3,347	5,255	63,7	28,0
					32,2	3,073	5,255	58,5
1700	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	70		1,0	4,262	4,56	93,5	3,2

Потери массы при спекании в аргоне для всех случаев оказались меньше, отмеченная закономерность связана с торможением процессов диссоциации оксидов.

После спекания на образцах, содержащих минимальное количество оксидных добавок, изучался фазовый и химический состав, размер зерен фазовых составляющих в спеченных композитах (таблицы 45, 46).

Таблица 45 – Результаты определения химического состава материалов после спекания

Состав, % об.	%	C	O	Al	Si	Y	Mo
92,5 MoSi ₂ + 7,5 Y ₃ Al ₅ O ₁₂	мас.	2,43	11,00	4,73	28,47	1,00	52,37
	мол.	7,69	26,07	6,66	38,45	0,43	20,71
85 MoSi ₂ + 15 Y ₃ Al ₅ O ₁₂	мас.	5,25	15,77	6,04	25,52	2,52	44,9
	мол.	14,32	32,30	7,33	29,78	0,93	15,34
45 MoSi ₂ + 45 SiC + 10 Y ₃ Al ₅ O ₁₂	мас.	14,96	9,87	7,30	36,45	3,20	28,22
	мол.	33,12	16,40	7,19	34,50	0,96	7,82

Таблица 46 – Результаты определения параметров микроструктуры и фазовый состав материалов после спекания

Состав, % об.	Размер зерна, мкм			Фазовый состав
	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>ср.</i>	
92,5 MoSi ₂ + 7,5 Y ₃ Al ₅ O ₁₂	0,5036	3,095	1,2	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ <i>Cubic</i> $a = 1,2002$ нм; MoSi ₂ <i>Tetragonal</i> $a = 0,3206$ нм, $c = 0,7848$ нм
85 MoSi ₂ + 15 Y ₃ Al ₅ O ₁₂	0,5018	3,834	1,344	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ <i>Cubic</i> $a = 1,2002$ нм; YAlO ₃ <i>Orthorhombic</i> , $a = 0,5167$ нм, $b = 0,5315$ нм, $c = 0,7354$ нм; MoO ₃ <i>Orthorhombic</i> , $a = 0,3963$ нм, $b = 1,3855$ нм, $c = 0,3696$ нм
45 MoSi ₂ + 45 SiC + 10 Y ₃ Al ₅ O ₁₂	0,5005	4,192	1,342	MoSi ₂ <i>Tetragonal</i> $a = 0,3200$ нм, $c = 0,7850$ нм α -SiC (6H) <i>Hexagonal</i> $a = 0,3095$ нм, $c = 1,5170$ нм Y ₃ Al ₅ O ₁₂ <i>Cubic</i> $a = 1,201$ нм

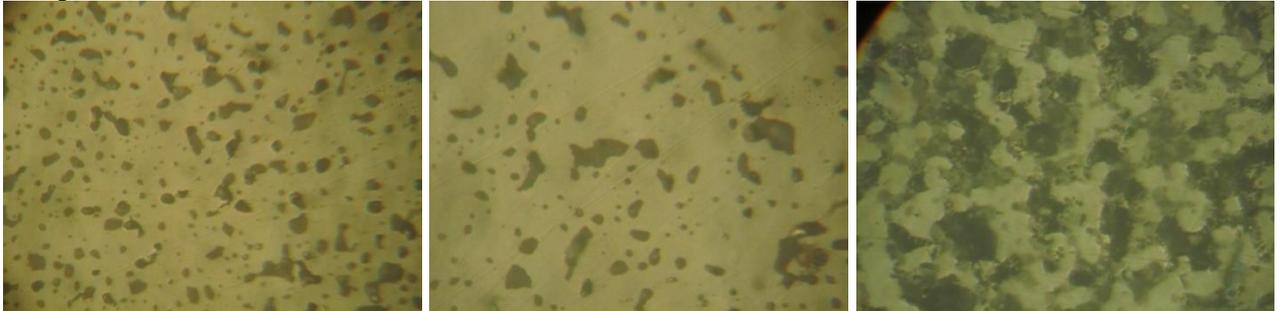
Сравнение данных по химическому анализу исходных смесей и спеченных материалов (таблицы 43 и 45) позволяет сделать вывод о незначительной потере оксидов алюминия и иттрия в спеченных материалах, вероятно, происходящей в материале из-за взаимодействия данных оксидов с дисилицидом молибдена с образованием возгоняющихся продуктов реакции при температурах ниже температуры образования иттрий-алюминиевого

граната. Для материала, содержащего в составе карбид кремния, зафиксировано уменьшение доли дисилицида молибдена в спеченном материале при небольшом увеличении доли карбида кремния.

Рентгенофазовый анализ спеченных керамик показал, что при спекании интервале температур 1750–1850 °С оксиды иттрия и алюминия образуют иттрий-алюминиевый гранат (таблица 46), иных алюминатных и оксидных фаз не обнаружено. Дисилицид молибдена представлен высокотемпературной тетрагональной модификацией, его гексагональная модификация в спектрах не обнаружена. Карбидокремниевая компонента также представлена единственным политипом 6Н, т.е.-гексагональным α -SiC.

По данным металлографического анализа (рисунок 129), в материалах обнаружены фазы дисилицида молибдена (светло-желтые), иттрий-алюминиевого граната (темно-серые – призматической формы) и карбида кремния (светло-серые призматические). С увеличением концентрации каждой из фаз размер их зерен закономерно увеличивается, из-за невозможности организации в системе в достаточном количестве диффузионных барьеров – зерен других фаз, препятствующих рекристаллизации. Трехфазные материалы имеют наименьший размер зерен. Материалы, содержащие карбид кремния, полученные при $T_{\text{спек}} = 1830$ °С, характеризуются повышенной закрытой пористостью, что указывает на необходимость увеличения температур спекания.

до травления



после травления



92,5 MoSi₂ + 7,5 Y₃Al₅O₁₂

85 MoSi₂ + 15 Y₃Al₅O₁₂

45 MoSi₂ + 45 SiC + 10 Y₃Al₅O₁₂

Рисунок 129 – Микроструктура спеченных материалов

По результатам вышеприведенных исследований, можно сформулировать следующие рекомендации по изготовлению керамик с оксидными добавками. Вводить оксидные добавки целесообразно при совместном измельчении с основой, измельчение проводить в аттриторе в течение 6–10 часов с контролем дисперсности. Данный режим позволяет исключить окисление дисилицида молибдена, достичь необходимой дисперсности, обеспечивающей получение заготовок при прессовании, с относительной плотностью более 50 %. Оптимальная температура свободного спекания лежит в пределах 1700–1850°C, определяется фазовым и химическим составом оксидной добавки и наличием в материале карбида кремния. Для керамик, содержащих карбид кремния, оптимальной средой обжига является аргон.

В массы предполагается вводить около 15 объёмных процентов оксидов, так как при указанном количестве реализуется возможность образования на поверхности материала прочного защитного оксидного слоя необходимой толщины.

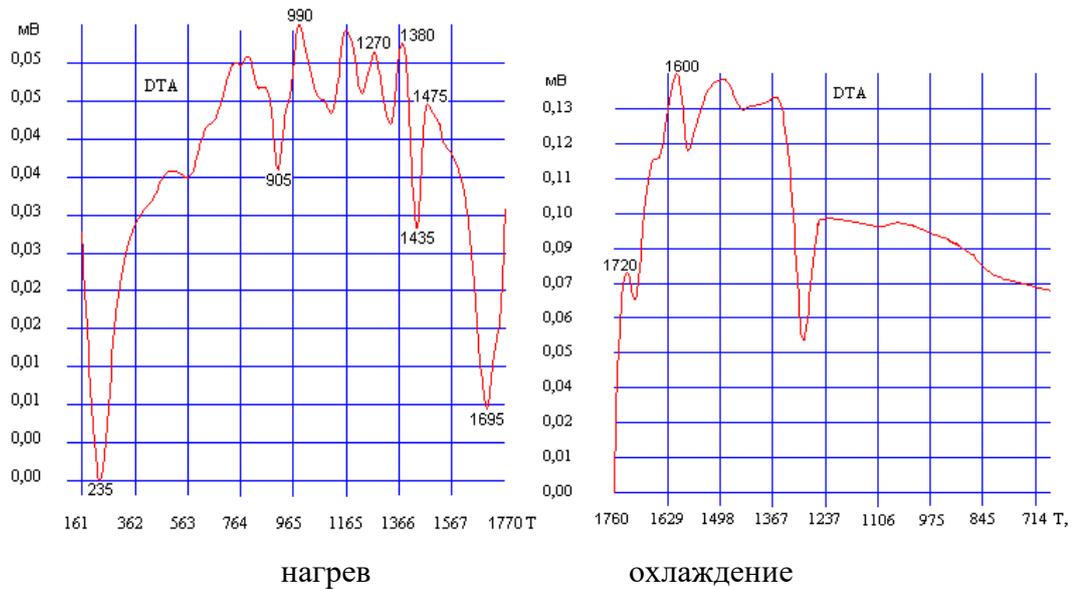
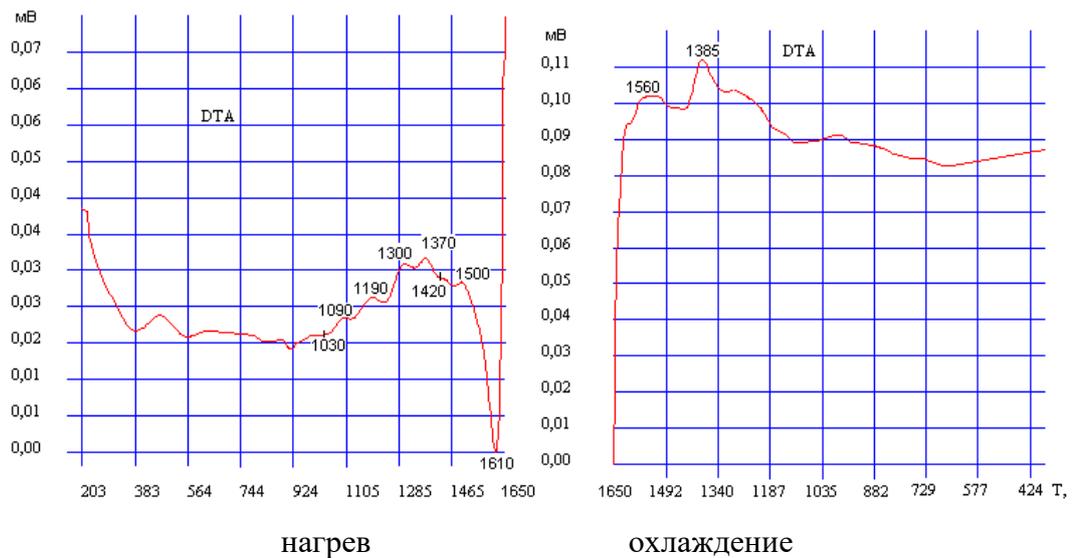
5.2.2 Изучение взаимодействия в системе $\text{MoSi}_2\text{-Y(La,Nd,Gd)}_2\text{O}_3(\text{MgO})\text{-Al}_2\text{O}_3$ и получение материалов на ее основе без предварительного синтеза сложных оксидов

Для выявления температуры спекания и оценки физико-химических процессов были приготовлены составы с дисилицидом молибдена (а также, в некоторых составах, с дисилицидом молибдена в смеси с карбидом кремния) в качестве основной фазы и добавками индивидуальных оксидов, которые в процессе термообработки должны были образовывать соединения NdAlO_3 , GdAlO_3 , LaAlO_3 , MgAl_2O_4 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ в количестве 15 об. %. Также вводили оксидные смеси, обеспечивающие получение двойной сложной оксидной связки следующих составов обозначенных в таблицах 39–42 GYA5, LYA2, LYA4, NYA5, NGA1.

Применялась оптимизированная схема получения материала в системе MoSi_2 -сложные оксиды без предварительного синтеза сложных оксидов, в которой совмещены процессы синтеза сложной добавки и спекания керамики. В этом разделе работы представлены данные по материалам, полученным совместным помолом компонентов оксидных связок, дисилицида молибдена и карбида кремния (для некоторых составов).

Исследование взаимодействия дисилицида молибдена с добавками оксидов (смесей индивидуальных оксидов и заранее синтезированных двойных соединений) проводили в защитной среде методом ДТА.

При анализе результатов ДТА (рисунок 130, 131) установлено, при температуре 1350 ± 50 °С начинается синтез сложных оксидов с одновременным появлением жидкой фазы (расплава), которая образуется при взаимодействии оксидов РЗМ и оксида алюминия с примесями в дисилициде молибдена (оксидами кремния и молибдена, образовавшимися в процессе измельчения). При температуре 1600 – 1750 °С отмечено плавление алюминатов, которое активирует уплотнение материалов при спекании, что было подтверждено пиками кристаллизации при исследовании кривых охлаждения.

а) $\text{MoSi}_2\text{-NdAlO}_3$ б) $\text{MoSi}_2\text{-GdAlO}_3$ Рисунок 130 – Результаты ДТА смесей $\text{MoSi}_2\text{-NdAlO}_3$, $\text{MoSi}_2\text{-GdAlO}_3$

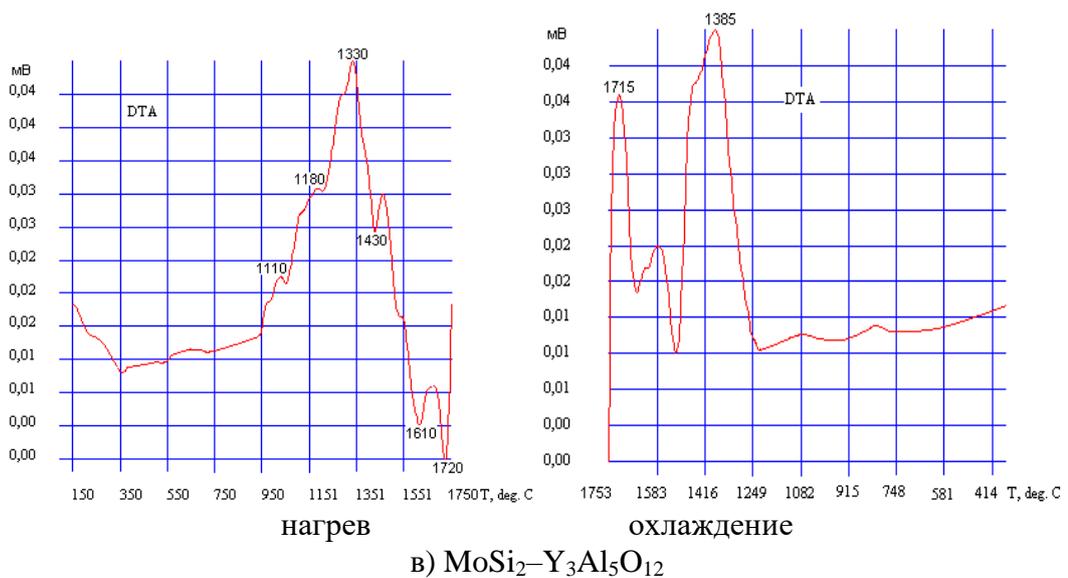
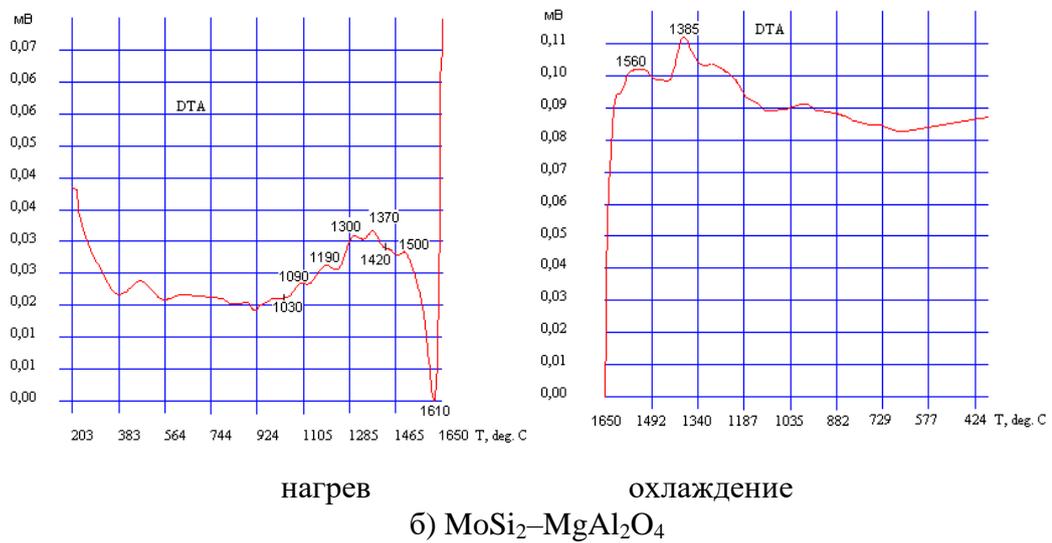
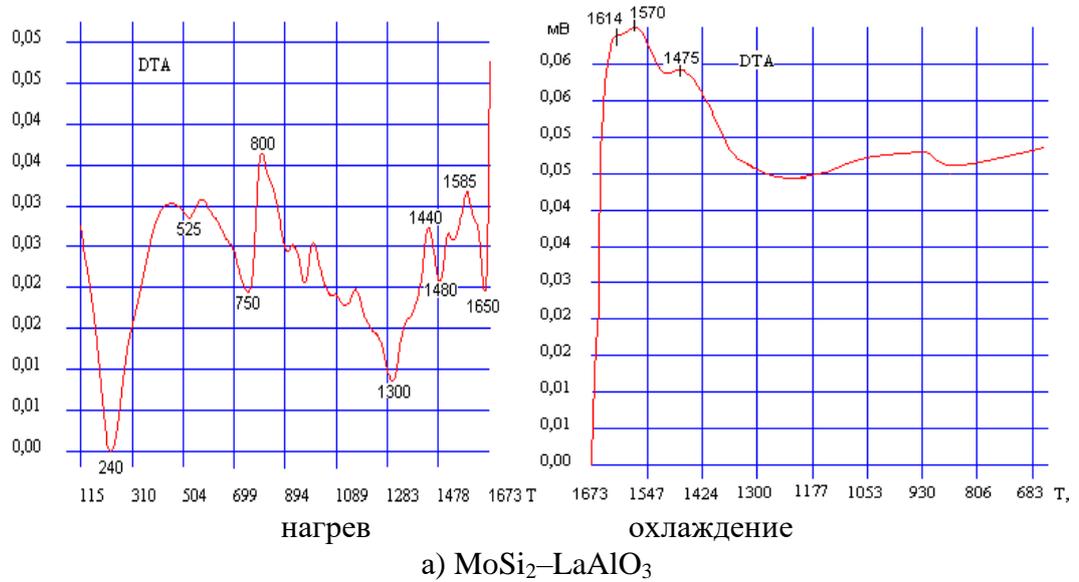


Рисунок 131 – Результаты ДТА смесей $\text{MoSi}_2\text{-LaAlO}_3$, $\text{MoSi}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$, $\text{MoSi}_2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Для изучения параметров спекания были отформованы образцы составов MoSi_2 с оксидными добавками в количестве 15 % объемных процентов. Измерение усадки происходило при помощи высокотемпературного вакуумного dilatометра. Dilатометрические кривые приведены на рисунках 132–134. Замедление усадочных процессов – «полочки» в диапазоне температур 1150–1450 °С – связано с синтезом сложных оксидов, что соответствует данным дифференциально-термического анализа. В диапазоне температур 1450–1700 °С все составы демонстрируют интенсивное спекание в зависимости от состава добавки. Достаточно большие величины линейной усадки связаны с низкой плотностью прессовок. При температурах выше 1700 °С в образцах, содержащих относительно низкотемпературные алюминаты (неодима, лантана, иттрия) наблюдается пластическая деформация и переход в пиропластичное состояние. Образцы содержащие алюмомагниевою шпинель и алюминат гадолиния до 1850 °С не проявляют признаков пластичной деформации.

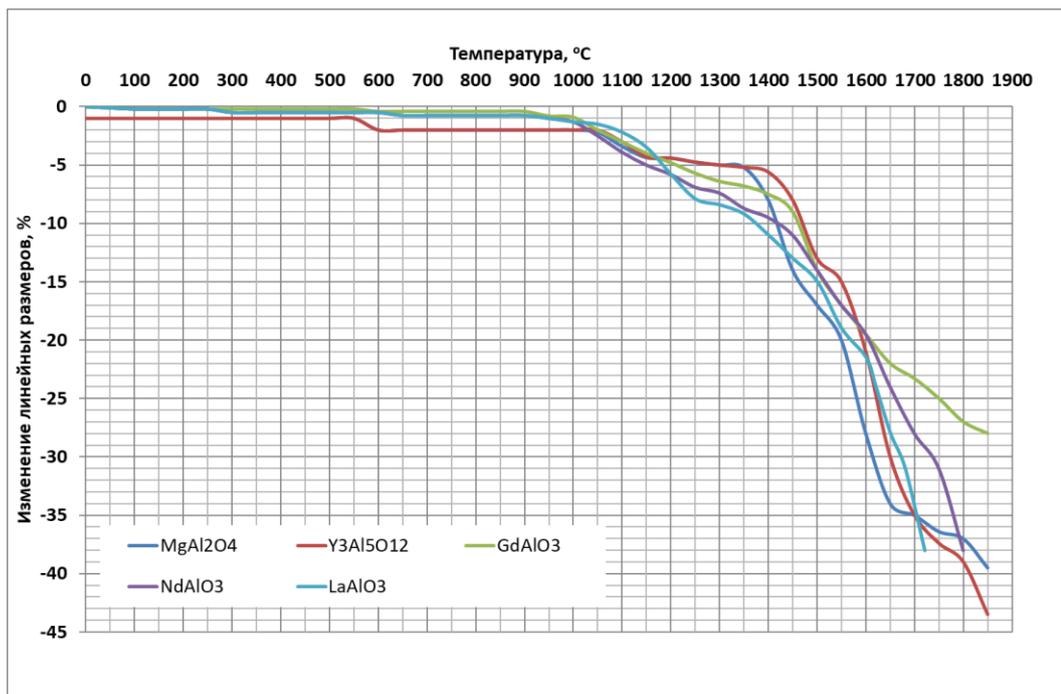


Рисунок 132 – Dilатометрические кривые составов MoSi_2 –сложный оксид

Аналогичные результаты получены для составов, в которых половина MoSi_2 заменено на SiC (42,5 MoSi_2 42,5 SiC 15 сложный оксид, об. %): ход кривых также подтверждает образование алюминатов в диапазоне температур 1150–1450 °С, участок интенсивного спекания смещен на 150°С в область более высоких температур из-за присутствующего SiC, при этом большая величина линейной усадки свидетельствует об интенсивном спекании материала за счет вклада MoSi_2 в процесс массопереноса. Анализ dilatометрических кривых

позволяет сделать вывод, что для дисилицида молибдена с добавкой моноалюмината РЗЭ оптимальной температурой спекания является $T \approx 1700$ °С, а в случае применения в качестве добавки высокотемпературных алюминатов MgAl_2O_4 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, оптимальная температура спекания увеличивается до $T \approx 1820\text{--}1850$ °С. Для выявления особенностей спекания материалов в двойной системе $\text{MoSi}_2\text{--SiC}$ была исследована их усадка для различных смесей без оксидных добавок (рисунок 134). Главным фактором, влияющим на массоперенос, является концентрация MoSi_2 . Чем больше концентрация SiC , тем в более высокотемпературную область смещаются усадочные процессы при твердофазном спекании и при превышении концентрации SiC более 40 % окончательное уплотнение наступает при температуре 1850 °С. Также следует отметить, что заготовки подвергали дополнительному холодному изостатическому допрессовыванию при 1,5 ГПа с целью получения материалов с плотностью 60 % от теоретической в относительно равноплотном состоянии. Для сравнения приведены данные по усадке промышленно выпускаемой смеси $\text{SiC}\text{--}(10\%)\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, марка *SIKA FSP 23*, спекание которой реализуется по жидкофазному механизму. В рамках настоящей работы изучение спекания SiC с оксидными добавками (на основе алюминатов РЗЭ и магниевой шпинели), образующими при спекании жидкую фазу не проводилось, так как данный вопрос подробно изучен в [158, 159, 447]. В этих работах установлено, что оптимальное количество вводимых оксидных добавок составляет 10–15 мас. % (6,5–12,5 об. %), а температуры спекания составляют 1850–1920 °С.

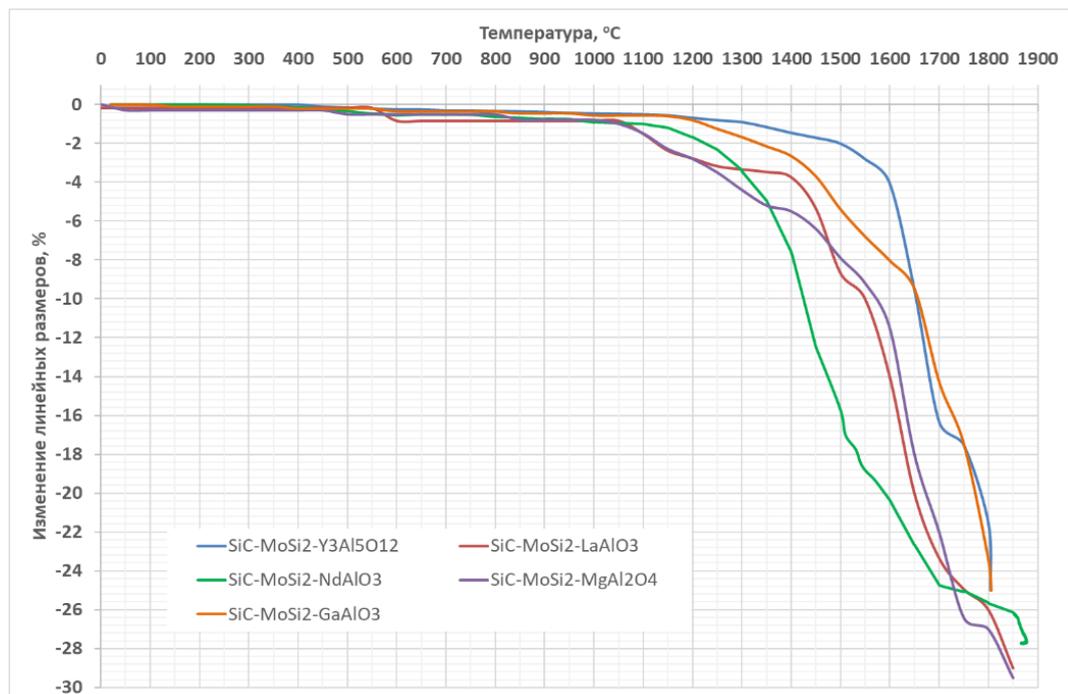


Рисунок 133 – Дилатометрические кривые составов $\text{MoSi}_2\text{--SiC}$ –сложный оксид

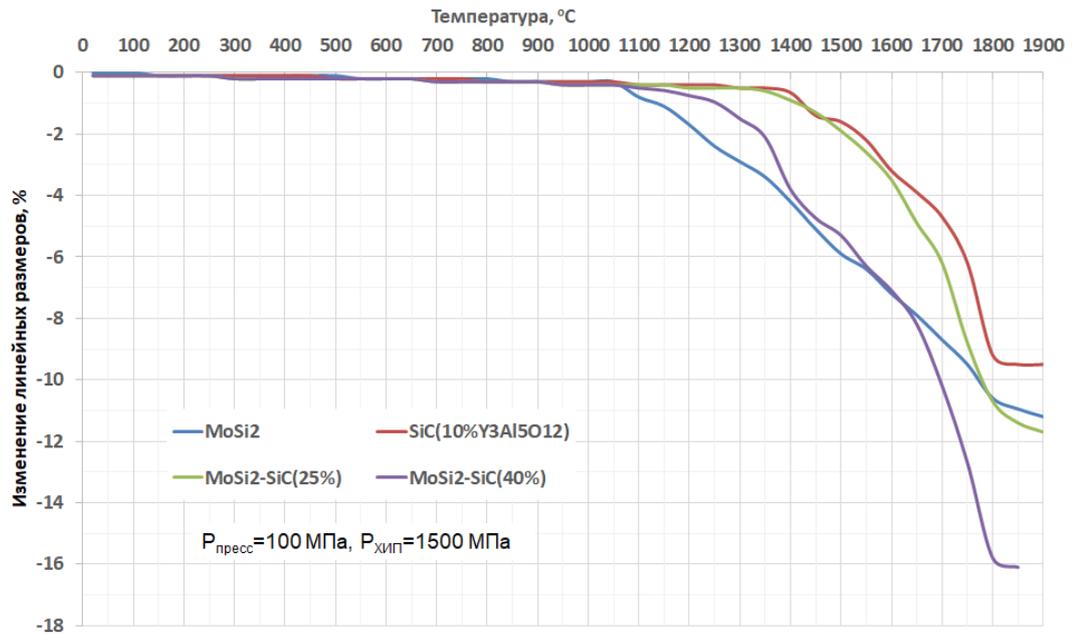


Рисунок 134 – Дилатометрические кривые составов $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$

С помощью РЭМ были точно изучены составы фаз в исследуемых образцах, а также были получены спектры фаз. При анализе в каждом из образцов обнаруживались фазы различных оттенков: от белого (характерен для наиболее плотных соединений) до черного (соединения с малой плотностью или поры). Полученные спектры далее расшифровывались с целью определения количества элементов и соединений на их основе в первом приближении. В большинстве материалов обнаружено образование запланированных фаз (GdAlO_3 , NdAlO_3 , LaAlO_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и MgAl_2O_4). Однако, при наибольших температурах обжига для каждой оксидной добавки, в ряде случаев установлено образование продуктов взаимодействия дисилицида молибдена с оксидами, в частности, силикатов алюминия и РЗЭ, силицидов иттрия и гадолиния YSi_2 , Gd_xSi_x (рисунки 135–140 и таблицы 47–52). Источником кремния для этих фаз является дисилицид молибдена: для ряда материалов, обнаружено увеличение концентрации силицида Mo_5Si_3 за счёт потери части кремния на образование побочных продуктов.

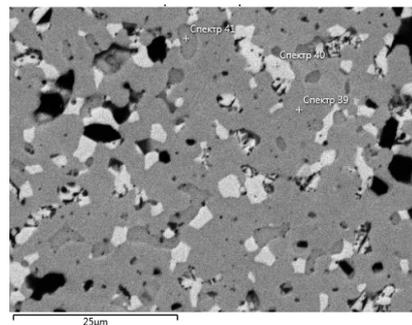
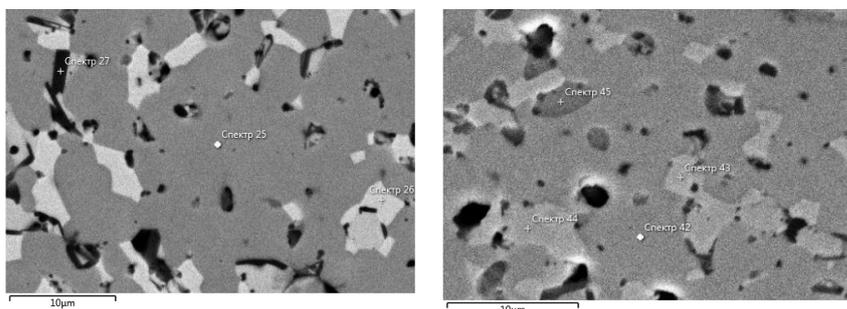


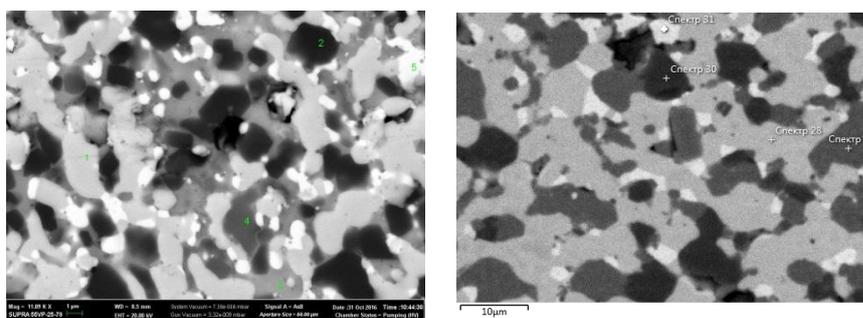
Рисунок 135 – Микроструктура образца состава $\text{MoSi}_2\text{-GdAlO}_3$

Таблица 47 – Результаты определения химического состава материалов $\text{MoSi}_2\text{-GdAlO}_3$

Точка на рисунке 135	%	Al	Si	Mo	Gd	O
Спектр 39 соответствует MoSi_2	мас.	0,34	35,34	62,55	1,77	
	мол.	0,65	65,14	33,63	0,58	
Спектр 40 соответствует Mo_5Si_3	мас.		18,29	81,71		
	мол.		43,42	56,58		
Спектр 41 предположительно смесь GdAlO_3 , MoSi_2 , силикатов гадолиния и алюминия	мас.	9,06	14,39	8,00	40,33	28,22
	мол.	11,36	17,40	2,82	8,68	59,73

Рисунок 136 – Микроструктура образца состава $\text{MoSi}_2\text{-NdAlO}_3$ Таблица 48 – Результаты определения химического состава материалов $\text{MoSi}_2\text{-NdAlO}_3$ после спекания

Точка на рисунке 136	%	Al	Si	Mo	Nd	O
Спектр 25 соответствует MoSi_2	мас.		31,72	67,37	0,91	
	мол.		61,54	38,12	0,34	
Спектр 26 соответствует Mo_5Si_3	мас.		15,38	84,62		
	мол.		38,39	61,61		
Спектр 27 предположительно смесь NdAlO_3 , MoSi_2 , силикатов ниодима и алюминия	мас.	16,30	8,86	20,91	36,70	17,23
	мол.	24,45	12,81	8,82	10,31	43,61
Спектр 42 соответствует MoSi_2	мас.		35,67	64,33		
	мол.		65,53	34,47		
Спектр 43 соответствует Mo_5Si_3	мас.		16,65	83,35		
	мол.		40,65	59,35		
Спектр 44 соответствует NdAlO_3	мас.	11,64	1,75	1,88	60,42	24,31
	мол.	17,59	2,55	0,80	17,09	61,98
Спектр 45 предположительно смесь NdAlO_3 , MoSi_2 , силикатов ниодима и алюминия	мас.	6,99	14,43	19,67	27,18	31,73
	мол.	8,22	16,36	6,50	5,98	62,94

Рисунок 137 – Микроструктура образца состава $\text{MoSi}_2\text{-LaAlO}_3$ Таблица 49 – Результаты определения химического состава материалов $\text{MoSi}_2\text{-LaAlO}_3$ после спекания

Точка на рисунке 137	%	Al	Si	Mo	La	O
Спектр 1 соответствует MoSi_2	мас.		34,02	61,71		4,27
	мол.		57,18	30,25		12,56
Спектр 2 соответствует Al_2O_3	мас.	44,41	4,17	6,74	1,74	42,95
	мол.	36,06	3,27	1,54	0,27	58,86
Спектр 3 предположительно смесь MoSi_2 и силикатов лантана и алюминия	мас.	10,39	19,85	22,67	17,54	29,56
	мол.	11,65	21,46	7,15	3,82	55,92
Спектр 4 предположительно смесь MoSi_2 и силикатов лантана и алюминия	мас.	8,64	18,08	20,91	18,53	33,84
	мол.	9,32	18,82	6,35	3,88	61,63
Спектр 5 предположительно смесь MoSi_2 и силикатов лантана и алюминия	мас.	27,81	16,43	9,49	13,64	32,62
	мол.	26,74	15,23	2,57	2,55	52,92
Спектр 28 соответствует MoSi_2	мас.	0,55	53,62	45,83		
	мол.					
Спектр 29 предположительно смесь LaAlO_3 , силикатов лантана и алюминия	мас.	58,36	0,82	1,64	23,42	15,75
	мол.	64,32	0,87	0,51	5,01	29,29
Спектр 30 соответствует Al_2O_3	мас.	54,63	0,43	1,23		43,72
	мол.	38,52	0,36	0,30	0,00	60,82
Спектр 31 соответствует Mo_5Si_3	мас.		10,94	88,42	0,32	0,32
	мол.		29,29	69,04	0,17	1,50

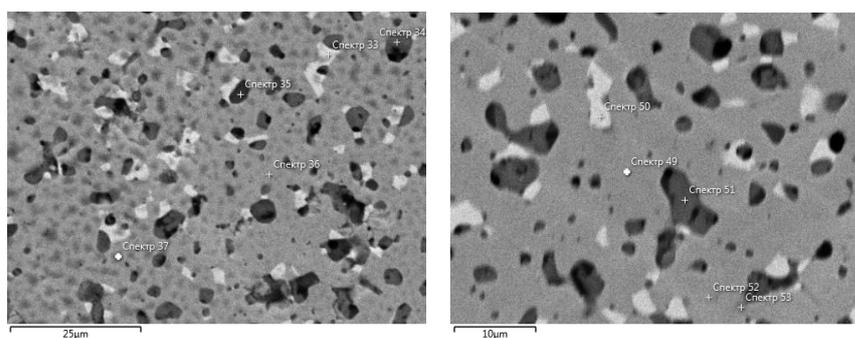
Рисунок 138 – Микроструктура образца состава $\text{MoSi}_2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Таблица 50 – Результаты определения химического состава материалов $\text{MoSi}_2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ после спекания

Точка на рисунке 138	%	Al	Si	Mo	Y	O
Спектр 34 соответствует Mo_5Si_3	мас.	0,08	14,03	85,90		
	мол.	0,21	35,82	63,97		
Спектр 35 смесь силикатов иттрия и алюминия	мас.	8,62	15,29		59,85	16,24
	мол.	13,82	23,63		18,63	43,92
Спектр 36 MoSi_2 , смесь силикатов иттрия и алюминия	мас.	10,02	17,12	19,63	26,58	26,65
	мол.	12,19	20,09	6,72	6,28	54,72
Спектр 37 соответствует MoSi_2	мас.		32,39	67,61		
	мол.		62,16	37,84		
	мас.		60,06	39,86	0,08	
Спектр 49 соответствует MoSi_2	мол.		35,57	64,43		
	мас.		65,43	34,57		
Спектр 50 соответствует MoSi_2	мол.	0,38	34,56	65,06		
	мас.	0,73	64,08	35,19		
Спектр 51 MoSi_2 , смесь силикатов иттрия и алюминия	мол.	7,81	13,40	17,59	35,48	25,71
	мас.	10,28	17,01	6,51	9,07	57,12
Спектр 52 MoSi_2	мол.		26,28	72,68		1,04
	мас.		53,63	42,81		3,71
Спектр 53 соответствует Mo_5Si_3	мол.	0,46	16,56	81,49		1,48
	мас.	1,10	38,16	54,77		5,97

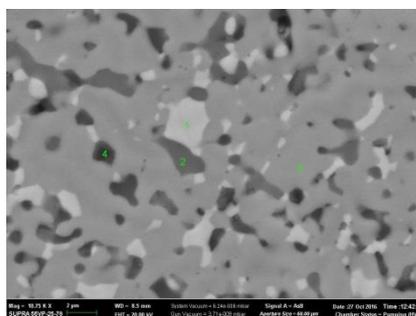


Рисунок 139 – Микроструктура образца состава $\text{MoSi}_2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (осажд.)

Таблица 51 – Результаты определения химического состава материалов $\text{MoSi}_2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (осажд.) после спекания

Точка на рисунке 139	%	Al	Si	Mo	Y	O
Спектр 1 соответствует Mo_5Si_3	мас.		14,97	80,98		4,05
	мол.		32,77	51,71	0,00	15,52
Спектр 2 смесь силикатов иттрия и алюминия и MoSi_2	мас.		19,00	16,97	42,43	21,59
	мол.		25,31	6,59	17,78	50,32
Спектр 3 соответствует MoSi_2	мас.		34,44	61,66		3,90
	мол.		58,13	30,35	0,00	11,52
Спектр 4 смесь силикатов иттрия и алюминия и MoSi_2	мас.	1,60	56,18	33,42	4,56	4,24
	мол.	2,17	73,49	12,75	1,88	9,71

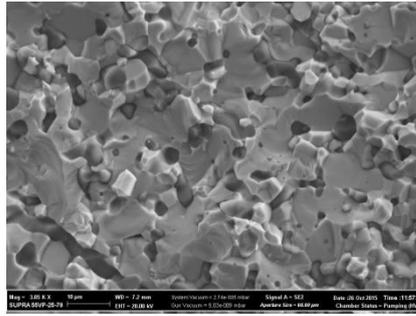


Рисунок 140 – Микроструктура образца состава $\text{MoSi}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ (осажд.)

Таблица 52 – Результаты определения химического состава материалов $\text{MoSi}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ (осажд.) после спекания

Точка на рисунке 140	%	Al	Si	Mo	Mg	O
В целом с площади кадра	мас.	6,09	23,8	44,09	3,19	22,83
	мол.	7,29	27,47	14,84	4,30	46,11

По результатам РФА (рисунки 141–143) основной фазой во всех материалах является дисилицид молибдена с гексагональной структурой, также фиксируется образование соответствующего сложного оксида (NdAlO_3 , GdAlO_3 , LaAlO_3 , MgAl_2O_4 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). Для материалов, содержащих добавку Nd_2O_3 , рентгенографически установлено образование кристаллической модификаций моносилката алюминия (кианит). Вероятно, это связано с взаимодействием избыточного Al_2O_3 и продуктов окисления дисилицида молибдена (SiO_2 , Mo_xO_y).

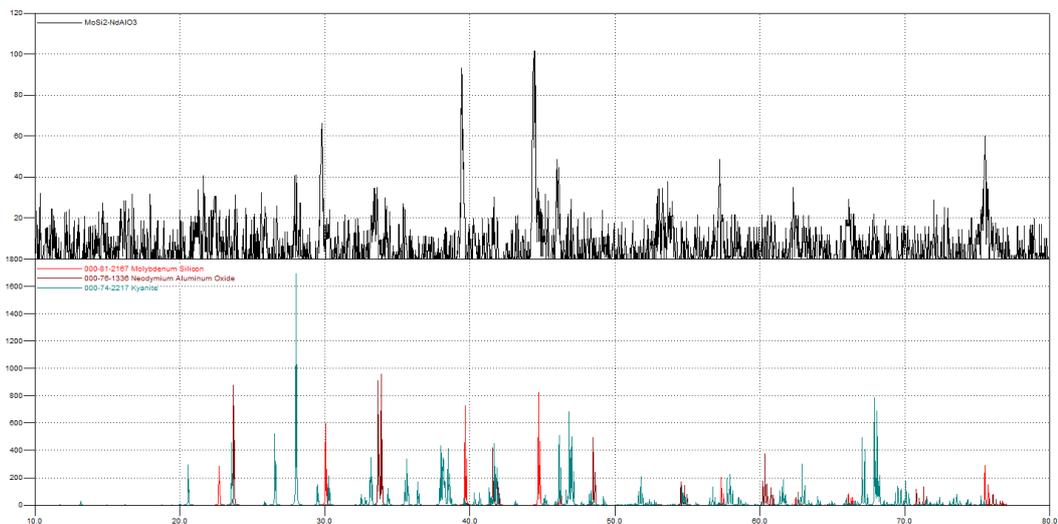
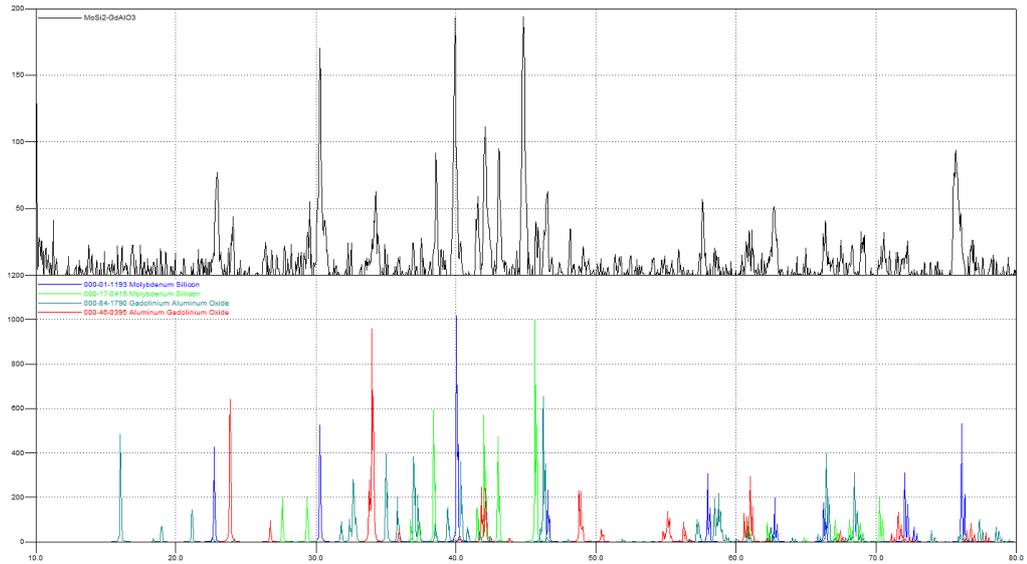
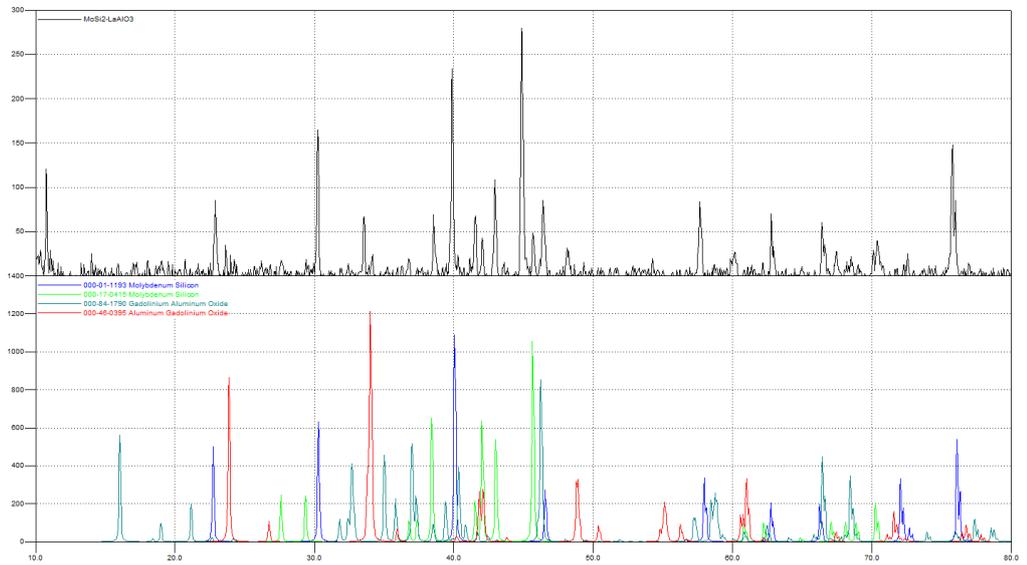
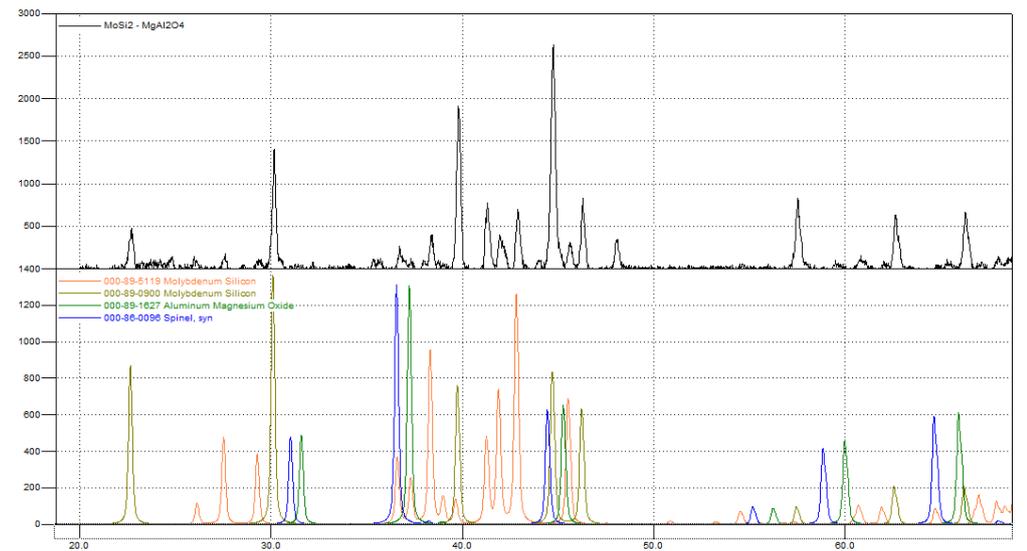


Рисунок 141 – РФА состава $\text{MoSi}_2\text{-NdAlO}_3$

а) MoSi₂-GdAlO₃б) MoSi₂-LaAlO₃в) MoSi₂-MgAl₂O₄Рисунок 142 – РФА составов MoSi₂-GdAlO₃, MoSi₂-LaAlO₃, MoSi₂-MgAl₂O₄

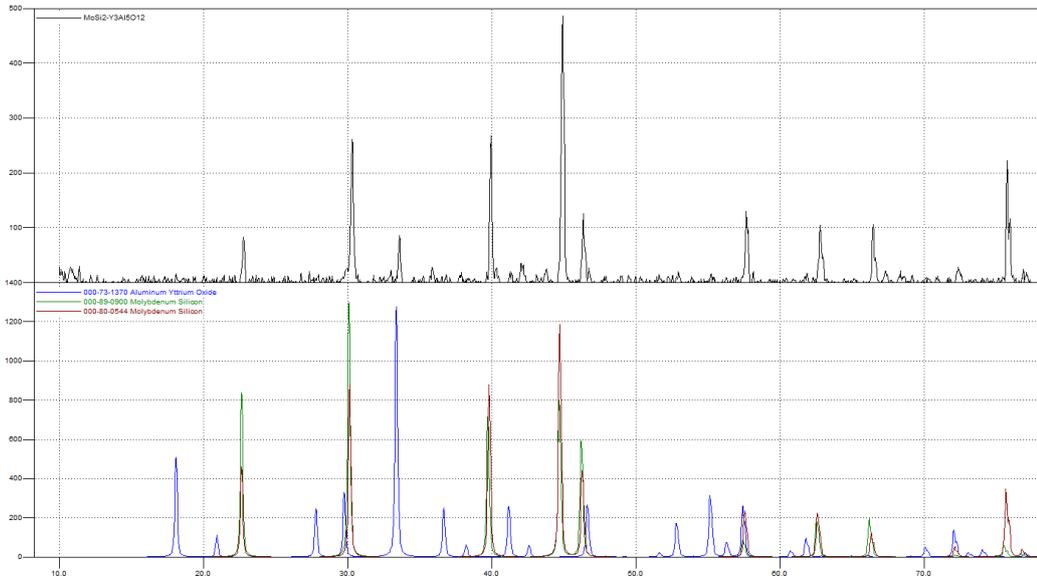


Рисунок 143 – РФА состава $\text{MoSi}_2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Отсутствие в спектрах алюминатов молибдена (легкоплавких соединений с высокой упругостью пара) может быть связано с их диссоциацией и испарением при температурах выше 1700°C . РФА керамик на основе дисилицида молибдена и сложной оксидной добавки показал, что синтез двойных сложных оксидов в присутствии MoSi_2 происходит аналогично рассмотренному в разделе 4.1.4. Так как дифракционные максимумы MoSi_2 доминируют, на рентгенограмме фиксируются только основные рефлексы соответствующих алюминатов РЗЭ, поэтому дифракторграммы этих образцов здесь не приведены.

5.2.3 Изучение структуры и свойств материалов в системе SiC-MoSi_2 с добавками сложных оксидов

Свойства изучали на образцах, полученных спеканием и горячим прессованием (условия приведены в таблицах 53–55). Материалы, на основе дисилицида молибдена с добавкой алюминатов РЗЭ и магниевой шпинели, получали как свободным спеканием, так и горячим прессованием. Горячее прессование выбирали при двух температурах: 1450°C и 1650 (1850) $^\circ\text{C}$ основываясь на следующем положении: при первой температуре синтезируется сложный оксид, при второй – реализуется механизм жидкофазного спекания в соответствующей системе. Материалы с добавкой двух сложных оксидов возможно спечь до высокоплотного состояния при свободном спекании – в данной работе изучены их свойства после спекания при четырех температурах. Информация о максимальной температуре спекания получена из дилатометрических кривых (рисунки 132–134), экспозицию при максимальной температуре выбирали или 60 или 120 минут.

Таблица 53 – Параметры структуры и свойства керамик на основе системы SiC–MoSi₂ с добавками сложных оксидов

Наименование состава	Условия спекания			$\rho_{\text{отн}}, \%$	$P_{\text{откр.}}, \%$	$d_{\text{ср}}$ зерен, мкм	$d_{\text{ср}}$ пор, мкм	E , ГПа	$\sigma_{\text{изб}}, \text{МПа}$			H_V , ГПа
	$T_{\text{спек}},$ °С	$P_{\text{гп}},$ МПа	$\tau,$ мин						20 °С	1000 °С	1200 °С	
MoSi ₂ –NdAlO ₃	1800	0	120	90,1	3,5	7,5	5,7	240±15	200±20			8,0±0,2
MoSi ₂ –NdAlO ₃	1450	10	15	86,6	0,5	6,5	3,6	350±15	115±10			4,8±0,2
MoSi ₂ –NdAlO ₃	1750	30	15	91,5	0,3	11,0	1,9	410±15	265±20	235±15	195±10	8,6±0,2
MoSi ₂ –GdAlO ₃	1800	0	120	95,6	1,9	6,7	6,5	296±17	210±20	170±10		8,2±0,2
MoSi ₂ –LaAlO ₃	1800	0	120	91,1	2,9	5,3	7,9	265±17	220±20			8,5±0,2
MoSi ₂ –LaAlO ₃	1450	10	15	80,62	0,4	3,5	2,7	387±17	180±10	130±10	105±10	5,1±0,2
MoSi ₂ –LaAlO ₃	1750	10	15	86,82	0,2	2,3	0,6	390±15	180±10	120±10	90±10	9,6±0,2
MoSi ₂ –MgAl ₂ O ₄	1750	0	120	93,5	1,4	6,6	5,5	330±10	290±20			11,4±0,2
MoSi ₂ –Y ₃ Al ₅ O ₁₂	1800	0	120	94,6	1,4	6,9	3,5	310±20	265±20			10,7±0,2
MoSi ₂ –Y ₃ Al ₅ O ₁₂	1450	30	15	81,03	0,6	4,8	2,7	315±20	150±15			
MoSi ₂ –SiC–NdAlO ₃	1450	10	15	85,5	6,1	1,6	1,25	314±10	245±15	220±15	195±15	13,2±0,2
MoSi ₂ –SiC–NdAlO ₃	1600	10	30	94,4	0,3	4,8	3,5	350±20	245±15	205±15	195±15	11,5±0,2
MoSi ₂ –SiC–GdAlO ₃	1450	30	15	69,0	11,0	2,9	3,1	185±10	170±10			
MoSi ₂ –SiC–LaAlO ₃	1450	10	15	87,0	2,1	1,8	0,42	315±15	165±10			
MoSi ₂ –SiC–LaAlO ₃	1700	10	15	96,0	0,4	2,1	0,79	340±10	380±20			16,5±0,2
MoSi ₂ –SiC–MgAl ₂ O ₄ (5 %)	1600	30	15	99,0	0,3	1,4	0,8	350±10	690±30	650±20	610±20	19,1±0,2
MoSi ₂ –SiC–MgAl ₂ O ₄ (5 %)	1750	30	15	99,0	0,1	2,3	3,1	370±15	605±30	580±20	510±20	18,4±0,2
MoSi ₂ –SiC–MgAl ₂ O ₄	1700	30	15	96,7	0,21	1,6	2,3	360±10	320±20			16±0,2
MoSi ₂ –SiC–Y ₃ Al ₅ O ₁₂	1450	10	15	85,4	5,4	2,2	1,3	290±15	70±10	45±5	15±5	12,4±0,2
MoSi ₂ –SiC–Y ₃ Al ₅ O ₁₂	1600	30	15	96,8	0,1	1,55	0,8	350±20	415±20	400±20	330±20	19,4±0,2
SiC–Y ₃ Al ₅ O ₁₂	1750	0	120	61	30	1,4	1,5	185±15	110±15			
SiC–Y ₃ Al ₅ O ₁₂	1850	0	120	81	11,5	2,5	1,9	270±10	215±20			
SiC–Y ₃ Al ₅ O ₁₂	1940	0	120	97,5	0,6	4,0	2,5	395±15	350±20		250±15	16±0,2
SiC–Y ₃ Al ₅ O ₁₂	1850	30	15	98,0	0,5	1,8	2,2	405±10	440±20			23±0,2

Таблица 54 – Параметры структуры и свойства керамик на основе системы SiC–MoSi₂ с добавками двойных оксидных эвтектик, полученных свободным спеканием

Наименование состава	Температура спекания, °C $\tau = 60$ мин	$\rho_{\text{отн}}$, %	$P_{\text{откр.}}$, %	$d_{\text{ср}}$ зерен, мкм	$d_{\text{ср}}$ пор, мкм	E , ГПа	$\sigma_{\text{изб}}$, МПа			H_V , ГПа
							20°C	1000°C	1200°C	
MoSi ₂ –SiC–GYA5	1650	82,1	11,3			185±15	140±10			
MoSi ₂ –SiC–GYA5	1700	87,3	4,9	1,9	1,1	230±15	215±15	190±10	160±10	
MoSi ₂ –SiC–GYA5	1735	91,2	0,9	3,3	0,9	360±20	270±15			
MoSi ₂ –SiC–GYA5	1760	95,4	0,2	3,7	1,2	395±20	280±15	250±20	200±10	16,9±0,2
MoSi ₂ –SiC–LYA2	1650	79,5	17,2			220±15	185±10	150±10	130±10	
MoSi ₂ –SiC–LYA2	1700	86,5	8,1	2,2	0,9	240±20	210±10	185±10	160±10	
MoSi ₂ –SiC–LYA2	1735	94,1	0,7	3,9	3,1	290±20	220±15			
MoSi ₂ –SiC–LYA2	1760	97,3	0,4	5,7	3,2	350±20	265±20	210±10	180±10	17,4±0,2
MoSi ₂ –SiC–LYA4	1650	84,4	6,1			210±15				
MoSi ₂ –SiC–LYA4	1700	95,2	0,8	3,6	1,8	360±20	270±20	210±10	180±10	
MoSi ₂ –SiC–LYA4	1760	98,5	0,3	4,2	2,1	430±20	345±20	310±20	280±20	17,9±0,2
MoSi ₂ –SiC–NYA5	1650	76,8	18,4			205±15	140±10	105±10	80±10	
MoSi ₂ –SiC–NYA5	1700	84,3	10,7	2,6	1,7	230±20				
MoSi ₂ –SiC–NYA5	1735	90,8	3,7	2,8	2,4	245±20				
MoSi ₂ –SiC–NYA5	1760	94,2	2,5	7,5	3,6	290±20	195±10	175±10	140±10	14,6±0,2
MoSi ₂ –SiC–NGA1	1650	80,9	11,2			215±15	180±10	150±10	115±10	
MoSi ₂ –SiC–NGA1	1700	84,5	6,9	2,3	0,8	240±15	150±10	130±10	100±10	
MoSi ₂ –SiC–NGA1	1735	92,4	4,1	2,9	2,6	275±20				
MoSi ₂ –SiC–NGA1	1760	96,6	1,1	7,5	3,6	310±20	230±20	200±10	170±10	18,7±0,2

Таблица 55 – Параметры структуры и свойства керамик, полученных методом совместного осаждения

Наименование состава	Условия спекания			$\rho_{\text{отн}}, \%$	$P_{\text{откр.}}, \%$	$d_{\text{ср}}$ зерен, мкм	$d_{\text{ср}}$ пор, мкм	$E, \text{ГПа}$	$\sigma_{\text{изб}}, \text{МПа}$			$H_V, \text{ГПа}$
	$T_{\text{спек}},$ $^{\circ}\text{C}$	$P_{\text{гп}},$ МПа	$\tau, \text{мин}$						20 $^{\circ}\text{C}$	1000 $^{\circ}\text{C}$	1200 $^{\circ}\text{C}$	
$\text{MoSi}_2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	1450	30	15	97,3	0,6	6,65	1,26	450±20	470±20	450±20	395±20	13,9±0,2
$\text{MoSi}_2\text{-SiC-}$ $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	1850	0	60	96,3	0,6	3,1	2,7	400±20	290±15	200±15	160±10	17,9±0,2
$\text{MoSi}_2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{-}$ MgAl_2O_4	1800	0	60	98,4	0,4	7,1	2,1	420±20	290±15	270±15	240±15	13,4±0,2
$\text{MoSi}_2\text{-SiC-}$ $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{-MgAl}_2\text{O}_4$	1850	0	60	96,9	0,5	3,5	2,6	390±20	380±20	330±15	310±20	17,5±0,2
$\text{MoSi}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$	1450	30	15	92,3	1,3	5,7	1,6	330±20	265±20			11,9±0,2

В таблице 53 указаны свойства и структурные параметры материалов с добавками одиночного алюмината РЗЭ, как MoSi_2 , в так и в эквивалентную смесь $\text{MoSi}_2\text{--SiC}$. Также, для сравнения, приведены результаты испытаний спеченного в аналогичных условиях материалов системы $\text{SiC--Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Оксидные добавки вводили в количестве 15 об. %, за исключением двух серий образцов $\text{MoSi}_2\text{--SiC--}(5 \text{ об. \%}) \text{MgAl}_2\text{O}_4$, полученных горячим прессованием при давлении 30 МПа. Спекание SiC-содержащих керамик проводили в среде аргона, в остальных случаях – в вакууме.

Анализ структуры полученных материалов позволяет сделать следующие выводы. Керамика из дисилицида молибдена характеризуется значительным ростом размера зерен при термообработке – с 3 мкм до 7–11 мкм для температур ГП 1750 °С, свободного спекания 1800 °С. При этом максимальная относительная плотность (96 %) достигнута при использовании связки GdAlO_3 . С повышением температуры закономерно возрастает размер пор, микроструктура горячепрессованных материалов представлена на рисунке 144.

Наилучшими прочностными характеристиками обладает спеченный дисилицид молибдена с добавками иттрий-алюминиевого граната и магний-алюминиевой шпинели: модуль упругости 310–330 ГПа, предел прочности при изгибе 265–290 МПа, твёрдость 10,7–11,4 ГПа. Близкие к указанным показателям свойства для материала с добавкой алюмината неодима удалось получить только горячим прессованием при максимальных температуре ($E = 410 \text{ ГПа}$, $\sigma_{\text{изг}} = 265 \text{ МПа}$), причем для этого материала закономерно зафиксирован наибольший размер зерен MoSi_2 .

Для керамик на основе дисилицида молибдена с добавками алюминатов отмечено монотонное снижение высокотемпературной прочности при изгибе при повышении температуры испытаний на воздухе.

Максимальные значения твердости закономерно зафиксированы для образцов, содержащих гранат и шпинель, иначе говоря, для образцов, содержащих добавку, обладающую наибольшей твердостью.

Для составов с добавками LaAlO_3 и NdAlO_3 необходимо подбирать процессы вторичной консолидации более тщательно с целью повышения плотности керамик с 93–95 до 99 %. Изучение усадки подтверждает необходимость лучшего уплотнения образцов во время первичной консолидации.

Введение карбида кремния позволяет значительно уменьшить размер зерен при термическом компактировании (блокировать рекристаллизационные процессы), что позволяет получить материалы с размером зерна, не превышающем 4 мкм, уменьшить средний размер пор, и, как следствие, повысить прочность и модуль упругости материалов.

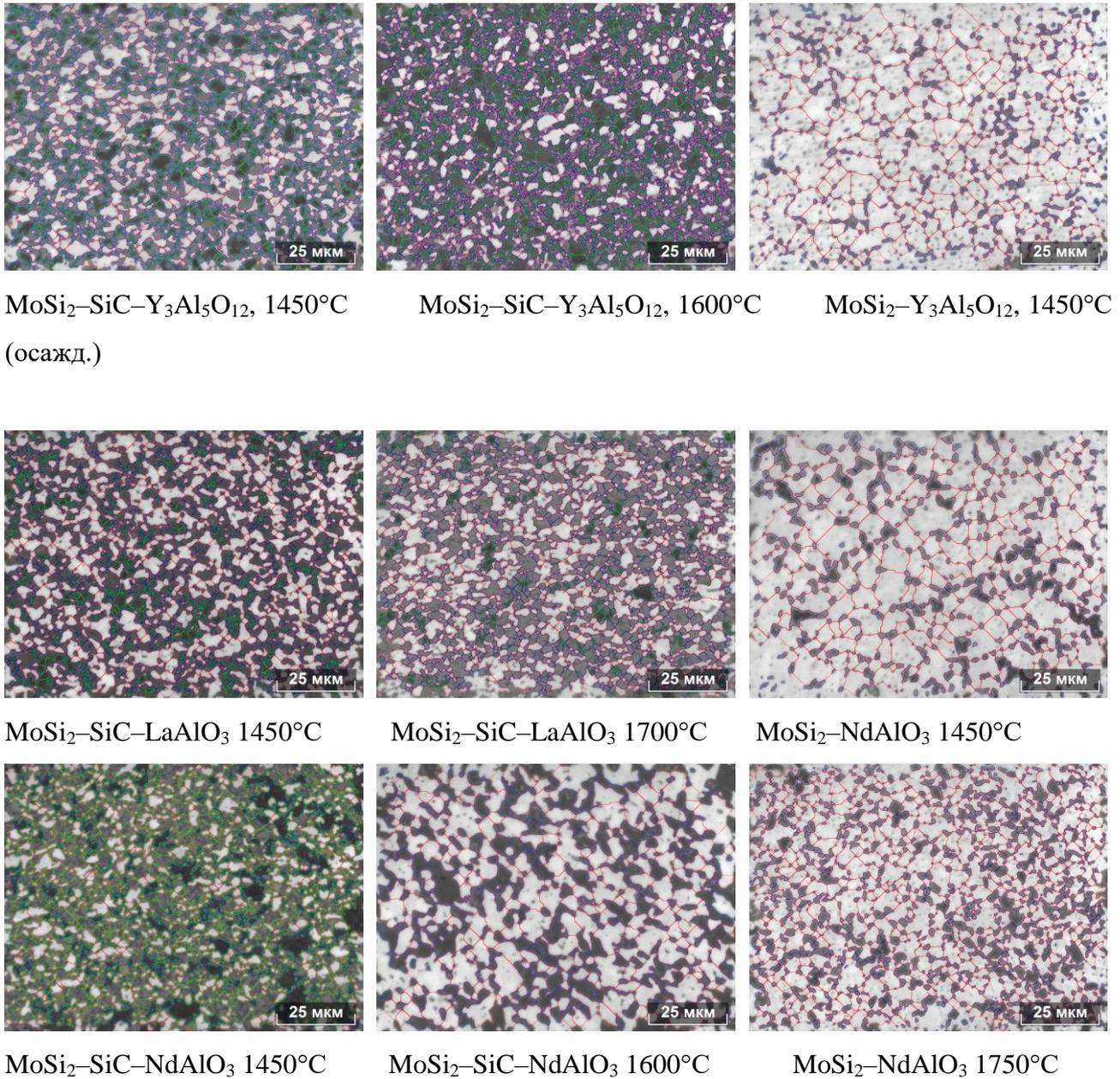


Рисунок 144 – Микроструктура образцов материалов с добавками сложных оксидов
(материалы получены методом горячего прессования)

Для высокоплотных материалов, содержащих карбид кремния, удастся достичь двукратного повышения твердости (до 19,4 ГПа) по сравнению с материалами на основе только дисилицида молибдена. Как и было отмечено ранее, наибольшей твердостью обладают материалы с добавками Y₃Al₅O₁₂ и MgAl₂O₄. Материалы, которые удалось получить с плотностью 99 % от теоретической, обладают максимальной прочностью среди рассмотренных – более 600 МПа, причем при $T = 1200$ °C их предел прочности при изгибе составляет более 500 МПа (состав MoSi₂-SiC-(5 об. %) MgAl₂O₄). При введение 15 %

оксидной добавки высоких прочностных показателей (415 МПа при 20 °С и 330 при 1200 °С) удалось достичь только для горячепрессованной керамики ($T = 1600$ °С, $P_{\text{тп}} = 30$ МПа) системы $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$ –(15 об. %) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, что по-видимому связано с минимизацией в данном материале размера зерен и пор.

Введение связок сложного состава эвтектических смесей двух алюминатов (таблица 54) позволяет снизить температуру свободного спекания до 1760 °С. Однако для материалов, содержащих алюминат неодима в ряде случаев средний размер зерен этих материалов достигает высоких значений (7,5 мкм), что приводит к закономерному уменьшению прочности. Наибольшими прочностными показателями характеризуются спеченные при максимальной температуре композиции $\text{MoSi}_2\text{-SiC-GYA5}$ и $\text{MoSi}_2\text{-SiC-LYA4}$ ($E = 395\text{--}430$ ГПа, $\sigma_{\text{изг}}$ (LYA4) 345 МПа при 20 °С и 280 при 1200 °С).

Применение метода совместного осаждения сложных оксидов на поверхность MoSi_2 и $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$ позволило получить материалы с плотностью более 95 % от теоретической как свободным спеканием, так и горячим прессованием при низкой температуре (таблица 55). Такие материалы превосходят материалы, полученные по традиционной технологии по основным физико-механическим свойствам.

5.2.4 Свойства материалов при повышенных температурах. Окалиностойкость

Было исследовано поведение материалов при повышенных температурах на воздухе. Изучалась динамика окисления образцов на воздухе при температуре 1280 °С с выдержкой в течение двух часов. Изучено длительное воздействие повышенной температуры ($T = 1400$ °С) также в окислительной воздушной среде с экспозицией материалов до 50 ч. При исследовании динамики окисления скорость подъема температуры составляла 250 град/час. Кривые изменения массы материалов на основе MoSi_2 с добавкой 15 об. % алюминатов РЗЭ представлены на рисунке 145. Анализируя приведенные кривые, можно сделать вывод, что наилучшим сопротивлением окислению на начальном этапе обладают материалы с добавками алюмината гадолиния и иттрий-алюминиевого граната. Они показывают минимальное изменение массы в процессе окисления (не более 0,6 %), однако характер изменения массы у всех исследуемых образцов значительно отличается в диапазоне температур 600–1200 °С, что связано со структурными особенностями материалов (открытой пористостью, распределением алюминатной фазы и размером зерен). Для всех моноалюминатов в интервале температур 450–900 °С фиксируется прирост массы с выходом

на «плато». В случае алюмината лантана затем наблюдается потеря массы, в то время как остальные материалы вплоть до начала выдержки показывают ее набор. В условиях выдержки все материалы демонстрируют снижение массы, в случае LaAlO_3 , NdAlO_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ достаточно существенное – от 0,8 до 1,5 %, при том, что общее изменение массы не превышает 3 %. Изучение продуктов окисления с помощью РЭМ показало, что в случае иттрий-содержащей добавки образуются $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, SiO_2 и MoO_3 . В случае материала с добавками алюмината лантана образуется рыхлый продукт, содержащий индивидуальные оксиды (MoO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 и молибдаты). Стеклофаза при данных температурах не образуется в значительном количестве. При изучении материала с добавками NdAlO_3 были обнаружены выплавки. При температуре более 900°C материалы с добавкой алюмината лантана демонстрируют устойчивое снижение массы, по-видимому, связанное с испарением продуктов окисления (Mo_xO_y) с поверхности через рыхлый слой.

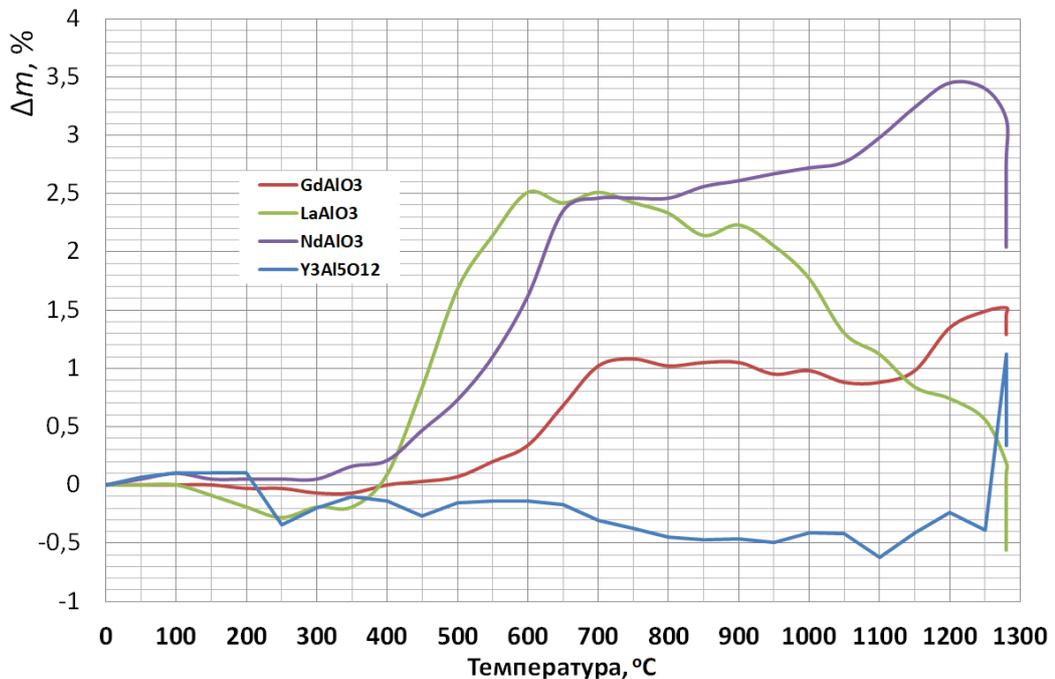
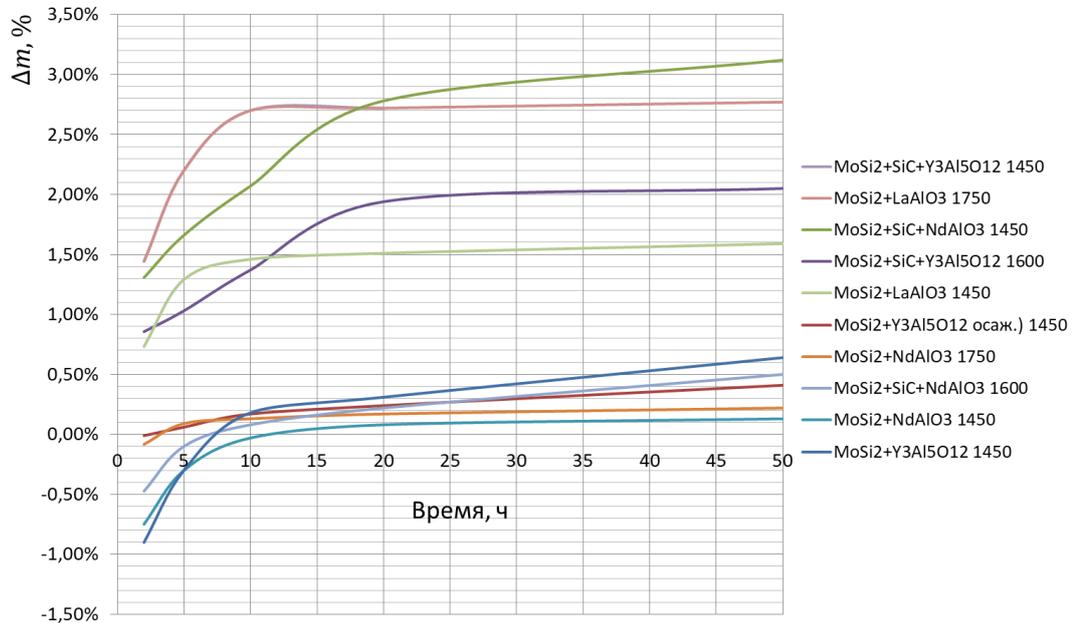


Рисунок 145 – Изменение массы образцов при нагревании

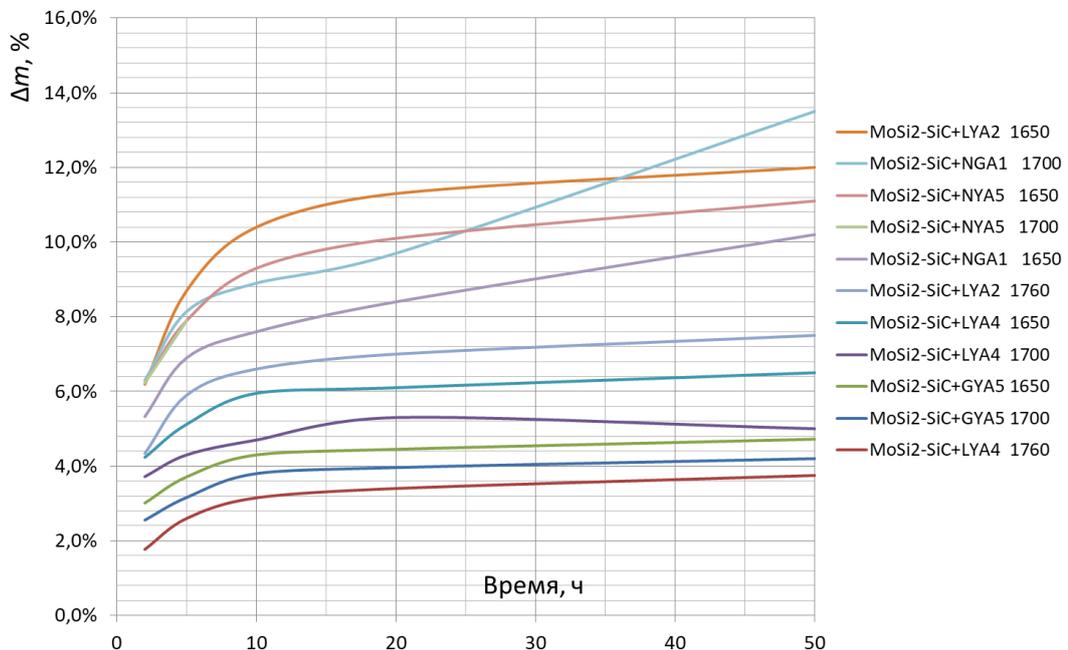
Для выявления влияния температуры и времени окисления на жаро- и окалиностойкость материалов на основе дисилицида молибдена и дисилицида молибдена с карбидом кремния были проведены исследования изменения массы опытных образцов, а также глубины и состояния окисленных слоев материалов.

Жаро- и окалиностойкость определяли при длительных выдержках опытных образцов в воздушной печи до 50 часов при температуре 1400°C , после охлаждения на образцах определяли изменение массы (рисунок 146) и остаточную прочность при трехточечном

изгибе. С увеличением экспозиции при высокотемпературном окислении предел прочности материала уменьшается до 40–90 МПа. Общий вид образцов после 50 ч экспозиции представлены на рисунках 147, 148.



а) добавки алюминатов РЗЭ, материалы получены горячим прессованием



б) добавки двойных оксидных эвтектик, материалы получены свободным спеканием

Рисунок 146 – Относительное изменение массы материалов, содержащих различные оксидные добавки, при окислении при $T = 1400 \text{ }^\circ\text{C}$



$\text{MoSi}_2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, 1450 °C



$\text{MoSi}_2\text{-SiC-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, 1450 °C



$\text{MoSi}_2\text{-SiC-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, 1600 °C



$\text{MoSi}_2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (осажд.), 1450 °C



$\text{MoSi}_2\text{-LaAlO}_3$, 1450 °C



$\text{MoSi}_2\text{-LaAlO}_3$, 1600 °C



$\text{MoSi}_2\text{-NdAlO}_3$, 1450 °C



$\text{MoSi}_2\text{-NdAlO}_3$, 1750 °C



$\text{MoSi}_2\text{-SiC-NdAlO}_3$, 1450 °C



$\text{MoSi}_2\text{-SiC-NdAlO}_3$, 1600 °C

Рисунок 147 – Фотографии образцов после испытаний на окислительную стойкость (материалы получены горячим прессованием)

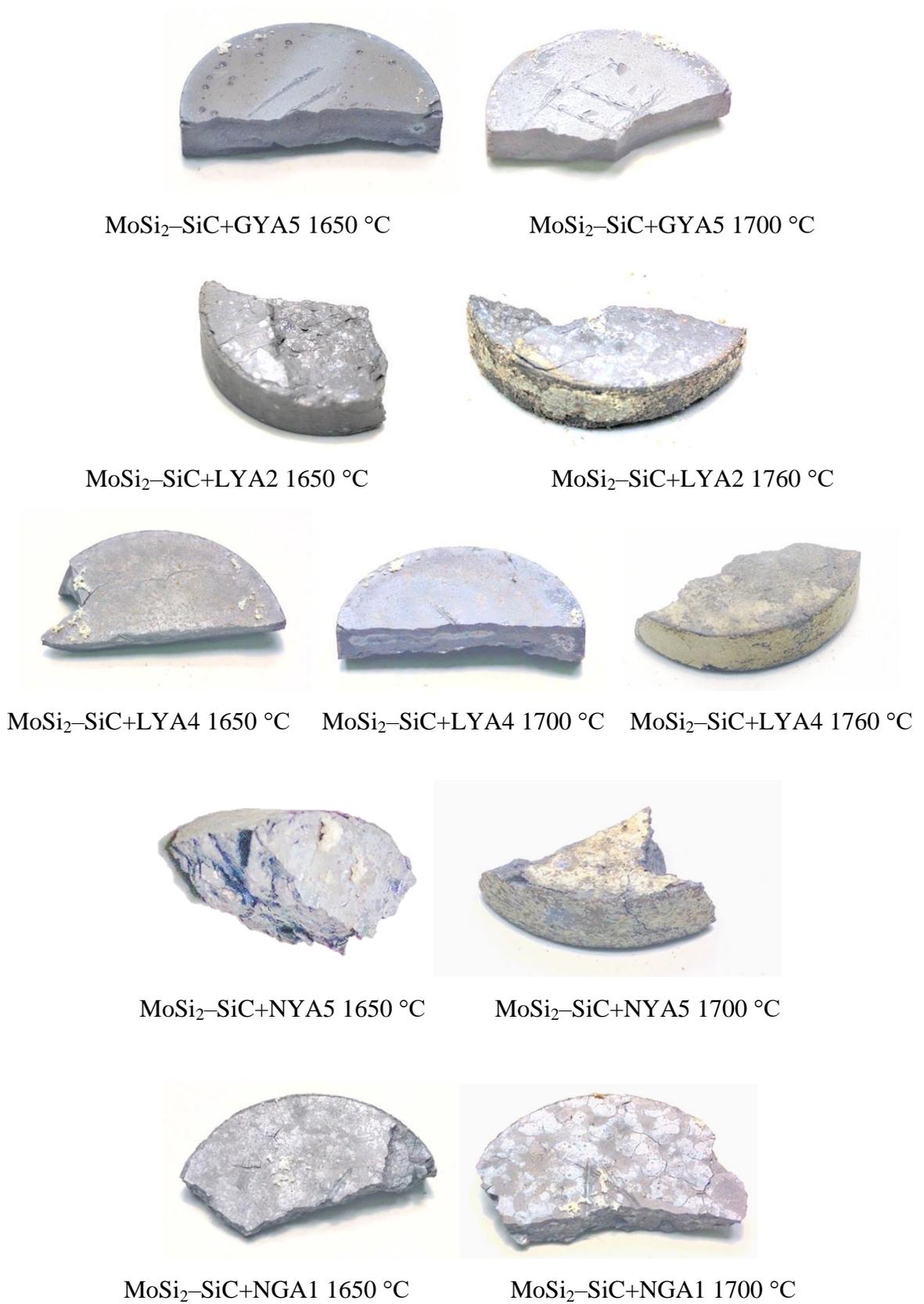


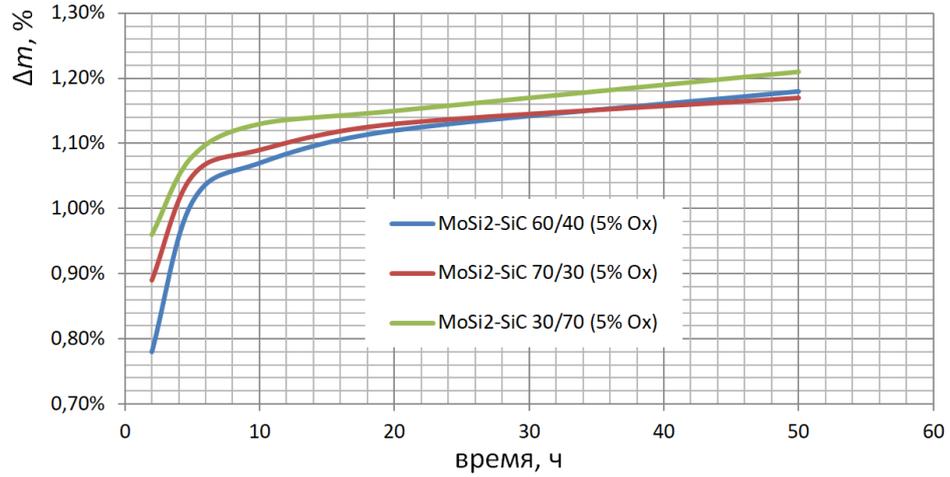
Рисунок 148 – Фотографии образцов после испытаний на окислительную стойкость (материалы получены свободным спеканием)

Перед длительными выдержками в условиях окисления при 1400 °С, образцы были предварительно термообработаны на воздухе в течение 2 часов при $T = 1400$ °С, скорость нагрева и охлаждения 250 град/час. Это позволило сформировать на поверхности образцов первичный защитный слой продуктов окисления. При этом было определено изменение массы образцов, которое отложено в качестве начальной точки на графиках изменения массы (рисунки 146, 149).

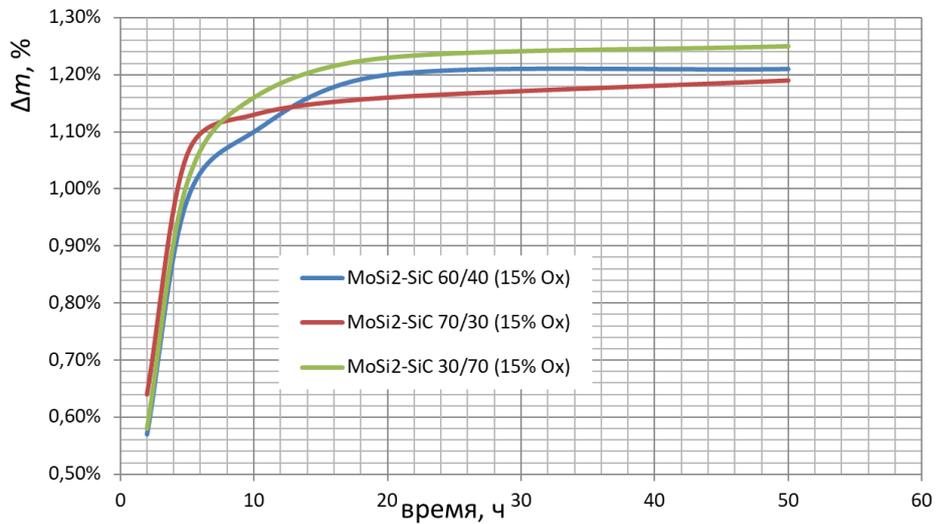
Полученные данные позволяют сделать следующие общие выводы: для большинства материалов системы $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$ защитное покрытие окончательно формируется в течение первых 5–7 часов окисления, далее окисление материалов, по-видимому, переходит в диффузионную стадию и контролируется поступлением атомов кислорода через слой стеклообразных продуктов и ортосиликатов РЗЭ. Для материалов, отличающихся высокими значениями открытой пористости – $\text{MoSi}_2\text{-SiC-NdAlO}_3$, ГП, 1450 °С, $\text{MoSi}_2\text{-SiC-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, ГП, 1600 °С – образование защитного слоя происходит только при 20-часовой выдержке. Также для спеченных материалов с добавкой NGA1 отмечено значительное окисление с постоянной скоростью в течение всего периода выдержки. По-видимому, в этом случае не формируется плотный защитный слой, поверхность образцов (рисунок 148) покрыта трещинами, содержит сегрегированные продукты окисления и в ряде случаев защитный слой поврежден.

Влияние соотношения компонентов $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$ и количества оксидной добавки изучали на составах с введением шпинели и смеси шпинель–гранат, рисунок 149.

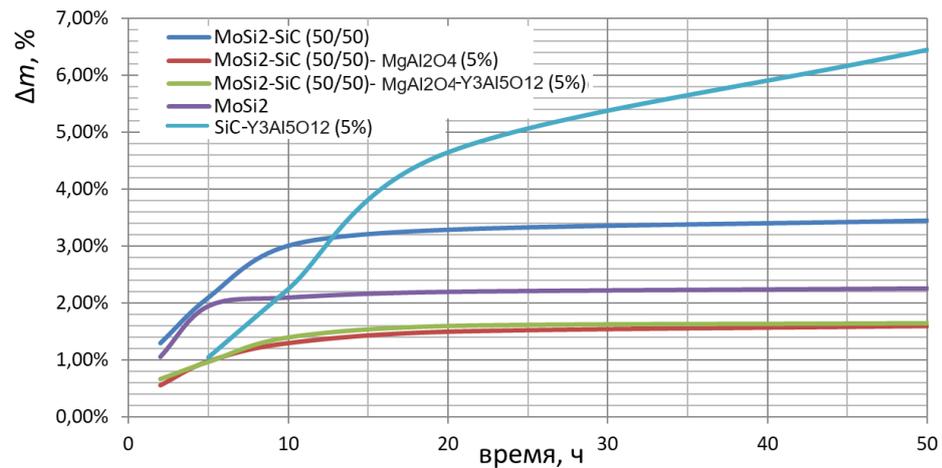
Чем больше в материале содержится карбида кремния, тем больше его изменение массы в течение 50 часов и, следовательно, именно содержанием силицидного компонента регулируется окалиностойкость. Добавление оксидов улучшает сопротивление окислению материалов как за счет меньшей пористости, так и за счет образования двуслойных продуктов на поверхности (стекло и кубические силикаты и алюминаты). Подобный эффект был также выявлен в работах [113, 125]. У карбида кремния с добавкой $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ даже в течение 50 часов не образуется плотного защитного покрытия, что связано с образованием газообразных продуктов (CO , CO_2) при окислении, которые выходят на поверхность разрушая защитный слой. В случае смешанных материалов при введении 30 и более об. % дисилицида молибдена, такие материалы характеризуются схожей окалиностойкостью (Δm не более 1,25 %) не зависимо от количества введенной оксидной добавки; защитный слой полностью формируется в течение 8 часов.



а) материалы с 5 об. % добавки смеси $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$



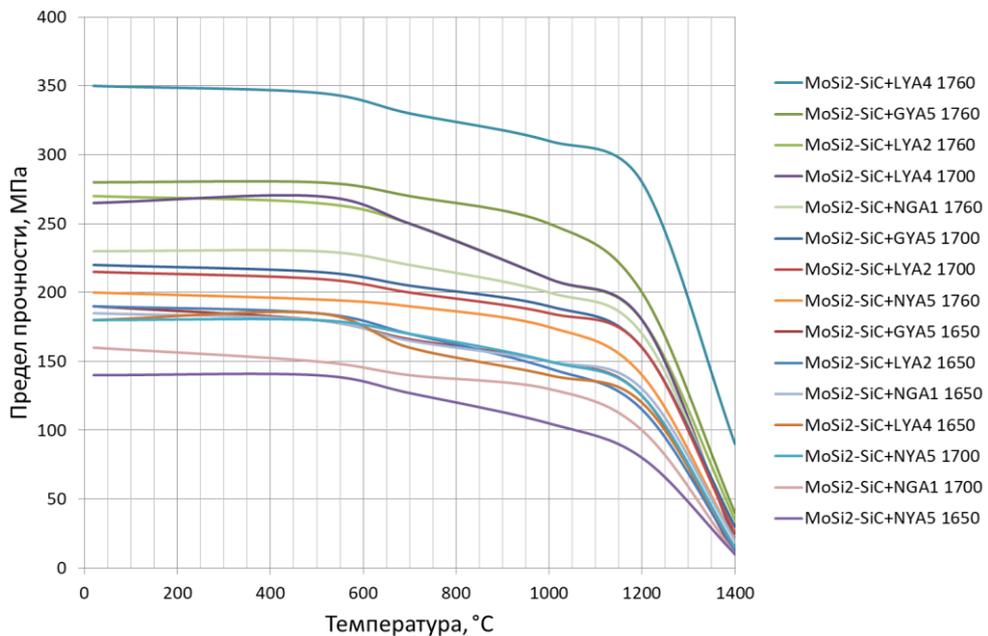
б) материалы с 15 об. % добавки смеси $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$



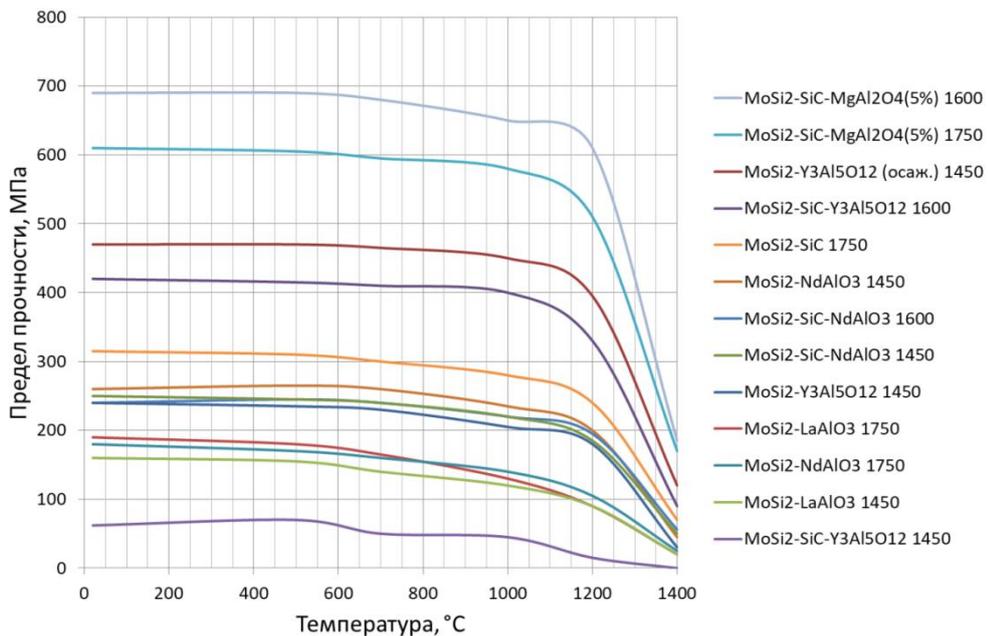
в) материалы системы $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$ с добавками и без

Рисунок 149 – Относительное изменение массы материалов с различным соотношением компонентов при окислении при $T = 1400\text{ }^\circ\text{C}$

Была исследована зависимость предела прочности при трехточечном изгибе от температуры при нагревании материалов на воздухе (рисунок 150). Материалы из эквивалентных смесей $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$ с добавками двух сложных оксидов (рисунок 150 а) демонстрируют неизменность предела прочности до 600 °С, затем плавное его снижение до 1000 °С (уменьшение в пределах 15–20 %), затем прочность резко падает: при 1200 °С на 30–50 %, что является пределом их высокотемпературного применения, при 1400 °С прочность падает в несколько раз. Из всех представленных материалов только состав $\text{MoSi}_2\text{-SiC+LYA2}$ сохраняет предел прочности на уровне 100 МПа.



а) добавки двойных оксидных эвтектик, материалы получены свободным спеканием

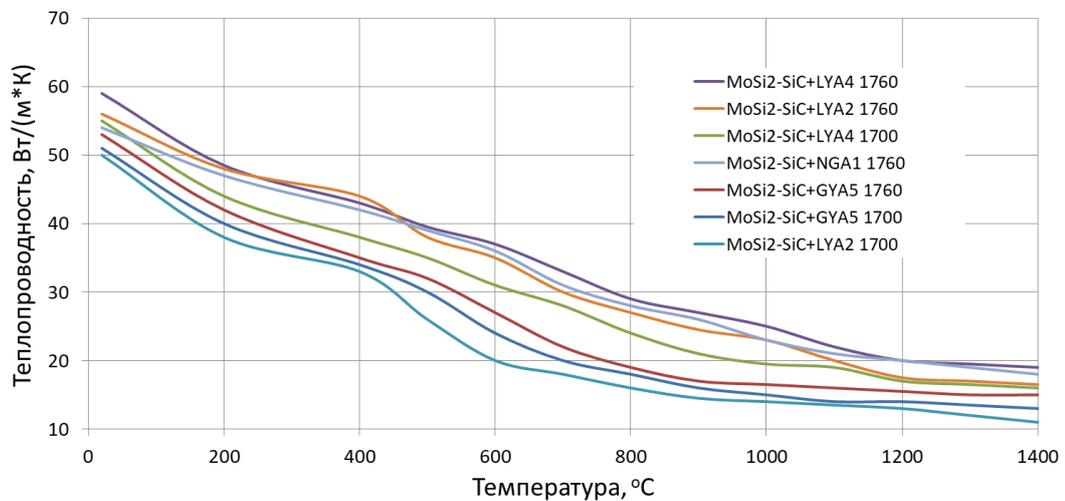


б) добавки алюминатов РЗЭ, материалы получены горячим прессованием

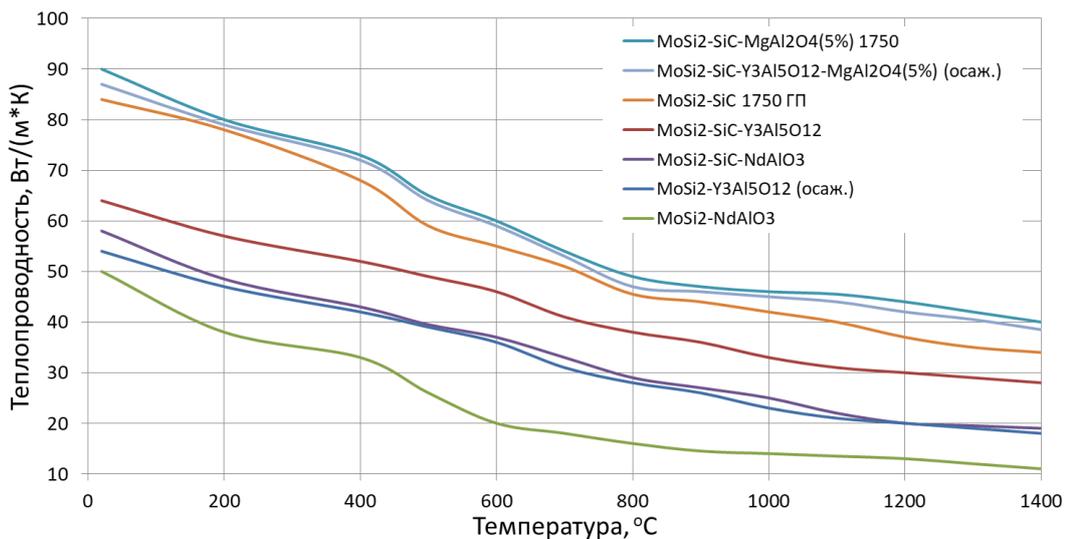
Рисунок 150 – Температурная зависимость предела прочности при изгибе

Горячепрессованные материалы на основе MoSi_2 , эквивалентных смесей $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$ с добавками алюминатов РЗЭ и шпинели (рисунок 150 б), демонстрируют схожую тенденцию изменения прочности. Материалы с добавками шпинели и осажденного граната, содержащие SiC, сохраняют приемлемую конструкционную прочность до 1200°C , а при 1400°C характеризуются уровнем $\sigma > 200$ МПа. Дисульфидмолибденовая керамика теряет прочность начиная с 600°C .

Теплопроводность всех исследованных материалов закономерно уменьшается с ростом температуры и характер ее изменения определяется в первую очередь соотношением SiC и MoSi_2 (рисунок 151).



а) добавки двойных оксидных эвтектик, материалы получены свободным спеканием



б) добавки алюминатов РЗЭ, материалы получены горячим прессованием и материалы, полученные методом соосаждения

Рисунок 151– Зависимость теплопроводности материалов от температуры

Вклад количества оксидной компоненты в изменение теплофизических характеристик материала за счет локализации последней в межзеренном пространстве без образования трехмерного каркаса сводится к уменьшению теплопроводности примерно на 20 % по отношению к материалу, спеченному (горячепрессованному) без оксидных связей с учетом ее экстраполяции на беспористое состояние для обоих материалов.

Определение удельного объемного сопротивления материалов проводили по методике, представленной в разделе 2.2.14. Для обеспечения надежного электрического контакта между зондом и образцом, последний в точке контакта покрывали галлий-индиевой электропроводной пастой. Образцы также шлифовали по поверхности. Для определения электропроводности были отобраны материалы с относительно высокой плотностью, объемное соотношение $\text{MoSi}_2 : \text{SiC} - 1:1$. Данные представлены в таблице 56.

Таблица 56 – Удельное электрическое сопротивление материалов системы $\text{MoSi}_2\text{-SiC-Me'Me''O}_x$ при комнатной температуре

Материал	Относительная плотность, %	$\rho_{\text{уд}}$, Ом/мм		
		Постоянный ток DC	Переменный ток AC, частота	
			10 кГц	100 кГц
$\text{SiC-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	97,5	>10000	>10000	-
$\text{MoSi}_2\text{-NdAlO}_3$	90	0,69	0,17	-
$\text{MoSi}_2\text{-LaAlO}_3$	91	0,40	0,45	-
$\text{MoSi}_2\text{-GdAlO}_3$	92	0,37	0,22	-
$\text{MoSi}_2\text{-SiC}$	87	34,3	32,2	18,8
$\text{MoSi}_2\text{-SiC-NdAlO}_3$	96,5	0,48	0,37	-
ГП $\text{MoSi}_2\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	97	5,16	1,72	3,87
ГП $\text{MoSi}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$	92	5,39	4,49	-
ГП $\text{MoSi}_2\text{+SiC}$	98,5	4,44	1,11	2,52
ГП $\text{MoSi}_2\text{-SiC-YAG}$ (осажд.)	97	7,40	8,78	13,1
ГП $\text{MoSi}_2\text{-SiC-MgAl}_2\text{O}_4$ (5 %) (осажд.)	99	13,2	37,4	15,2
ГП $\text{MoSi}_2\text{-SiC-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ (осажд.)	97	14,1	16,7	9,37

Сравнение представленных характеристик позволяет сделать следующие выводы: уровень электрического сопротивления материалов на основе дисилицида молибдена спеченных при температуре 1700 °С, оказался на порядок ниже, чем у схожих по составу горячепрессованных ($T_{\text{ГП}} = 1450$ °С), имеющих на 5 % меньшую пористость, что может быть связано только с особенностью их структуры – более равномерным распределением мелкозернистой алюминатной добавки (изолятора) между зернами электропроводящей фазы силицида, и соответственно сокращением путей протекания тока. При добавлении карбида

кремния в материал, получаемый свободным спеканием, электрическое сопротивление возрастает не только из-за уменьшения объема проводящей фазы, но и в связи с ростом пористости. Материалы, состоящие из смесей $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$ и осажденных алюминатов различного состава характеризуются повышенным сопротивлением, несмотря на параметры относительной плотности близкие к теоретической, что связано с более полным экранированием проводящих компонентов диэлектриком.

Выводы по главе 5

Оксидные композиционные материалы на основе алюминатов и гранатов РЗЭ перспективны в качестве защитных слоев или компонентов высокотемпературного стеклокристаллического покрытия на поверхности дисилицида молибдена для защиты последнего от окисления. Применение оксидных фаз в объеме материала, позволит уменьшить высокотемпературную ползучесть и увеличить температурный интервал эксплуатации материалов на основе системы SiC-MoSi_2 .

Экспериментально путем доказана возможность создания широкого класса керамик, продемонстрировавших высокую жаростойкость и жаропрочность материалов на основе SiC и MoSi_2 путём спекания с добавками-активаторами с образованием сложных оксидов. Отработаны технологические режимы получения сложных оксидов синтезом из смесей порошков оксидов РЗЭ и оксида алюминия с различным стехиометрическим соотношением компонентов. Технология включает в себя совместный помол, формование полусухим прессованием и термообработку методом свободного спекания при $T = 1700\text{--}1850\text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме, либо горячее прессование для получения керамических материалов с экстремальными характеристиками.

Сравнительная оценка окалинстойкости керамических материалов в системе $\text{MoSi}_2\text{-SiC-Al}_2\text{O}_3\text{+R}_2\text{O}_3(\text{R}'_2\text{O}_3, \text{R}''_2\text{O}_3)$ при температуре до $1400\text{ }^\circ\text{C}$ при длительных выдержках позволяет сделать вывод, что лучше всех окислению сопротивляется составы с иттрий-алюминиевым гранатом и алюминатами неодима и лантана из-за образования высоковязких стеклообразных пленок, защищающих материал от проникновения кислорода. Также на поверхности керамики формируется слой силикатов РЗЭ вместе со стеклофазой защищающий материал от окисления.

Определенный комплекс физико-механических свойства материалов и их зависимость от температуры позволяет судить о возможности использования данных материалов в качестве конструкционных и высокотемпературных конструкционных.

Достигнутый уровень электрофизических и теплофизических характеристик материалов, а также их высокотемпературная прочность и окалинстойкость позволяют рекомендовать их для производства нагревательных элементов.

6 Окалиностойкие композиционные керамические материалы
на основе систем $\text{SiC-MoSi}_2\text{-Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$

Актуальной является задача создания нового класса высокотемпературных материалов, предназначенных для службы в окислительной среде при температурах 1200–1600 °С. При этом необходимо решать задачу по минимизации веса конструкции двигателя в целом и отдельных его элементов (в частности, детали горячего тракта турбинной группы, кромочные и сопловые материалы) и повышению их жаро-, окалиностойкости и жаропрочности. Используемые в настоящее время материалы на основе суперсплавов (Ni, Ti, Mo...) характеризуются ограниченной температурой эксплуатации – 1250 °С и высокой плотностью около 8–9 г/см³). Требования к служебным характеристикам материалов обуславливают химическую совместимость компонентов между собой, минимизацию взаимодействия компонентов и среды, совместимость по термомеханическим свойствам, реализацию повышенных физико-механических характеристик. Таким комплексом служебных свойств обладают многокомпонентные упрочненные филаментными структурными элементами композиционные материалы, а также спеченные, высокодисперсные керамические материалы – модели эвтектик грубого конгломерата, в частности трехкомпонентные, созданные на основе тройных эвтектических систем, в которых каждый компонент вносит свой парциальный вклад в свойства композита.

Существует около 300 соединений, температура плавления которых превышает 2000 °С. В той или иной степени, данным требованиям отвечают карбид кремния, карбиды, нитриды и бориды переходных металлов. Однако, мономатериалы на их основе не способны в полной мере отвечать поставленным требованиям ввиду низкой стойкости к окислению и низкой термостойкости. Оксидные материалы характеризуются низкой трещиностойкостью и имеют низкую прочность при высоких температурах. Силициды переходных металлов склонны к ползучести, а также теряют свои свойства при циклических нагрузках. Высокая температура ($T_{\text{сп}} > 2100$ °С), необходимая для получения плотной однофазной боридной керамики свободным спеканием первично консолидированных порошков указанных веществ, провоцирует рост зёрен и как следствие – снижение уровня механических свойств материала, в частности термостойкости, что приводит к преждевременному разрушению изделий, в особенности при циклической эксплуатации.

Исходя из этого, можно ожидать, что композиционные керамические материалы, включающие в состав материалы разной природы, будут избавлены от указанных недостатков. Композиционные материалы, включающие термодинамически совместимые с боридами и карбидами фазы (в первую очередь – SiC), позволяют реализовать в материале

комплекс свойств, недостижимый в мономатериалах. Поиск технологических приемов получения и оптимизированных составов, позволяющих проектировать материал, обладающий труднодостижимым сочетанием свойств: жаростойкости и жаропрочности, тугоплавкости, высоких физико-механических характеристик, низкой плотности, стойкости к различным излучениям, является актуальной научной задачей, решение которой обеспечит интенсификацию стратегически важных разработок новых жаростойких и жаропрочных материалов.

Перспективными являются системы $\text{SiC-MoSi}_2\text{-MeB}_2$. В окислительной среде при высоких температурах борид металла переходит в оксид, который формирует барьерный слой. Тугоплавкие кремнийсодержащие соединения обладают важной особенностью сохранять устойчивость и работоспособность в окислительных средах при высоких температурах. Наивысшим уровнем жаропрочности обладает дисилицид молибдена, имеющий высокий предел прочности при изгибе – 400–450 МПа и перспективный для применения в качестве футеровок камер сгорания реактивных двигателей, передних кромок высокоскоростных летательных аппаратов, в головных частях снарядов и др. Также дисилицид молибдена повышает жаростойкость материала благодаря дополнительному источнику кремния и способствует снижению пористости компактного материала.

6.1 Композиционные керамические материалы на основе системы $\text{SiC-MoSi}_2\text{-TiB}_2$

В работах [8, 3, 448] было отмечено, что материалы системы $\text{MoSi}_2\text{-SiC-TiB}_2(\text{ZrB}_2)$ могут быть перспективными композиционными керамиками на основе дисилицида молибдена. Ранее было показано, что SiC сосуществует с большим количеством тугоплавких соединений, среди которых как карбиды (TiC, ZrC, HfC, NbC, TaC), так и бориды (TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2) переходных металлов. Наибольший интерес представляют системы SiC-TiB_2 и SiC-ZrB_2 . О трехкомпонентной диаграмме состояния системы $\text{MoSi}_2\text{-SiC-TiB}_2$ нет информации, поэтому представляет большой интерес получить материалы на ее основе.

Целью данного раздела работы является спекание плотных керамических материалов на основе MoSi_2 методом твердофазного спекания с добавлением армирующих частиц SiC и TiB_2 , изучение структуры и механических свойств полученных композитов.

Для получения спеченных композиционных материалов систем $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$, $\text{MoSi}_2\text{-SiC-TiB}_2$ в качестве исходных компонентов использовали следующие порошки: MoSi_2 $d_{\text{cp}} = 6,5$ мкм; SiC $d_{\text{cp}} = 0,8$ мкм; TiB_2 $d_{\text{cp}} = 14,3$ мкм. Порошки MoSi_2 и TiB_2 дополнительно измельчали в вибрационной мельнице в изопропиловом спирте в течение 60 часов. Размер частиц порошков после измельчения составлял: MoSi_2 $d_{\text{cp}} = 0,85$ мкм; TiB_2 $d_{\text{cp}} = 0,78$ мкм.

Материалы были приготовлены по стандартной керамической технологии, включающей смешивание порошков в барабанном смесителе в среде бензина с одновременным введением временного технологического связующего (4 % мас. парафина). Составы образцов представлены в таблице 57. Из шихты на гидравлическом прессе при давлении 100 МПа формовали образцы заготовок размером $6 \times 6 \times 50$ мм и $\varnothing 25 \times 8$ мм. Образцы сушили при температуре 120 °С в течение 3 ч и спекали в электропечи при температурах 1800, 1850, 1900 и 1950 °С в среде аргона в течение 1 ч.

Температура твердофазного спекания материалов была определена путем анализа зависимостей усадки при нагревании образцов до температуры 1900 °С в среде аргона (при температуре ниже эвтектической). Ранее, в [377 и раздел 3.2.1], было показано, что минимальная температура образования жидкой фазы (эвтектическая температура) в системе $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$ составляет 1910 °С при соотношении компонентов 80 % мол. MoSi_2 + 20 % об. SiC.

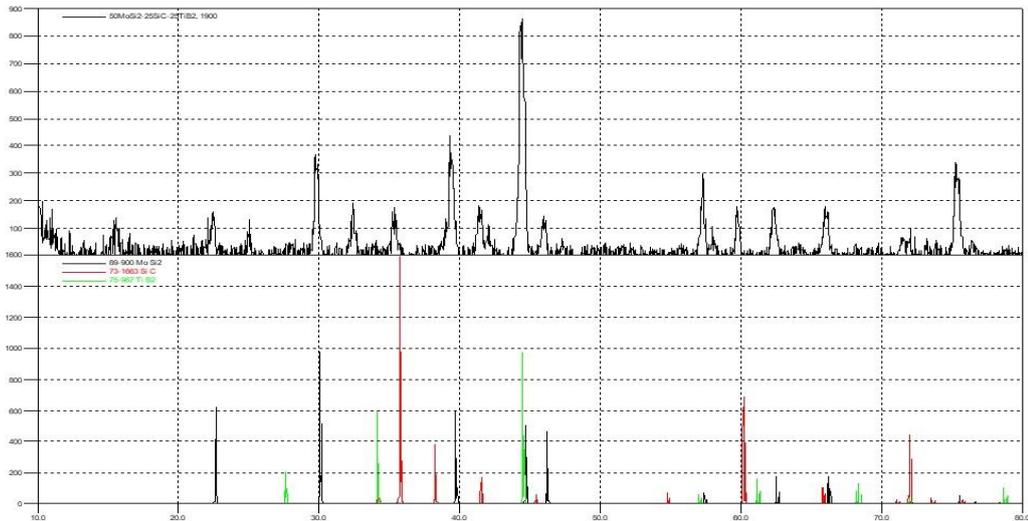
Усадка увеличивается при введении в материал третьего компонента TiB_2 (таблица 57). Добавление TiB_2 и его равномерное распределение в материале приводит к образованию жесткого огнеупорного каркаса из частиц SiC и TiB_2 , а дисилицид молибдена, как наименее огнеупорный компонент ($T_{\text{пл}}(\text{MoSi}_2) = 2020$ °С) при контактном плавлении с SiC и TiB_2 , действует как источник жидкой фазы, которая активизирует процесс уплотнения материалы. Когда в материал на основе MoSi_2 вводится больше огнеупорных компонентов ($T_{\text{пл}}(\text{SiC}) = 2760$ °С и $T_{\text{пл}}(\text{TiB}_2) = 3225$ °С), температура достижения максимальной усадки увеличивается.

Образцы, спеченные при температуре, близкой к температуре максимальной усадки, не достигают максимального уплотнения, что, скорее всего, связано с невозможностью осуществить окончательное уплотнение материала по твердофазному механизму спекания. При значительном перегреве (более 50 °С) наблюдается значительный рост зерна, и повышение пористости, которое связано с началом испарения SiC, и при температуре более 1900 °С – потерей кремния дисилицидом молибдена с частичным образованием Mo_5Si_3 , что подтверждается данными РФА (рисунок 152).

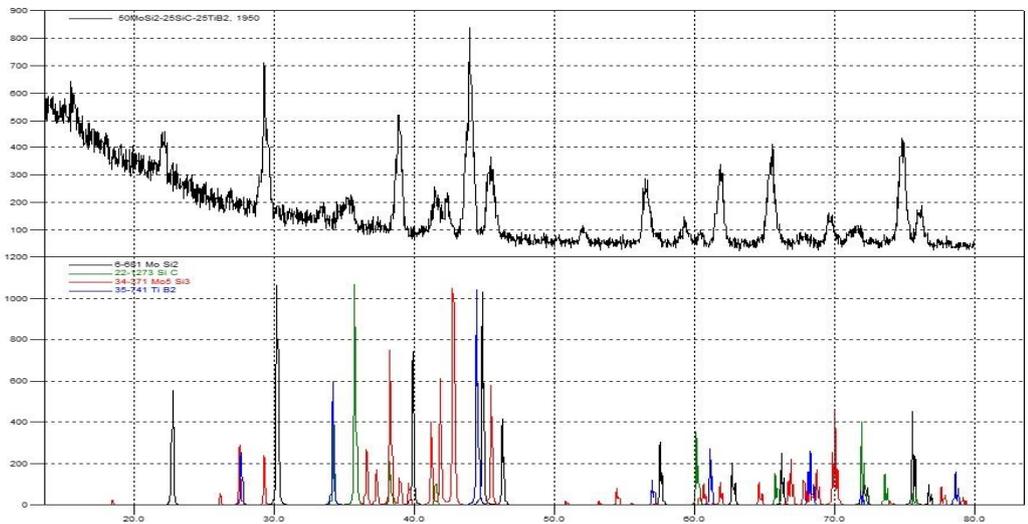
На модуль упругости материалов влияет наличие дефектов (микротрещин, пор и т.д.). Поскольку бориды переходных металлов характеризуются большим значением модуля упругости, с увеличением содержания TiB_2 в составе материала этот параметр увеличивается, причем в некоторой мере и за счет за счет приближения плотности материала к теоретической.

Таблица 57 – Усадка и свойства керамик на основе системы $\text{MoSi}_2\text{-SiC-TiB}_2$

Наименование состава	Объемное содержание компонента, %			$T_{\text{спек}}, ^\circ\text{C}$	Усадка, %	$\rho_{\text{отн}}, \%$	$\Delta m, \%$	$\sigma_{\text{изб}}, \text{МПа}$	$E_{\pm 10}, \text{ГПа}$	$H_V_{\pm 2}, \text{ГПа}$	$K_{1C}, \text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$
	MoSi_2	SiC	TiB_2								
75 MoSi_2 -25 SiC , 1800	75	25	–	1800	8,8	91,2	0,1	320±15			
75 MoSi_2 -25 SiC , 1850	75	25	–	1850	11,2	96,8	0,1	380±15	415	16,0	3,2
75 MoSi_2 -25 SiC , 1900	75	25	–	1900	18,5	97,6	0,4	350±15	410	16,3	
60 MoSi_2 -40 SiC , 1850	60	40	–	1850	9,3	88,5	0,2	210±15	330		
60 MoSi_2 -40 SiC , 1900	60	40	–	1900	9,8	97,4	0,3	405±20	420	18,7	3,4
60 MoSi_2 -40 SiC , 1650	60	40	–	1950	14,7	98,3	0,5	360±15	405		
80 MoSi_2 -10 SiC -10 TiB_2 , 1800	80	10	10	1800	12,5	95,3	0,3	340±15	395		
80 MoSi_2 -10 SiC -10 TiB_2 , 1850	80	10	10	1850	14,7	98,1	0,3	430±20	445	15,8	3,7
80 MoSi_2 -10 SiC -10 TiB_2 , 1900	80	10	10	1900	20,5	98,6	0,5	390±15	450		
33 MoSi_2 -33 SiC -33 TiB_2 , 1900	33,4	33,3	33,3	1900	17,2	97,9	0,5	455±20	440		
33 MoSi_2 -33 SiC -33 TiB_2 , 1950	33,4	33,3	33,3	1950	18,7	99,0	0,3	505±15	470	25,0	4,4
50 MoSi_2 -15 SiC -35 TiB_2 , 1900	50	15	35	1900	18,4	98,7	0,4	465±15	440		
50 MoSi_2 -15 SiC -35 TiB_2 , 1950	50	15	35	1950	19,5	99,3	0,3	520±20	470	22,1	4,2
50 MoSi_2 -25 SiC -25 TiB_2 , 1850	50	25	25	1850	15,7	96,8	0,4	370±15	420		
50 MoSi_2 -25 SiC -25 TiB_2 , 1900	50	25	25	1900	16,8	99,0	0,4	495±20	460	21,7	4,0
50 MoSi_2 -25 SiC -25 TiB_2 , 1950	50	25	25	1950	20,3	99,2	0,5	405±15	460	20,9	



а)



б)

Рисунок 152–Рентгенофазовый анализ состава $50\text{MoSi}_2\text{--}25\text{SiC--}25\text{TiB}_2$ при температуре а) $1900\text{ }^\circ\text{C}$, б) $1950\text{ }^\circ\text{C}$

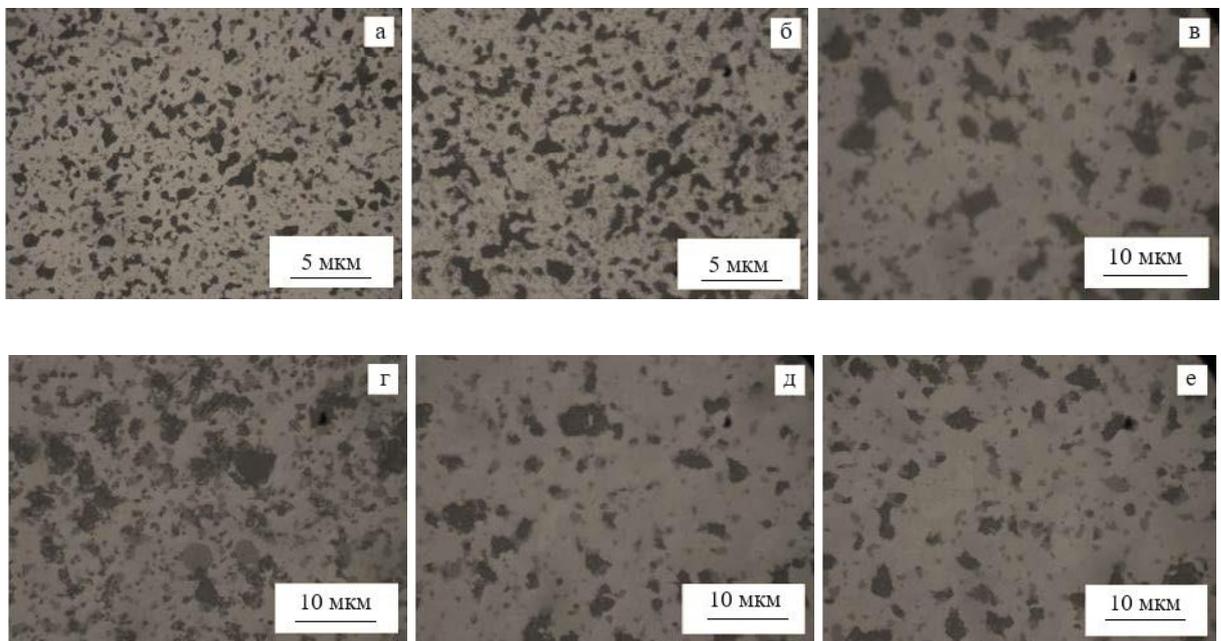
Важной характеристикой композиционных материалов является стойкость к растрескиванию, также зависящая от плотности и структурных дефектов (пористости) материала. Получение мелкозернистой структуры материалов на основе трёхкомпонентной системы возможно, так как каждый дополнительный компонент является ингибитором образования зерен. Следовательно, композиции, содержащие TiB_2 , характеризуются повышенной плотностью и, как следствие, более высокими уровнями трещиностойкости и прочности при изгибе.

Твердость материалов является в значительной степени аддитивной величиной, при высоком содержании диборида титана ($H_V = 33,7\text{ ГПа}$) значение H_V композита увеличивается. Трещины в материале распространяются в основном по межкристаллитному

механизму, огибая зерна, что при использовании трехкомпонентных систем приводит к увеличению пути распространения трещины и, как следствие, к увеличению коэффициента трещиностойкости. Максимальное значение коэффициента $K_{1C} = 4,4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, достигается при эквивалентном объемном содержании компонентов в материале – 33,4 об. % MoSi_2 + 33,3 об. % SiC + 33,3 об. % TiB_2 .

Прочностные свойства спеченных материалов, а также упругие характеристики зависят от плотности, определяемой технологическими условиями спекания. Высокая прочность при изгибе достигается у композиционных материалов с высоким содержанием TiB_2 при температуре, обеспечивающей частичное плавление компонентов (и, в то же время, их незначительное испарение). Для композиций $33\text{MoSi}_2\text{-}33\text{SiC}\text{-}33\text{TiB}_2$ и $50\text{MoSi}_2\text{-}15\text{SiC}\text{-}35\text{TiB}_2$, с повышением температуры (более $1950 \text{ }^\circ\text{C}$) наблюдается резкое снижение прочности, что, скорее всего, связано с испарением кремния, образующегося при частичной металлизации химической связи в MoSi_2 с превращением его в Mo_5Si_3 и вытеснением жидкой фазы на поверхность материала с образованием пор в объеме материала [449].

На рисунке 153 показаны микроструктуры композиционных материалов систем $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$ и $\text{MoSi}_2\text{-SiC-TiB}_2$, где светло-серой фазой является MoSi_2 , темной фазой является SiC , а темно-серой фазой является TiB_2 .



составы: а – $75\text{MoSi}_2\text{-}25\text{SiC}$, 1850; б – $60\text{MoSi}_2\text{-}40\text{SiC}$, 1900;
 в – $80\text{MoSi}_2\text{-}10\text{SiC}\text{-}10\text{TiB}_2$, 1850; г – $33\text{MoSi}_2\text{-}33\text{SiC}\text{-}33\text{TiB}_2$, 1950;
 д – $50\text{MoSi}_2\text{-}15\text{SiC}\text{-}35\text{TiB}_2$, 1950; е – $50\text{MoSi}_2\text{-}25\text{SiC}\text{-}25\text{TiB}_2$, 1900

Рисунок 153 – Микроструктура образцов материалов на основе систем $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$ и $\text{MoSi}_2\text{-SiC-TiB}_2$, материалы получены при оптимальной температуре спекания

В данном разделе работе показано, что применяя добавки SiC и TiB₂ можно свободным спеканием получить керамические материалы на основе MoSi₂, обладающие высокой термостойкостью композита и улучшенным уровнем физико-механических свойств. Для состава 50,0 об. % MoSi₂ + 15,0 об. % SiC + 35,0 об. % TiB₂ при оптимальной температуре спекания 1950 °С удалось получить материал с относительной плотностью более 99,0 %, обладающий наилучшими физическими и механическими свойствами: $E = 470 \pm 10$ ГПа; $\sigma_{\text{изг}} = 520 \pm 10$ МПа, $K_{1C} = 4,4 \pm 0,1$ МПа · м^{1/2}; $H_V = 22,1 \pm 0,1$ ГПа. Высокий уровень механических свойств композиционных материалов обеспечивается правильным выбором температуры спекания, использованием тонкодисперсных порошков и равномерным распределением исходных компонентов по объему материала. При введении диборида титана увеличивается модуль упругости, коэффициент трещиностойкости и твердость материала.

Прочность материалов при изгибе определяется выбранным режимом спекания керамики. Оптимальные значения прочности можно достичь только в узком диапазоне температур.

6.2 Материалы на основе систем SiC–MoSi₂–ZrB₂(HfB₂)

В данном разделе работы исследовались материалы, где в качестве диборида металла использованы диборид гафния и диборид циркония. Системы с HfB₂ имеют большие (на 130 °С) температуры плавления, и большую (в 2–3 раза) по сравнению с ZrB₂ стойкость к окислению [450].

6.2.1 Получение материалов

Перед оценкой спекаемости составов был определен размер частиц исходных порошков. Интегральное распределение частиц по размеру после помола приведено на рисунке 154. Видно, что размер частиц не превышает 5 мкм, а d_{50} для каждого всех веществ не превышает 1,4 мкм. Стоит отметить, что частицы карбида кремния отличаются по размерам от частиц других компонентов ввиду разной технологии производства исходного вещества.

Смешение вибромолотых диборидов, дисилицида молибдена с карбидом кремния производили в барабанном смесителе в среде бензина с одновременным введением временной технологической связки – парафина в количестве 4 мас. %. Составы опытных образцов приведены в таблицах 58–60, цифры в маркировке состава указывают объемный процент соответствующего компонента.

Таблица 58 – Усадка и свойства керамик на основе системы $\text{MoSi}_2\text{-SiC-ZrB}_2$

Наименование состава (цифры указывают об. % компонента и $T_{\text{спек}}$)	Мольное содержание компонента, %			$d_{\text{ср}}$ зерен, мкм	Усадка, %	$\rho_{\text{отн}}$, %	$\sigma_{\text{изб}}$, МПа		$E \pm 10$, ГПа	$H_V \pm 2$, ГПа	КЛТР $\cdot 10^6$	λ , Вт/(м·К)
	MoSi_2	SiC	ZrB_2				20 °С	1200 °С				
80MoSi ₂ -10SiC-10ZrB ₂ , 1750 °С	73	18	9		15,8	96,9	320		287	9,8		
80MoSi ₂ -10SiC-10ZrB ₂ , 1830 °С	73	18	9		17,1	99,1	390		328	11,0		
80MoSi ₂ -10SiC-10ZrB ₂ , 1880 °С	73	18	9		18,2	94,7	290		309	10,5		
33MoSi ₂ -33SiC-33ZrB ₂ , 1750 °С	23	46	31		13,4	95	180±5		269	12		
33MoSi ₂ -33SiC-33ZrB ₂ , 1830 °С	23	46	31		13,6	84,9	100±5		170	9,8		89,4
33MoSi ₂ -33SiC-33ZrB ₂ , 1880 °С	23	46	31	2,72	13,5	80,73	50±5		160	-		94,3
50MoSi ₂ -15SiC-35ZrB ₂ , 1750 °С	40	23	37		15,3	96,1	350±15		320	12,5		
50MoSi ₂ -15SiC-35ZrB ₂ , 1830 °С	40	23	37		16,6	99,0	475±25	145	356	13,2		
50MoSi ₂ -15SiC-35ZrB ₂ , 1880 °С	40	23	37		17,5	98,1	400±17	130	345	13,0		80,0
50MoSi ₂ -25SiC-25ZrB ₂ , 1750 °С	38	37	25		12,5	87,2	200±15		220	10,8		
50MoSi ₂ -25SiC-25ZrB ₂ , 1830 °С	38	37	25		13,5	90,8	215±10		240	11,5		
50MoSi ₂ -25SiC-25ZrB ₂ , 1880 °С	38	37	25		16,1	87,6	145±5		190	10,9		
84MoSi ₂ -10SiC-6ZrB ₂ , 1750 °С	75,0	17,5	7,5		16,5	90,6	190±10		230	10,8		78,2
84MoSi ₂ -10SiC-6ZrB ₂ , 1820 °С	75,0	17,5	7,5	2,44	17,9	92,4	222±14	70	252±12	13,1±2,6	6,08	
66MoSi ₂ -26SiC-8ZrB ₂ , 1750 °С	52,3	40,0	7,7	3,17	13,3	86,4	230±10	179	219±5	10±0,8	6,07	
70MoSi ₂ -20SiC-10ZrB ₂ , 1750 °С	56,8	31,6	11,6		9,5	85	190		240	10,5		
70MoSi ₂ -20SiC-10ZrB ₂ , 1820 °С	56,8	31,6	11,6	3,29	11,0	82	183±7	139	267±23	10±2,1	6,87	
78MoSi ₂ -5SiC-17ZrB ₂ , 1750 °С	70,3	9,7	20,0	2,04	13,0	91,6	248±5	108	266±4	9,9±1,5	5,53	
20MoSi ₂ -60SiC-20ZrB ₂ , 1750 °С	28,5	43,8	27,7	2,06	15,4	92,5	159±1	178	198±9	10±0,7		72,7
20MoSi ₂ -40SiC-40ZrB ₂ , 1750 °С	25,2	25,8	49,0	1,55	16,5	93,5	270±5	237	293±5	9,7±1,1	5,45	46,4
10MoSi ₂ -45SiC-45ZrB ₂ , 1750 °С	13,0	30,1	56,9	2,09	14,3	99,5	408±33,6	261	266±6	11,2±1,5	4,97	86,7
15MoSi ₂ -20SiC-65ZrB ₂ , 1750 °С	17,0	11,6	71,4	2,15	14,7	99,5	459±5	228	361±6	11,0±1,6	5,42	95,1
10MoSi ₂ -15SiC-75ZrB ₂ , 1750 °С	11,0	8,5	80,5	2,55	13,7	89,0	297±13	220	275±5	16,0±0,9	5,29	96,3

Таблица 59 – Усадка и свойства керамик на основе системы $\text{MoSi}_2\text{-SiC-HfB}_2$

Наименование состава (цифры указывают об. % компонента и $T_{\text{спек}}$)	Мольное содержание компонента, %			$d_{\text{ср}}$ зерен, мкм	Усадка, %	$\rho_{\text{отн}}$ %	$\sigma_{\text{изб}}$, МПа		$E \pm 10$, ГПа	$H_f \pm 2$, ГПа	КЛТР $\cdot 10^6$	λ , Вт/(м \cdot К)
	MoSi ₂	SiC	ZrB ₂				20 °С	1200 °С				
	86MoSi ₂ -10SiC-4HfB ₂ , 1750 °С	78,1	17,5	4,4	1,70	11,9	91,8	105±12	154	269±10	8,4±0,5	5,76
86MoSi ₂ -10SiC-4HfB ₂ , 1850 °С	78,1	17,5	4,4	2,70	14,9	95,8	196±12	184	289±10	8,8±0,5	5,74	
73MoSi ₂ -23SiC-4HfB ₂ , 1850 °С	60,0	35,6	4,4	2,47	11,0	85,1	196,6±24,1	307	263±23	6,2±1,1	6,31	
90MoSi ₂ -5SiC-5HfB ₂ , 1820 °С	85,0	9,0	6,0	1,44	12,7	91,7	227,0±1,6	217	326±24	9,6±0,4	6,58	
72MoSi ₂ -18SiC-10HfB ₂ , 1850 °С	60,0	30,0	10,0	2,09	11,3	86,9	174,0±11,5	218	244±11	4,6±0,1	6,21	
70MoSi ₂ -12SiC-18HfB ₂ , 1850 °С	60,0	20,0	20,0	1,19	13,3	92,1	133,7±44,0	137	337±72	11,2±1,5	6,67	81,8
74MoSi ₂ -6SiC-20HfB ₂ , 1820 °С	66,6	11,2	22,2	1,59	10,7	78,9	189,4±5,4	89	337±28	11,4±0,2	6,47	
20MoSi ₂ -60SiC-20HfB ₂ , 1850 °С	23,7	36,5	39,8	1,61	11,1	89,5	173,3±23,2	265	350±38	4,8±0,7	5,28	85,0
40MoSi ₂ -30SiC-30HfB ₂ , 1750 °С	37,8	14,6	47,6	1,40	11,5	92,8	273,6±18,3	312	289±12	11,5±1,2	6,07	114,0
52MoSi ₂ -7SiC-41HfB ₂ , 1750 °С	44,0	12,0	44,0	1,57	14,4	97,5	352,8±23,9	236	312±6	8,5±1,4	6,26	
20MoSi ₂ -30SiC-50HfB ₂ , 1750 °С	16,8	12,9	70,3	1,35	16,3	99,5	376,6±8,1	449	314±13	19,9±4,2	5,23	138,7
27MoSi ₂ -8SiC-65HfB ₂ , 1800 °С	21,8	12,7	65,5	1,40	12,3	94,6	317,2±13,1	317	360±10	12,5±2,0	4,28	120,6
10MoSi ₂ -20SiC-70HfB ₂ , 1800 °С	7,3	7,5	85,3	1,12	11,2	92,6	249,5±13,3	274	295±10	16,5±0,6	3,74	84,8
10MoSi ₂ -10SiC-80HfB ₂ , 1800 °С	6,7	3,4	89,9	2,67	11,1	89,5	295,9±6,4	188	390±23	6,8±1,7	5,76	86,3
50MoSi ₂ -45SiC-5HfB ₂ , 1750 °С	35,9	63,7	0,4			54,3						
55MoSi ₂ -35SiC-15HfB ₂ , 1750 °С	43,8	54,7	1,5			59,2						
40MoSi ₂ -40SiC-20HfB ₂ , 1750 °С	33,0	65,0	2,0			49,6						
15MoSi ₂ -55SiC-30HfB ₂ , 1750 °С	11,8	85,3	2,9			44,7						
10MoSi ₂ -50SiC-40HfB ₂ , 1750 °С	8,8	86,9	4,3			48,8						
35MoSi ₂ -12SiC-53HfB ₂ , 1750 °С	53,7	36,3	10,0			65,2						

Таблица 60 – Усадка и свойства керамик на основе системы $\text{MoSi}_2\text{-SiC-Zr(Hf)B}_2$, полученных горячим прессованием: $T = 1800\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 30\text{ МПа}$, $\tau = 15\text{ мин}$

Наименование состава (цифры указывают об. % компонента)	Мольное содержание компонента, %			$d_{\text{ср}}$ зерен, мкм	$\Pi_{\text{отк}}$, %	$\rho_{\text{отн}}$, %	$\sigma_{\text{изб}}$, МПа		$E \pm 10$, ГПа	$H_V \pm 2$, ГПа	КЛТР · 10 ⁶	λ , Вт/(м·К)
	MoSi_2	SiC	HfB_2				20 °С	1200 °С				
90 MoSi_2 -5 SiC -5 HfB_2	85,0	9,0	6,0	2,4	0,15	92,0	290±16	115±5	433±15	8,7±1,1	6,8	84,8
72 MoSi_2 -18 SiC -10 HfB_2	60,0	30,0	10,0	1,8	0,1	95,4	521±35	175±10	479±11	11,4±1,4	6,3	93,8
70 MoSi_2 -12 SiC -18 HfB_2	60,0	20,0	20,0	2,2	0,1	92,1	358±31	145±15	627±15	10,9 ±1,5	5,7	101,9
20 MoSi_2 -60 SiC -20 HfB_2	23,7	36,5	39,8	2,3	0,0	94,0	398±30	215±15	472±14	10,5±1,1	5,5	90,6
20 MoSi_2 -40 SiC -40 ZrB_2	25,2	25,8	49,0	1,55	0,1	95,5	320±14	240±20	293±5	9,7±1,1	5,3	69,8
10 MoSi_2 -45 SiC -45 ZrB_2	13,0	30,1	56,9	2,09	0,0	99,5	408±34	260±20	346±6	11,2±1,5	4,9	68,5

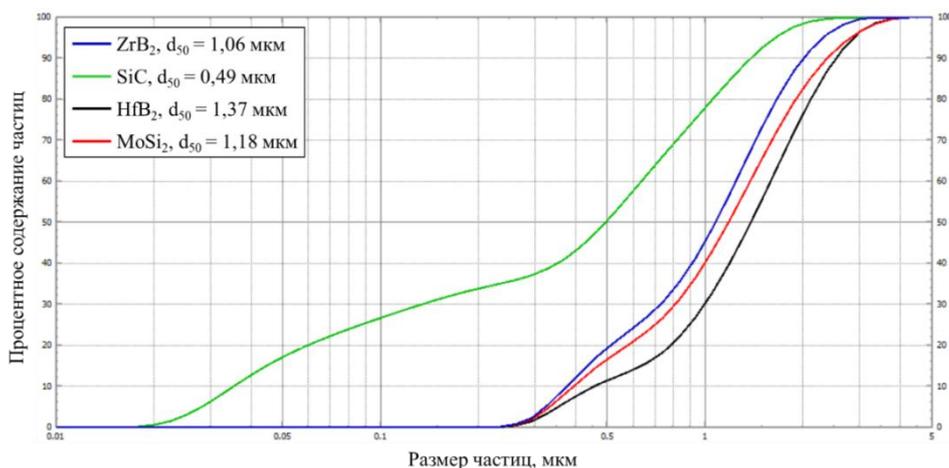


Рисунок 154 – Дисперсность исходных порошков SiC, MoSi₂, ZrB₂, HfB₂

Образцы формовали на гидравлическом прессе в виде прямоугольных призм 6×6×70 мм и цилиндров \varnothing 8 мм $h = 8$ мм при давлении 80–100 МПа. До 1100 °С образцы нагревали в вакууме для удаления парафина и сорбированных примесей, затем печь наполняли аргоном и спекали до конечных температур.

С целью определения оптимальных режимов спекания (температуры, среды) было проведено исследование усадки материалов с различным соотношением компонентов, которые дополнительно уплотнили в изостате при $P = 1$ ГПа (рисунок 155). Были приготовлены модельные составы в околоэвтектической области изучаемой системы, эквиобъемные, с преимущественным содержанием каждого компонента. Влияние среды спекания вакуум или аргон на усадочные процессы представлено рисунках 156, 157.

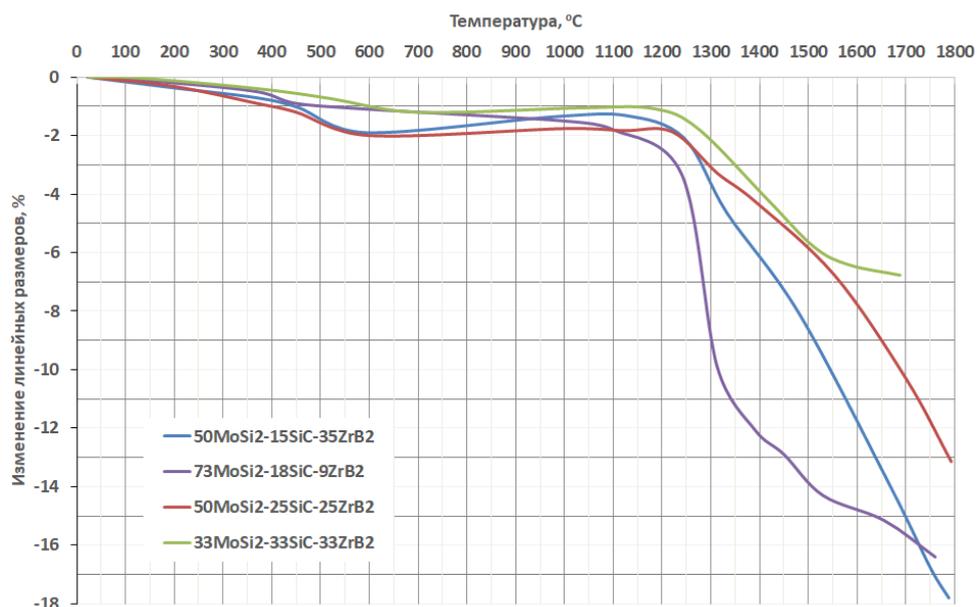
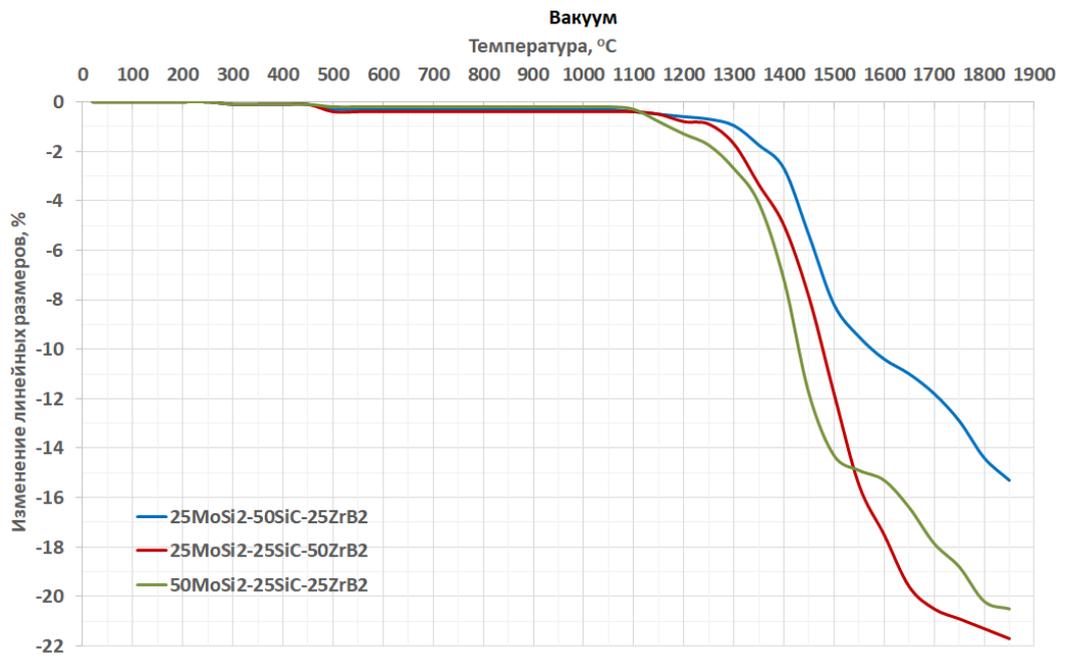
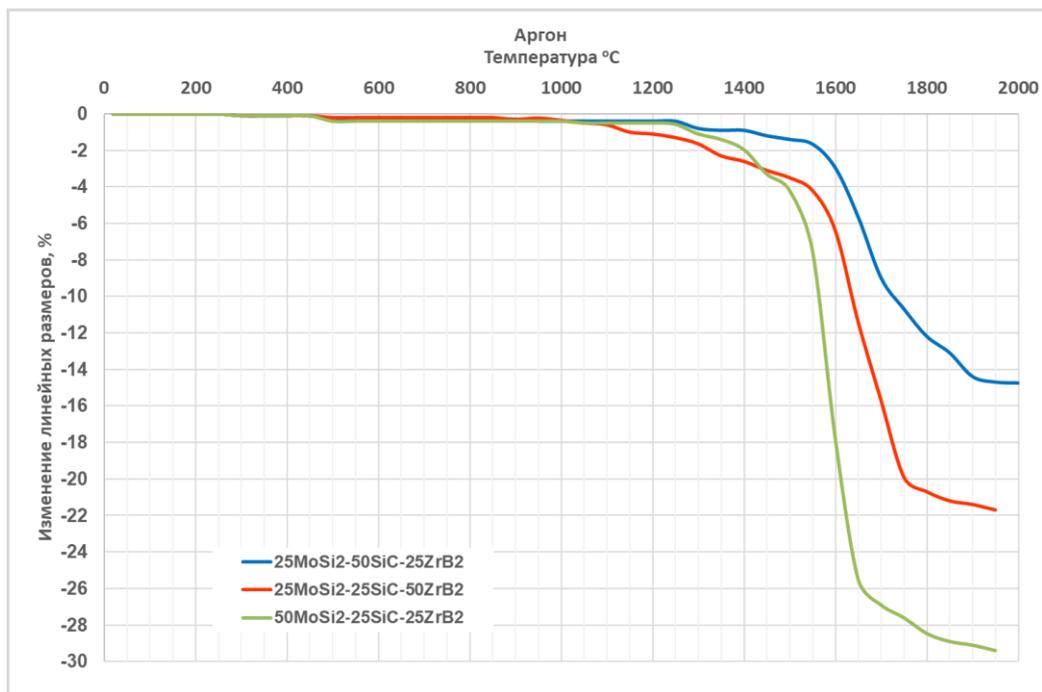


Рисунок 155 – Усадка образцов в системе SiC–MoSi₂–ZrB₂ с различным содержанием КОМПОНЕНТОВ

Рисунок 156 – Усадка образцов в системе SiC–MoSi₂–ZrB₂ в вакуумеРисунок 157 – Усадка образцов в системе SiC–MoSi₂–ZrB₂ в аргоне

Образцы $73\text{MoSi}_2-18\text{SiC}-9\text{ZrB}_2$ и $50\text{MoSi}_2-15\text{SiC}-35\text{ZrB}_2$ характеризуются наибольшей усадкой порядка 18 %. Стоит отметить, у материала состава $73\text{MoSi}_2-18\text{SiC}-9\text{ZrB}_2$ с наибольшим содержанием дисилиидного компонента усадка начинается раньше на $100\text{ }^\circ\text{C}$. Темп усадки у этого и эквиобъемного образцов уменьшается при достижении $1550\text{ }^\circ\text{C}$, причем у материала эквиобъемного состава при температуре больше $1550\text{ }^\circ\text{C}$ темп усадки сильно замедляется, данный материал дает самую маленькую усадку, что вероятно

связано также с образованием каркаса из трудноспеканемого при указанных температурах карбида кремния. Увеличение концентрации диборидного компонента, при схожей концентрации карбида кремния приводит к увеличению усадки и более плотному спеканию при температуре около 1800 °С.

Данные рисунков 156 и 157 позволяют заключить:

1) Состав, обогащенный карбидом кремния, начинает спекаться при $T > 1400$ °С в вакууме и при $T > 1550$ °С в аргоне, усадка материала имеет наименьший показатель среди изученных и заканчивается при $T \approx 1900$ °С, причем для обеих сред спекания отмечен перегиб на кривой, демонстрирующий уменьшение скорости усадочных процессов;

2) Материал с преимущественным содержанием диборида циркония спекается практически одинаково и в вакууме и в аргоне, зафиксированы выходы на полку спекания при $T \approx 1700$ – 1750 °С, величина усадки 22 % для обоих случаев, отличие наблюдается лишь в температуре начала процесса уплотнения, как и в случае с SiC, в вакууме она примерно на 150 °С меньше;

3) В случае с 50 % содержанием дисилицида молибдена также отмечается более раннее уплотнение материала в вакууме ($\Delta T = 150$ – 200 °С) по сравнению с аргонем, начало спекания закономерно происходит при самой низкой для указанных составов температуре и исчерпывается к 1800 °С, а величина усадки составила 21 и 28 %.

Оценка спекаемости опытных образцов изучаемых материалов различных составов была проведена исходя из данных о расчётной и относительной плотности, открытой пористости и линейной усадки (таблицы 58 и 59). Для составов с высоким содержанием тугоплавких компонентов (ZrB_2 или HfB_2) температура спекания была повышена на 50–80 °С. Кроме того, в связи с тем, что температура плавления HfB_2 выше, чем у ZrB_2 , для некоторых составов соответствующей системы также была повышена температура спекания.

Для ряда составов в системе SiC–MoSi₂–ZrB₂ наблюдается значение относительной плотности ниже 85 %, что свидетельствует о недостаточном уплотнении данных материалов при спекании. В случае с составом 70MoSi₂–20SiC–10ZrB₂ это связано с излишне высокой для данного состава температурой спекания – 1820 °С, так как для него же и близкого по составу материала (66MoSi₂–26SiC–8ZrB₂) удалось получить образцы с относительной плотностью выше 85 % при более низкой температуре спекания. Низкие значения плотности и усадки спеченного материала состава 33MoSi₂–33SiC–33ZrB₂ предположительно связаны с высокой суммарной объемной долей карбида кремния и диборида циркония в данном составе. Вероятно, тугоплавкие компоненты при их содержании более ~60 % по объему создают неспекаемую (при выбранной температуре обжига) матрицу, а количество жидкой фазы в

материале при 1750–1820 °С недостаточно для обеспечения необходимого массопереноса для его полного уплотнения [451].

Для системы SiC–MoSi₂–HfB₂ низкая относительная плотность наблюдается у материалов с наибольшим содержанием HfB₂ (10MoSi₂–20SiC–70HfB₂ и 10MoSi₂–10SiC–80HfB₂) и с высоким содержанием MoSi₂ (74MoSi₂–6SiC–20HfB₂). Предположительно, для составов 10MoSi₂–20SiC–70HfB₂ и 10MoSi₂–10SiC–80HfB₂ требуется более высокая температура спекания для образования необходимого количества жидкой фазы или для достижения высокой плотности по механизму твердофазного спекания. Состав 74MoSi₂–6SiC–20HfB₂ имеет низкую относительную плотность и усадку, поскольку удален от области двойной эвтектики системы SiC–HfB₂ и, как следствие, при выбранной температуре обжига - 1820 °С в образцах этого состава затруднено образование жидкой фазы по сравнению со схожими составами, приближенными к указанной эвтектической области.

По результатам рентгенофазового анализа в некоторых образцах, спеченных при относительно высоких температурах обнаружен борид молибдена тетрагональной модификации (плотность 8,65 г/см³) с содержанием до 10 % мас., а также другие фазы, массовая доля которых не превышала 5 %. К этим фазам относятся кубический ZrC (6,73 г/см³), гексагональный Mo_{4,8}Si₃C_{0,6} (7,9 г/см³), кубический HfC (12,8 г/см³) и моноклинный HfO (10,1 г/см³). Это объясняет получение образцов с относительной плотностью близкой к рассчитанной по закону аддитивности. Дифрактограммы наиболее характерных материалов приведены на рисунках 158–163.

Основываясь на том, что посторонние фазы являются продуктами окисления компонентов материала, можно сделать вывод о частичном окислении исходных веществ, особенно силицида молибдена и диборида гафния, до спекания в процессе помола и перемешивания.

К образованию новых карбидных фаз может приводить восстановление поверхностных оксидных слоев на частицах дисилицида молибдена в процессе совместной термообработки с диборидами циркония и гафния, которые в свою очередь, затрачивая бор на образование бориды молибдена, вступают в реакцию с углеродом, источником которого наиболее вероятно является материал графитового огнеприпаса.

Образование в материалах системы MoSi₂–SiC–ZrB₂, характеризующихся высоким содержанием MoSi₂ и большим количеством ZrB₂, карбосилицида состава Mo_{4,8}Si₃C_{0,6} – фазы Новотного, связано с восстановлением частично окисленного дисилицида карбидом кремния, что коррелирует с информацией приведенной в литературной части данной работы, в частности в [23]. Важно отметить, что образование тройной фазы Mo_{4,8}Si₃C_{0,6} не обнаружено ни в одном из исследованных составов в системе SiC–MoSi₂–HfB₂.

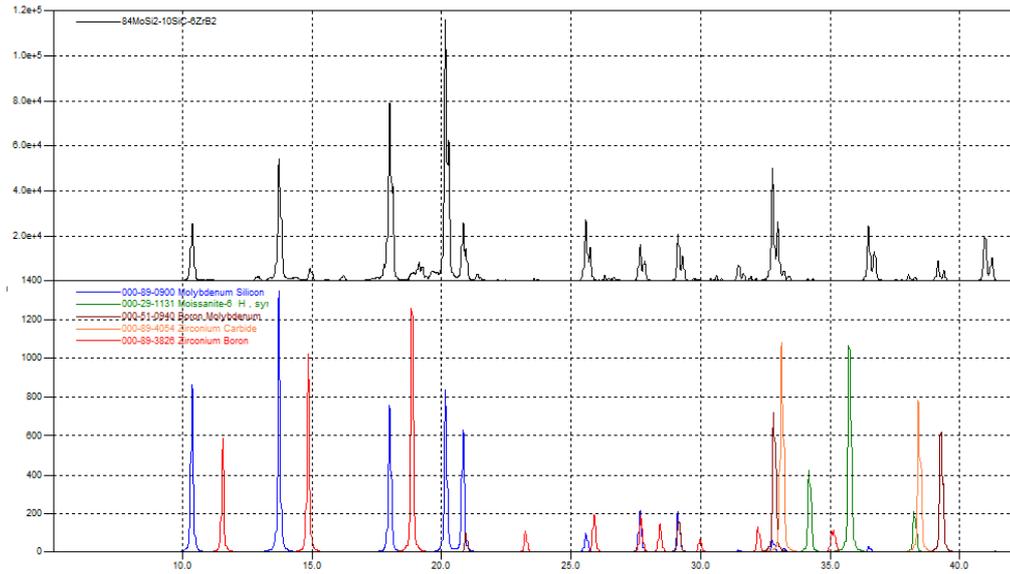


Рисунок 158 – Рентгенофазовый анализ образца 84MoSi₂-10SiC-6ZrB₂, 1820 °C

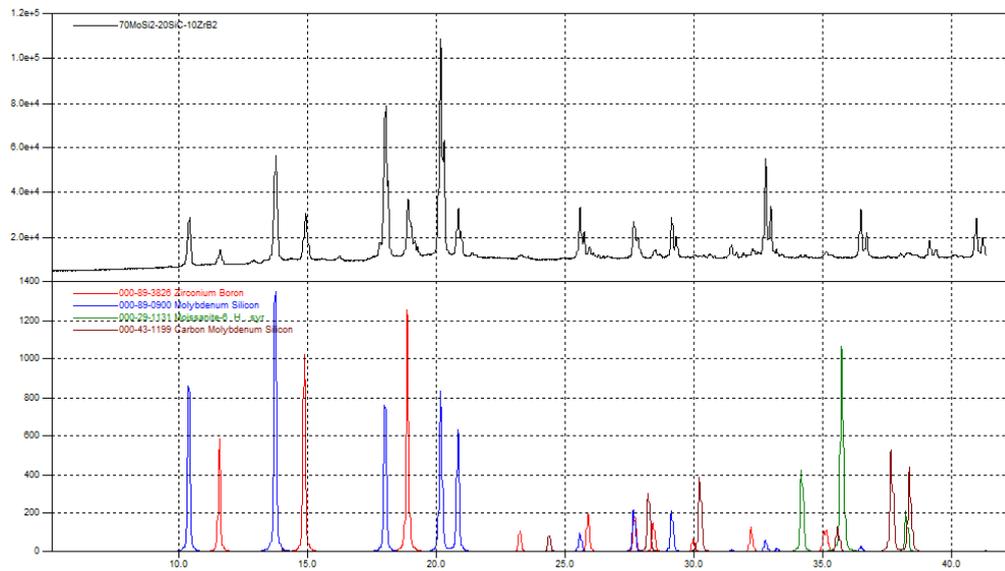


Рисунок 159 – Рентгенофазовый анализ образца 70MoSi₂-20SiC-10ZrB₂, 1750 °C

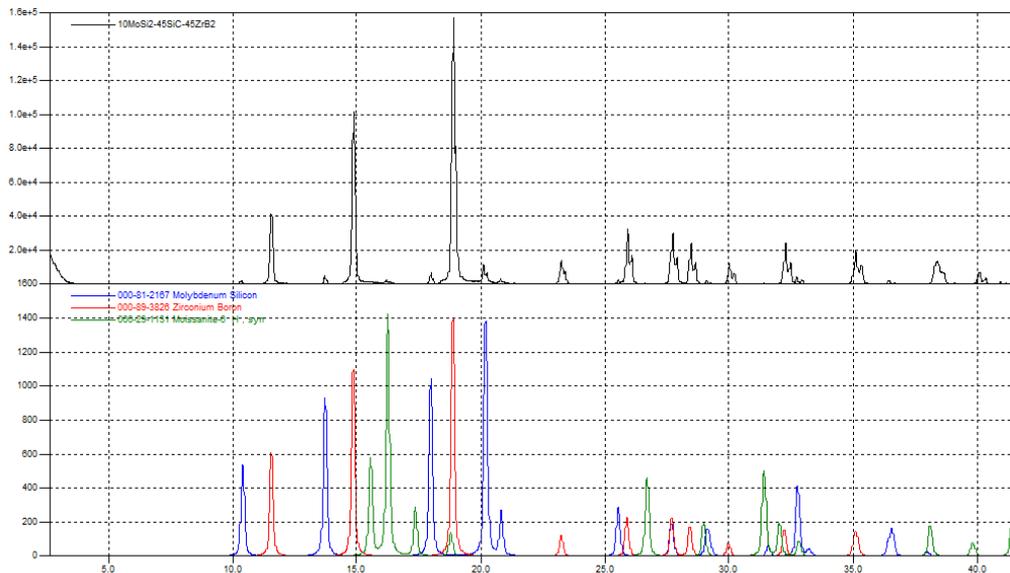


Рисунок 160 – Рентгенофазовый анализ образца 10MoSi₂-45SiC-45ZrB₂, 1750 °C

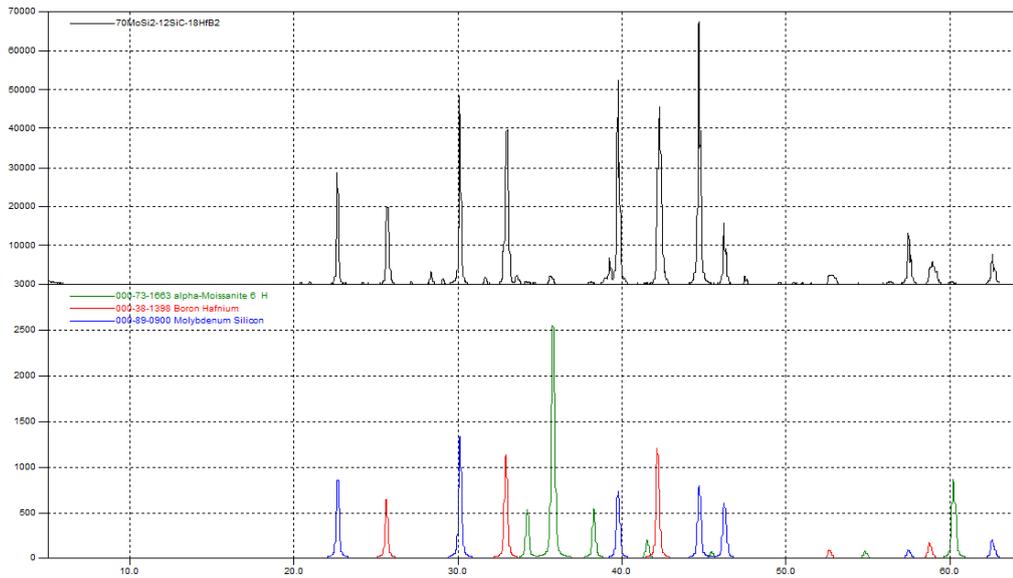


Рисунок 161 – Рентгенофазовый анализ образца 70MoSi₂-12SiC-18HfB₂

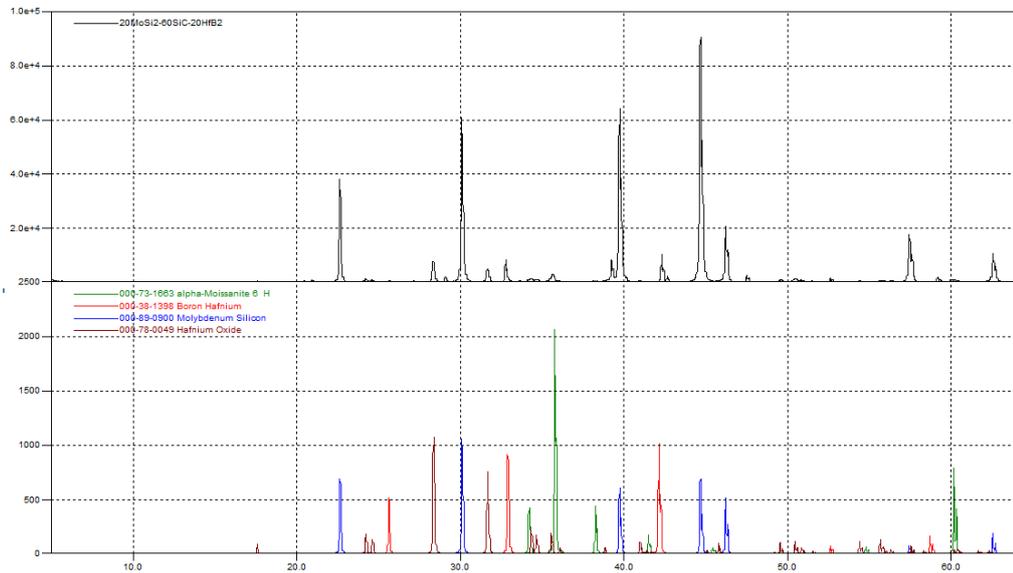


Рисунок 162 – Рентгенофазовый анализ образца 20MoSi₂-60SiC-20HfB₂, 1850 °C

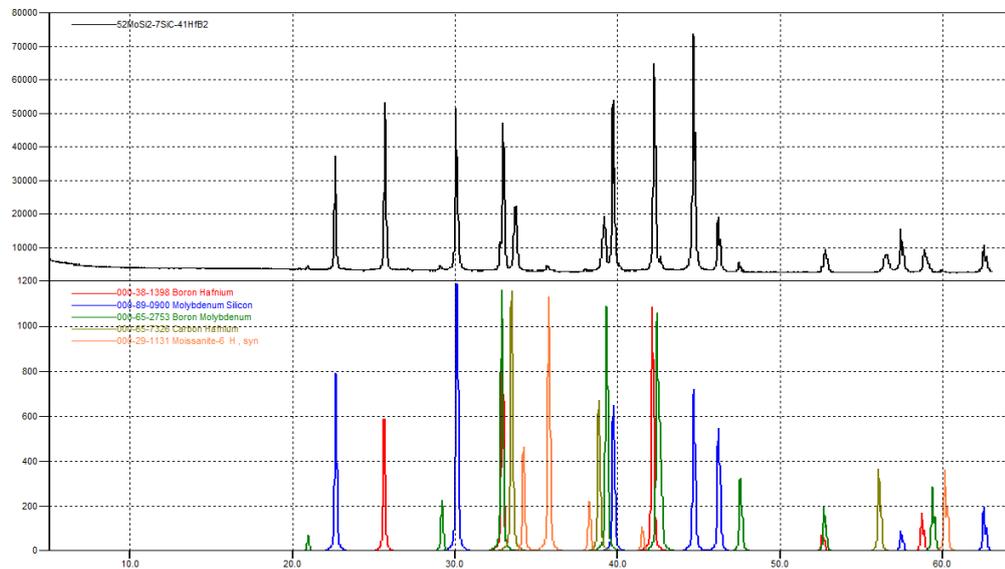


Рисунок 163 – Рентгенофазовый анализ образца 52MoSi₂-7SiC-41HfB₂, 1750 °C

Борид молибдена был обнаружен в малых количествах в материалах, содержащих высокие концентрации дисилицида молибдена и значительные количества боридов циркония и гафния, что также свидетельствует о частичном окислении порошка MoSi_2 в процессе подготовки.

Полученные данные показывают, что в рассмотренных системах возможно получать материалы с высокой относительной плотностью в широком диапазоне соотношений компонентов, однако для ряда составов необходима оптимизация температурных режимов спекания. При этом следует предотвращать окисление дисилицида молибдена и борид гафния в процессе подготовки порошков к компактированию и спеканию.

6.2.2 Механические свойства. Структура материалов

У образцов спеченных материалов всех составов были измерены такие характеристики, как модуль упругости, твердость и предел прочности при изгибе (таблицы 58 и 59). Ожидаемо, у составов, которые обладают относительными плотностями, не превышающими 90 % зафиксированы низкие значения механических свойств ввиду наличия в них большой доли пор. Аналогичное поведение продемонстрировал состав $20\text{MoSi}_2\text{--}60\text{SiC--}20\text{ZrB}_2$, также содержащий большое количество карбида кремния, но при этом характеризующийся относительно высоким показателем относительной плотности, что связано с наличием в нем крупных пор и наличием поверхностной корочки (обедненная SiC область, содержащая зерна дисилицида размером 5–8 мкм).

Относительно высокие показатели предела прочности при поперечном изгибе 350–450 МПа наблюдаются у составов с небольшим содержанием карбида кремния и диборидом циркония в качестве основного компонента, спеченных до высокоплотного состояния (таблица 58). Эвтектический состав $84\text{MoSi}_2\text{--}10\text{SiC--}6\text{ZrB}_2$, спеченный при температурах 1750 и 1820 °С показал значения механических свойств существенно ниже. Это может быть связано как с увеличением размера зерен дисилицидной фазы за счет активной диффузии при спекании, так и неравномерной по объему кристаллизацией жидкости эвтектического состава и возможным выходом ее на поверхность при температуре 1820 °С, что также могло негативно сказаться на свойствах материала. Следует отметить, что появление эффекта «корочки» – формирование плотного слоя обогащенного дисилицидом молибдена толщиной 300–700 мкм на поверхности образцов и повышение пористости сердцевины, обнаружено для образцов различного состава (2, 4, 5, 9), спеченных при наибольших температурах 1880 °С.

Низкая прочность эквивалентного состава $33\text{MoSi}_2\text{--}33\text{SiC--}33\text{ZrB}_2$ может быть объяснена в первую очередь его плохим уплотнением, так и наличием «посторонних» фаз

оксида гафния и борида молибдена, которые установлены с помощью РФА, (для этого материала получены спектры, аналогичные приведенным на рисунках 162 и 163), приводящих к повышению внутренних напряжений из-за разницы КЛТР.

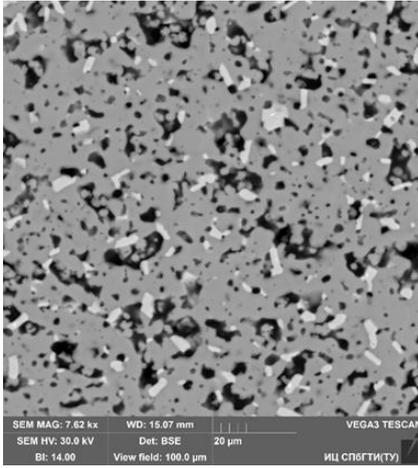
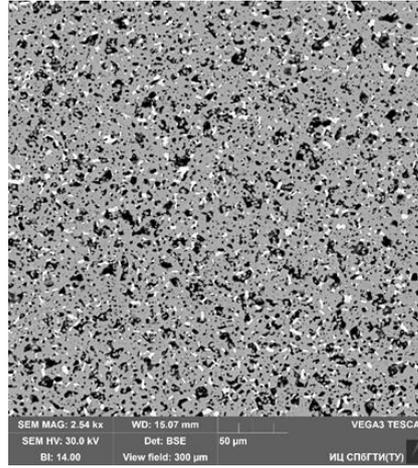
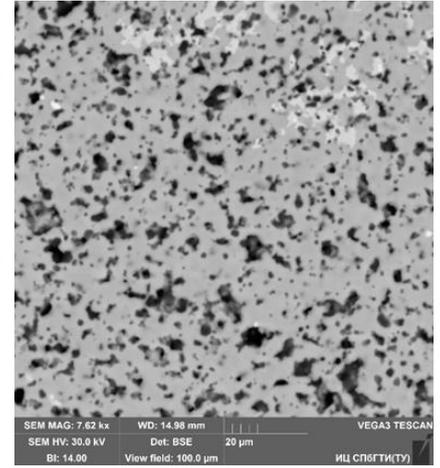
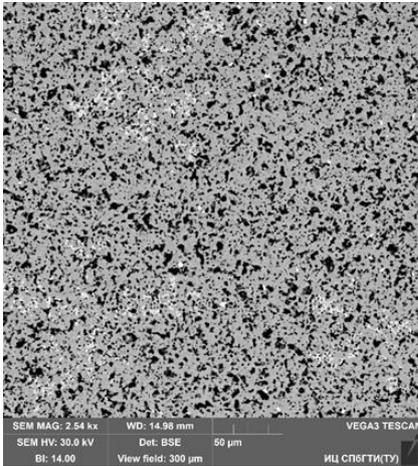
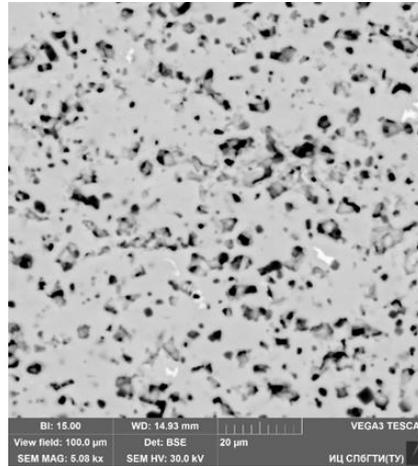
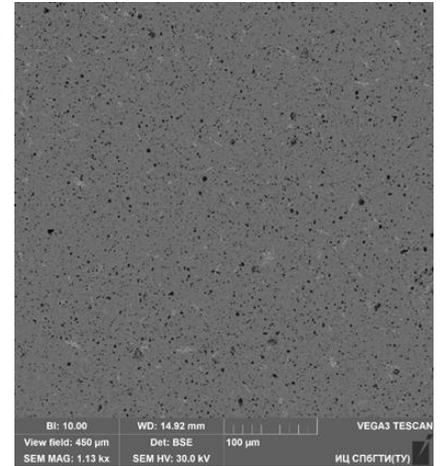
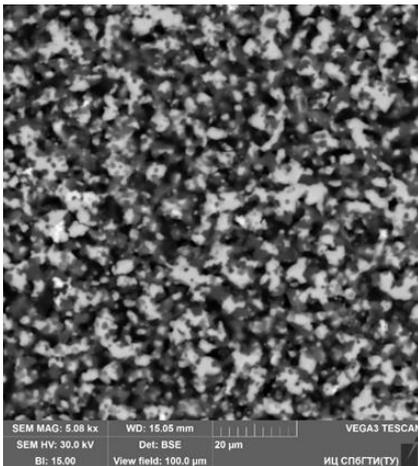
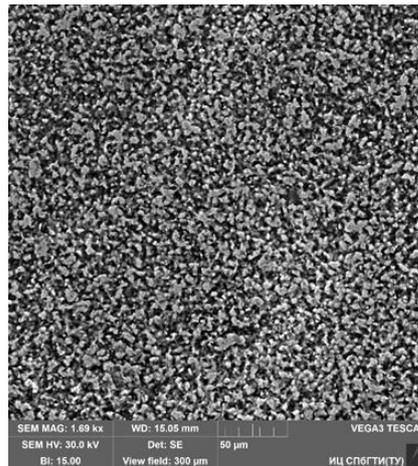
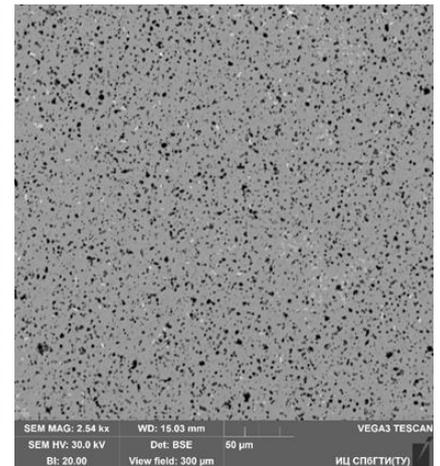
Сравнение физико-механических свойств материалов с близкими значениями относительной плотности в системе $\text{SiC-MoSi}_2\text{-HfB}_2$ позволяет сделать вывод об их повышении с увеличением содержания диборидного компонента. Для этой системы так же можно отметить, что при увеличении количества карбида кремния (состав $20\text{MoSi}_2\text{-60SiC-}20\text{HfB}_2$, содержащий наибольшее количество SiC среди составов данной системы) также происходит существенное снижение предела прочности и модуля упругости. Кроме того, расчетный эвтектический состав $86\text{MoSi}_2\text{-10SiC-4HfB}_2$, как и в случае с $84\text{MoSi}_2\text{-10SiC-6ZrB}_2$, показывает низкую прочность, даже при спекании при температуре $1850\text{ }^\circ\text{C}$, что связано в первую очередь со значительным ростом зерна дисилицида и образованием Mo_5Si_3 .

Анализ влияния температуры спекания, сделанный для составов с преимущественным содержанием дисилицида молибдена, принадлежащих области минимальных температур плавления для обеих систем, показал, что ее повышение с 1750 до $1880\text{ }^\circ\text{C}$ не приводит к получению более плотных керамик с минимизированной пористостью. Причем для материалов обеих систем отмечается относительно узкий интервал температур (около $50\text{ }^\circ\text{C}$), спеканием в котором удается получать керамики с плотностью более 95% от теоретической (таблицы 58 и 59).

На рисунках 164 и 165 приведены микрофотографии образцов наиболее характерных составов в различных увеличениях.

Из рисунков 164 и 165 видно, что составы с высоким содержанием карбида кремния имеют наибольшую из представленных пористость. В составах, содержащих более $30\text{ об.}\%$ диборидной фазы обнаружено образование агломератов боридных компонентов (наиболее светлые на микрофотографиях), для составов с малым содержанием боридов, спеченных при температурах не менее $1850\text{ }^\circ\text{C}$ обнаружены зерна Mo_5Si_3 размером $3\text{-}6\text{ мкм}$, так же обладающие светлой окраской при фазовом контрасте.

По полученным микрофотографиям был проведен металлографический анализ. Стоит отметить, что при использовании метода Z -контраста на микрофотографиях данных материалов зерна SiC и пустоты зачастую имеют одинаковую цветовую интенсивность, что затрудняет проведение металлографического анализа. Поэтому в таблицах 58 и 59 приведены средние размеры только для тех зерен, которые оказалось возможным идентифицировать однозначно.

84MoSi₂-10SiC-6ZrB₂84MoSi₂-10SiC-6ZrB₂50MoSi₂-15SiC-35ZrB₂50MoSi₂-15SiC-35ZrB₂15MoSi₂-20SiC-65ZrB₂15MoSi₂-20SiC-65ZrB₂33MoSi₂-33SiC-33ZrB₂33MoSi₂-33SiC-33ZrB₂10MoSi₂-15SiC-75ZrB₂Рисунок 164 – Микроструктуры материалов системы SiC-MoSi₂-ZrB₂

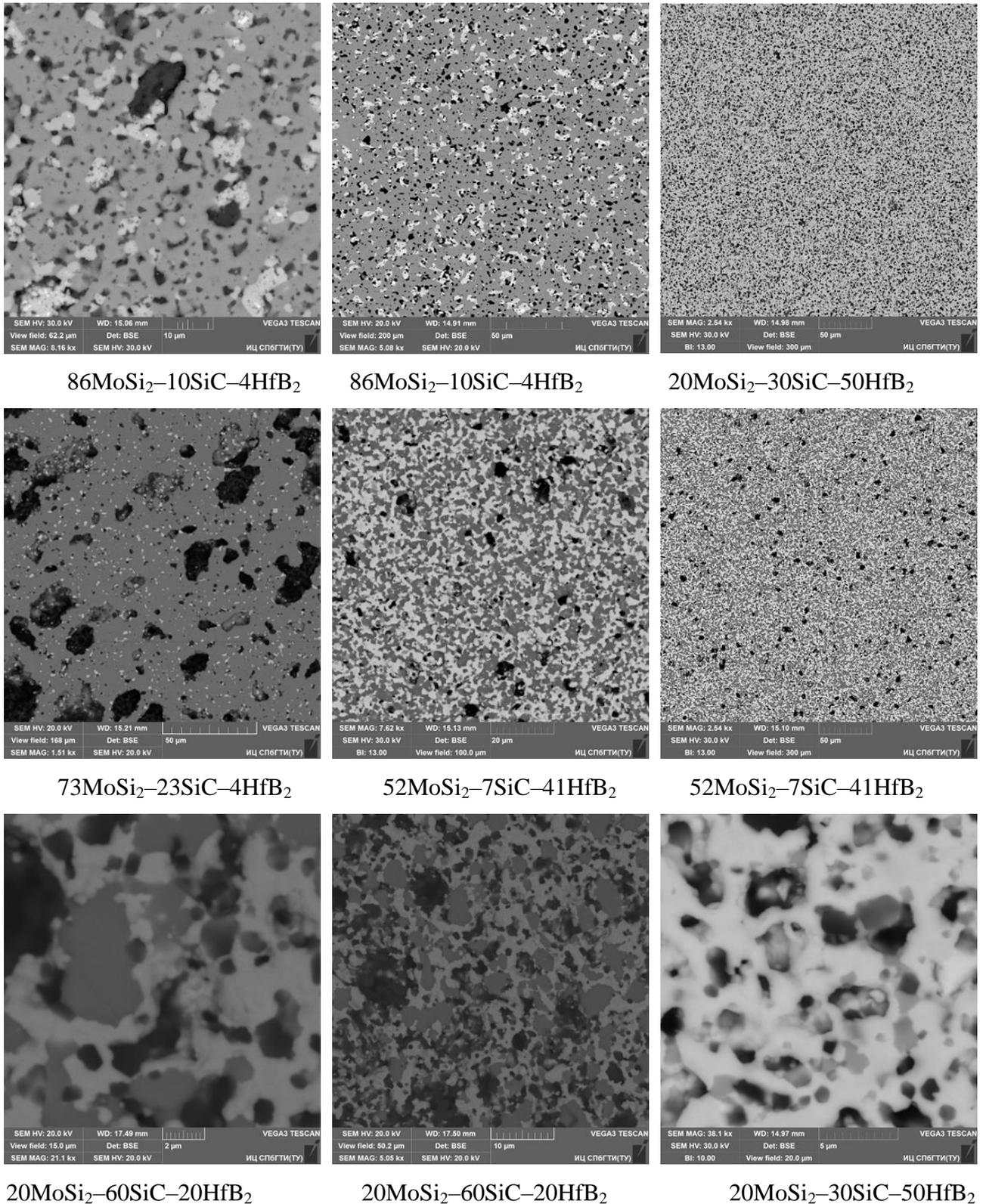


Рисунок 165 – Микроструктуры материалов системы SiC-MoSi₂-HfB₂

Стоит также учитывать то, что разбиение поверхности материала на зерна осуществлялось программными средствами, ввиду чего могут быть отклонения рассчитанных значений от реальных. Размер пор ввиду описанных выше обстоятельств

установлен при следующем допущении – измерялись элементы не имеющие огранки. Для материалов содержащих 50–84 % дисилицида молибдена, спеченных при температурах 1750–1820 °С, преимущественный размер пор составляет от 1,5 до 3 мкм при объемной доли 3–6 %, с повышением температуры до 1880 °С средний размер пор возрастает до 5 мкм, а их количество практически не изменяется, составляет 3–8 %. Для исследованных составов обеих тройных систем, содержащих более 20 % карбида кремния, спеченных до относительной плотности более 85 % средний размер пор составляет величину 2,5–6 мкм, однако для этих материалов были обнаружены крупнопористые образования размером 8–12 мкм, вероятно являющиеся результатом уплотнения более крупных пустот, сформированных в образцах на стадии формования из-за худшего их уплотнения. Анализ плотности сырцов, полученных формованием при одинаковом давлении 100 МПа, показал, что формовки, содержавшие более 30 % об. SiC или более 50 % об. диборидов, характеризуются примерно на 4–7 % меньшей относительной плотностью, чем материалы с преимущественным содержанием дисилицида молибдена.

Несколько составов, которые не получалось уплотнить свободным спеканием при температурах 1750–1800 °С, были подвергнуты горячему прессованию при $T = 1780\text{--}1800$ С, давлении 30 МПа в течение 15 минут, их свойства и структурные параметры представлены в таблице 60. Микроструктура керамик представлена на рисунке 16б.

Горячим прессованием удалось получить керамику с относительной плотностью более 95 %, размером фазовых составляющих 3–5 мкм. Однако в случае небольшого содержания карбида кремния в материале было отмечено наличие относительно крупных 10–25 мкм в поперечнике агломератов из спеченных частиц карбида кремния, что привело к снижению предела прочности на 100–200 МПа, по сравнению с материалом без агломератов ($72\text{MoSi}_2\text{--}18\text{SiC--}10\text{HfB}_2$), который характеризуется максимальными прочностными характеристиками. Средний размер пор горячепрессованных образцов составляет 2–4 мкм, они распределены равномерно. Изучение фазового состава материалов с помощью РФА показало, что при горячем прессовании в материалах на основе системы $\text{MoSi}_2\text{--SiC--HfB}_2$ не образовалось никаких посторонних фаз. В материалах системы $\text{MoSi}_2\text{--SiC--ZrB}_2$ в составе с большим содержанием дисилицида, вероятно, как и в случае с образцами полученными свободным спеканием, из-за окисления MoSi_2 и ZrB_2 на стадии измельчения и дальнейшего взаимодействия компонентов между собой произошло образование небольших количеств бориды молибдена и диоксида циркония. При этом, благодаря активации уплотнения за счет внешнего давления это не привело к увеличению пористости и позволило получить относительно высокие характеристики материала – предел прочности при поперечном изгибе – более 400 МПа, аналогичный параметр при 1200 °С 260 МПа.

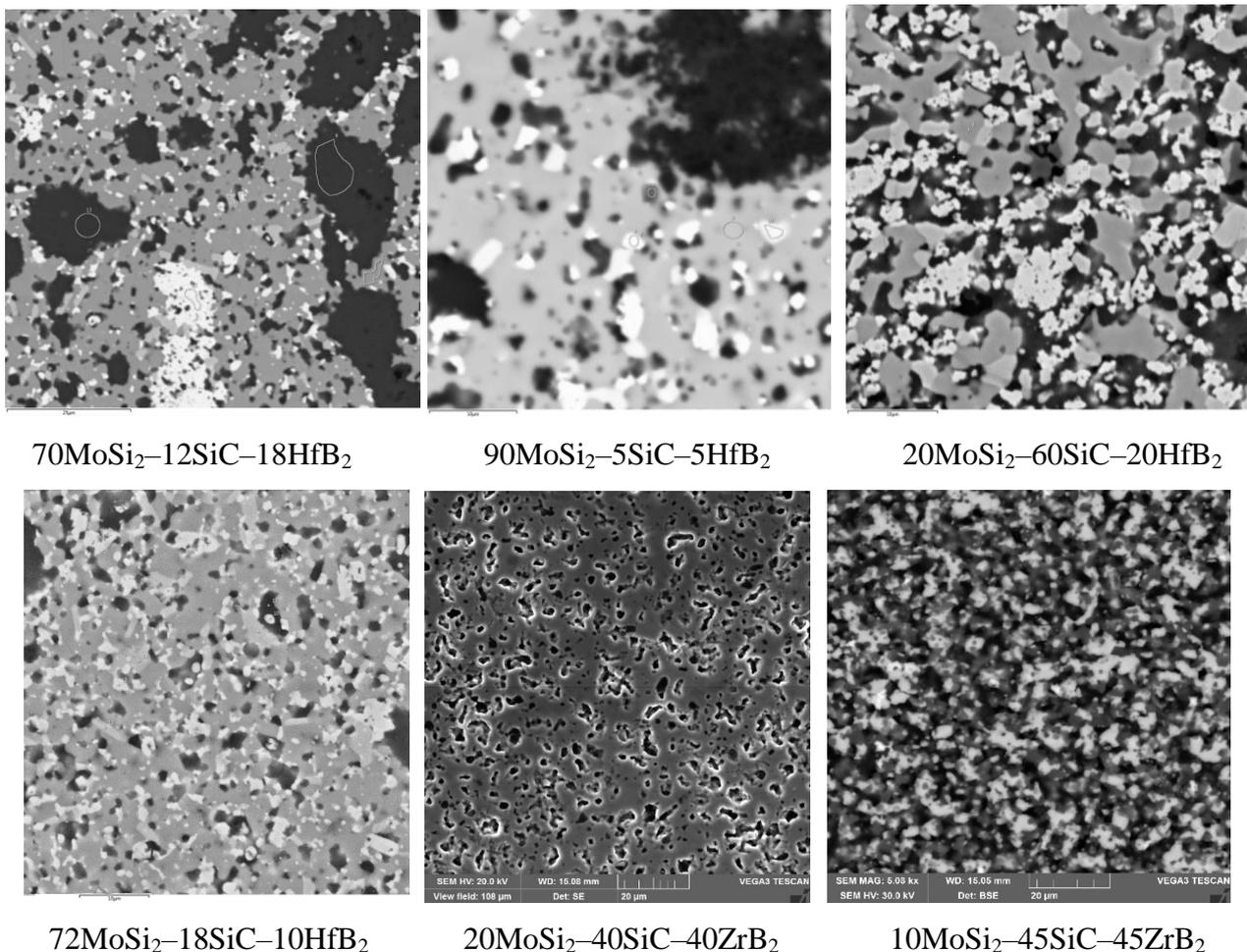
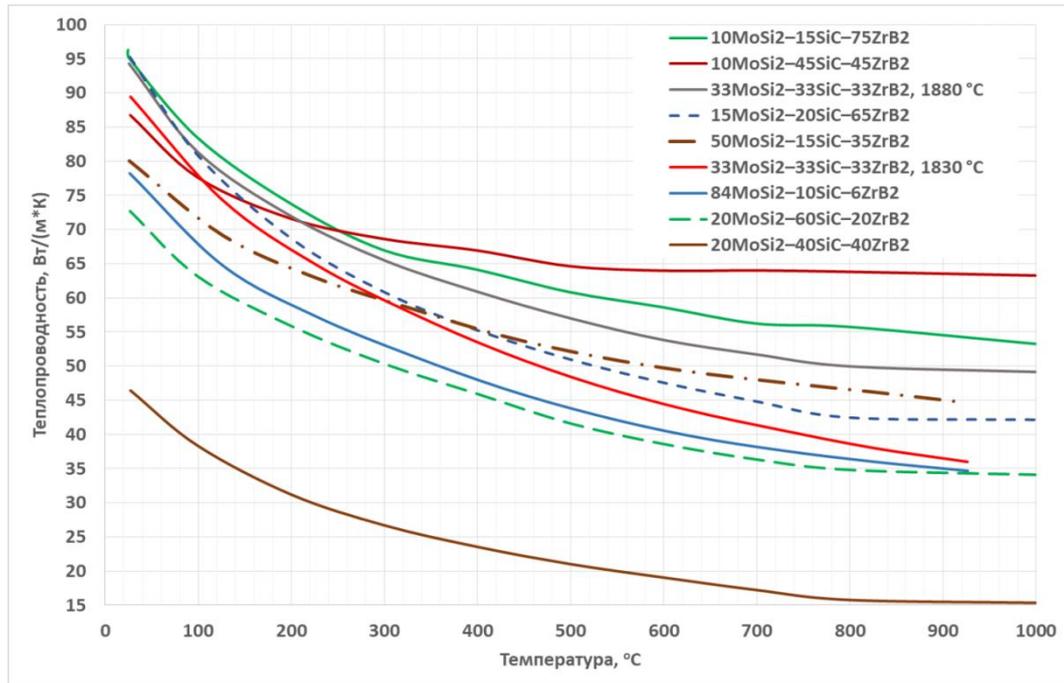


Рисунок 166 – микроструктура горячепрессованных материалов MoSi₂-SiC-ZrB₂(HfB₂)

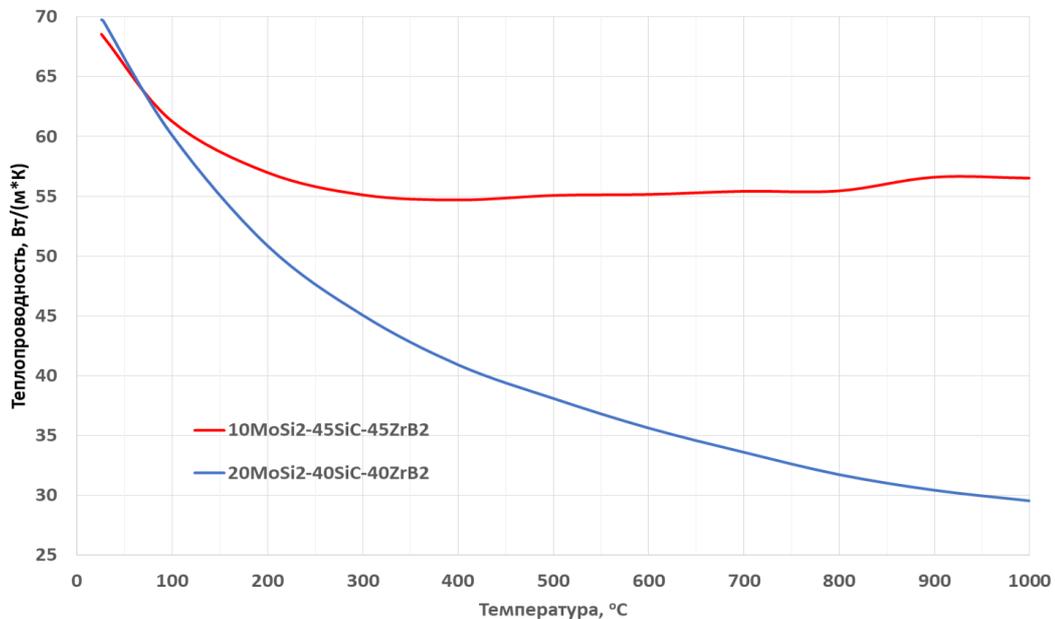
6.2.3 Теплофизические свойства материалов

Для оценки термостойкости материалов было проведено измерение теплопроводности и КЛТР ряда исследуемых материалов. Стоит отметить, что для всех исследованных материалов КЛТР практически не изменяется на исследованном участке (от 25 до 1000 °С). Значения КЛТР приведены в таблицах 58–60. Теплопроводность исследованных материалов в зависимости от температуры приведена на рисунках 167 и 168.

Анализ коэффициентов линейного термического расширения материалов в системе SiC-MoSi₂-ZrB₂ подтвердил закономерное снижение КЛТР при уменьшении концентрации дисилицида молибдена в материале, приближаясь к справочным величинам, соответствующим дибориду циркония ($4,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), для составов, обогащенных указанным компонентом. Причем минимальными величинами характеризовался образец, содержащий 45 об. % карбида кремния ($\alpha_{\text{SiC}} = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и 45 об. % ZrB₂.



а) свободное спекание

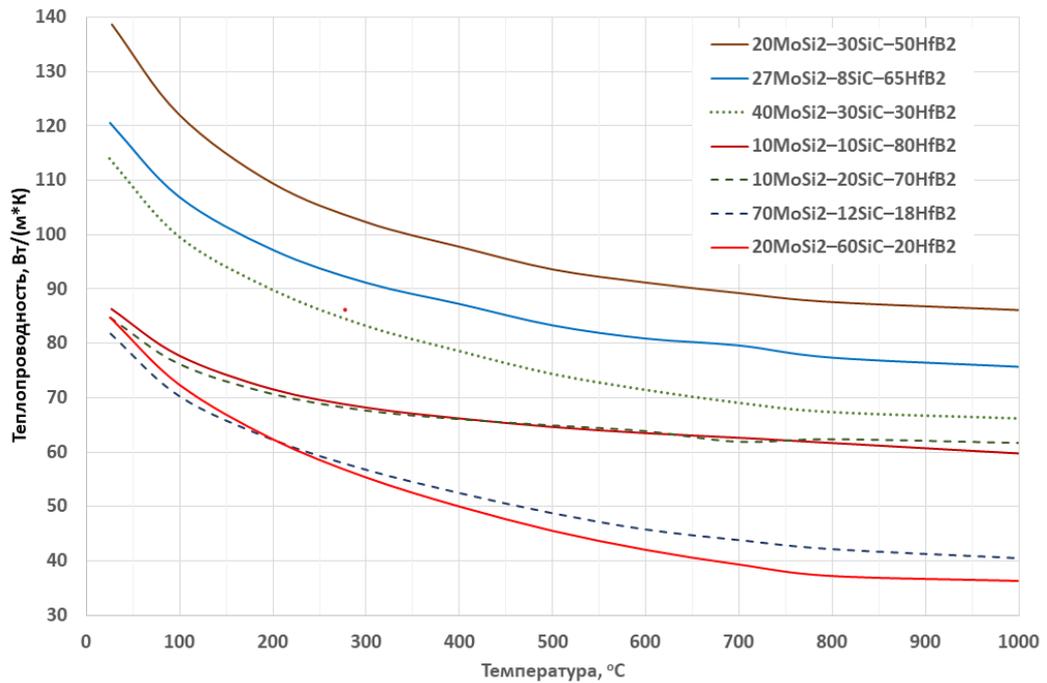


б) горячее прессование

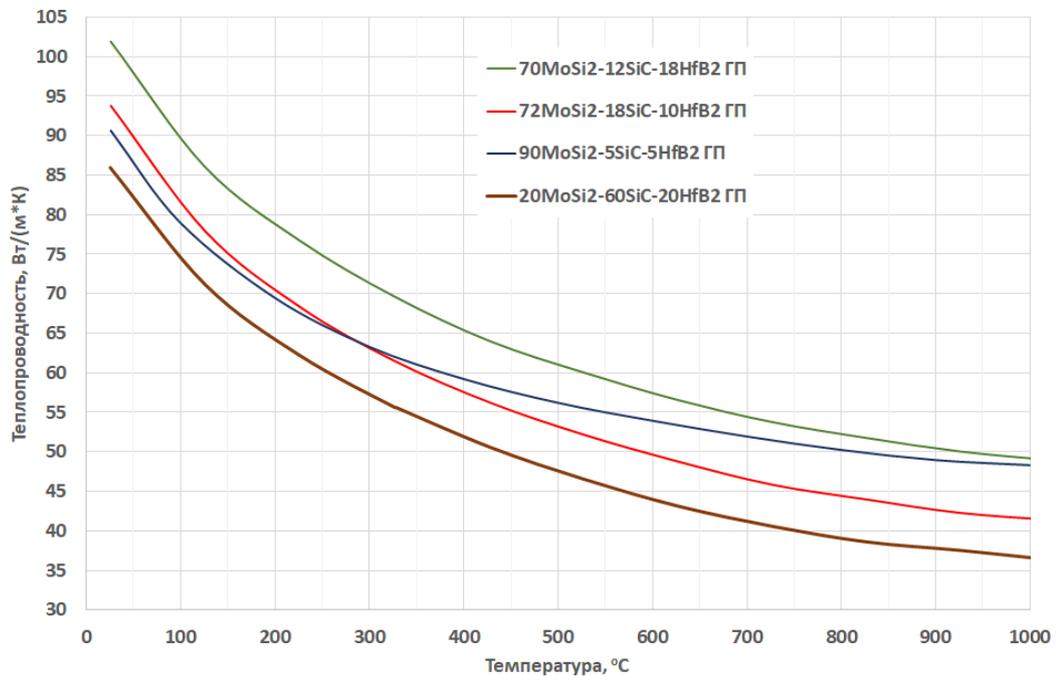
Рисунок 167 – Зависимость теплопроводности материалов в системе SiC–MoSi₂–ZrB₂ от температуры

Изучение коэффициентов линейного термического расширения материалов в системе SiC–MoSi₂–HfB₂ подтвердило аналогичное системе с диборидом циркония снижение КЛТР при уменьшении концентрации дисилицида молибдена в материале, приближаясь к справочным величинам, соответствующим дибориду циркония ($4,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), для составов,

обогащенных указанным компонентом, причем минимальными величинами КЛТР обладают образцы с наибольшим содержанием указанного компонента.



а) свободное спекание



б) горячее прессование

Рисунок 168 – Зависимость теплопроводности материалов в системе $\text{SiC-MoSi}_2\text{-HfB}_2$ от температуры

Анализируя результаты измерения теплопроводности материалов в системе $\text{SiC-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$ (рисунок 167), можно выделить два основных фактора, влияющие на полученные опытным путем величины λ в порядке убывания их влияния: пористость, включая распределение пор по размерам; концентрация самого теплопроводящего компонента – SiC . Стоит отметить, что для состава $33\text{MoSi}_2\text{-33SiC-33ZrB}_2$ ($T_{\text{спек}} = 1830^\circ\text{C}$) полученные низкие значения теплопроводности связаны в первую очередь с высокой пористостью образцов этого материала. Наибольшую теплопроводность при комнатной температуре показал материал $10\text{MoSi}_2\text{-15SiC-75ZrB}_2$, имеющий наименьшую пористость. Сравнивая теплопроводность материалов одного и того же состава, полученных горячим прессованием и свободным спеканием, следует отметить синбатное изменение теплопроводности от температуры. При этом у относительно более плотных ГП-материалов само значение λ оказалось ниже, чем у спеченных, что может быть связано с присутствием примесного диоксида циркония, обнаруженного с помощью РФА для материала $20\text{MoSi}_2\text{-40SiC-40ZrB}_2$, и агломератов SiC в $10\text{MoSi}_2\text{-45SiC-45ZrB}_2$. Для материалов системы $\text{SiC-MoSi}_2\text{-HfB}_2$, полученных двумя способами вторичной консолидации, отмеченный эффект не наблюдается, теплопроводность ГП-материалов выше теплопроводности спеченных аналогичного состава (рисунок 167 б), что подтверждает ранее сделанный вывод о влиянии примесных фаз на данный параметр. Замедление снижения λ в интервале температур $500\text{-}1000^\circ\text{C}$ для состава $10\text{MoSi}_2\text{-45SiC-45ZrB}_2$ и $10\text{MoSi}_2\text{-15SiC-75ZrB}_2$, вероятно, связано с влиянием диборида циркония, который создает теплопроводящий каркас.

Для системы $\text{SiC-MoSi}_2\text{-HfB}_2$ влияние пористости на теплопроводность не явное, однако существует явная зависимость теплопроводности от состава материала (рисунок 168). Так, наибольшей теплопроводностью обладают материалы с высоким содержанием боридного компонента. Снижение теплопроводности материалов $10\text{MoSi}_2\text{-20SiC-70HfB}_2$ и $10\text{MoSi}_2\text{-10SiC-80HfB}_2$ непосредственно связано с их низкой относительной плотностью и высокой пористостью. Наименьшую теплопроводность демонстрируют составы с высокой объемной долей дисилицида молибдена. С увеличением температуры теплопроводность материалов в обеих рассматриваемых системах снижается ввиду снижения фононной теплопроводности при практически неизменной электронной теплопроводности [452].

Полученные данные в совокупности с механическими свойствами позволяют оценить термостойкость материалов, используя критерии термостойкости Кингери R и R' . Анализируя полученные значения критериев термостойкости, можно сделать вывод, что наибольшей термостойкостью обладают материалы $10\text{MoSi}_2\text{-45SiC-45ZrB}_2$ ($R=247$ и $R' = 20205$) и $20\text{MoSi}_2\text{-30SiC-50HfB}_2$ ($R=187,5$ и $R' = 21873$). Оба этих материала в своем составе имеют менее 20 об. % MoSi_2 , при этом объемная доля карбида кремния составляет не менее 30 %.

6.2.4 Высокотемпературные испытания материалов

Образцы спеченных материалов были подвергнуты испытанию на предел прочности при поперечном изгибе при температуре 1200 °С на воздухе. Также было проведено окисление образцов в воздушной среде при температуре 1400 °С. Для ряда исследованных составов в таблицах 58–60 приведены значения прочности материалов в высокотемпературных и, для сопоставления, в нормальных условиях.

Состав $33\text{MoSi}_2\text{--}33\text{SiC--}33\text{ZrB}_2$ показал минимальное значение прочности при 1200 °С, что кроме пористости может быть связано с его интенсивным окислением в процессе нагрева и выдержки. Так как материал данного состава имеет сильно развитую систему пор, и открытые поры могут быть сквозными, окисление происходит во всем объеме материала.

Для ряда составов наблюдается повышение прочности в высокотемпературных условиях (таблица 58). Можно предположить, что образцы этих составов показывают повышенную прочность, поскольку при выдержке при температуре 1200 °С происходит самозалечивание поверхностных дефектов, которые присутствуют в образцах после спекания [452–454]. Кроме того, при повышении температуры может происходить релаксация внутренних растягивающих напряжений. Также, в повышение прочности может вносить вклад реализация механизма микропластической деформации, отмеченный ранее в [455]. Снижение прочности при нагревании для образцов большинства составов системы $\text{SiC--MoSi}_2\text{--ZrB}_2$ можно объяснить ослаблением структурных связей при повышении температуры [456]. Кроме того, в процессе окисления могут проходить химические превращения и фазовые переходы, сопровождающиеся изменением объема, что приводит к локальным деформациям материала и, как следствие, к снижению прочности. Также прочность материала может быть снижена за счет релаксации сжимающих напряжений.

В системе $\text{SiC--MoSi}_2\text{--HfB}_2$ (таблица 59) для большинства составов, полученных свободным спеканием наблюдается повышение прочности при высокотемпературном испытании. Предположительно, механизмы изменения прочности в зависимости от температуры для данной системы совпадают с механизмами, описанными для системы $\text{SiC--MoSi}_2\text{--ZrB}_2$.

Стоит отметить, что образцы $50\text{MoSi}_2\text{--}15\text{SiC--}35\text{ZrB}_2$, $10\text{MoSi}_2\text{--}45\text{SiC--}45\text{ZrB}_2$, $10\text{MoSi}_2\text{--}15\text{SiC--}75\text{ZrB}_2$ в системе $\text{SiC--MoSi}_2\text{--ZrB}_2$ и $20\text{MoSi}_2\text{--}60\text{SiC--}20\text{HfB}_2$, $40\text{MoSi}_2\text{--}30\text{SiC--}30\text{HfB}_2$, $20\text{MoSi}_2\text{--}30\text{SiC--}50\text{HfB}_2$ в системе $\text{SiC--MoSi}_2\text{--HfB}_2$ имеют показатели предела прочности выше 250 МПа, что выше среднего показателя среди всех составов. Указанные составы характеризуются наибольшими показателями теплопроводности и относительно низкими КЛТР, то есть являются потенциально более термостойкими.

Изучение кинетики окисления исследуемых материалов проводилось посредством измерения массы образца после выдержки при температуре 1400 °С в окислительной (воздушной) среде. Относительные значения изменения массы образцов в зависимости от времени окисления, для выбранных материалов с различным характером окисления в системе $\text{SiC-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$, приведены на рисунке 169.

Стоит отметить, что, независимо от состава материала, при окислении на поверхности образуется слой боросиликатного стекла с включениями кристаллов оксидов и силикатов боридного компонента. Механизм окисления при этом зависит от соотношения этих фаз, содержания оксида бора в боросиликатном стекле, структуры окисленных слоев материала и поверхности оксидной пленки [457, 458]. Типичные микрофотографии поверхности окисленного материала приведены на рисунке 170.

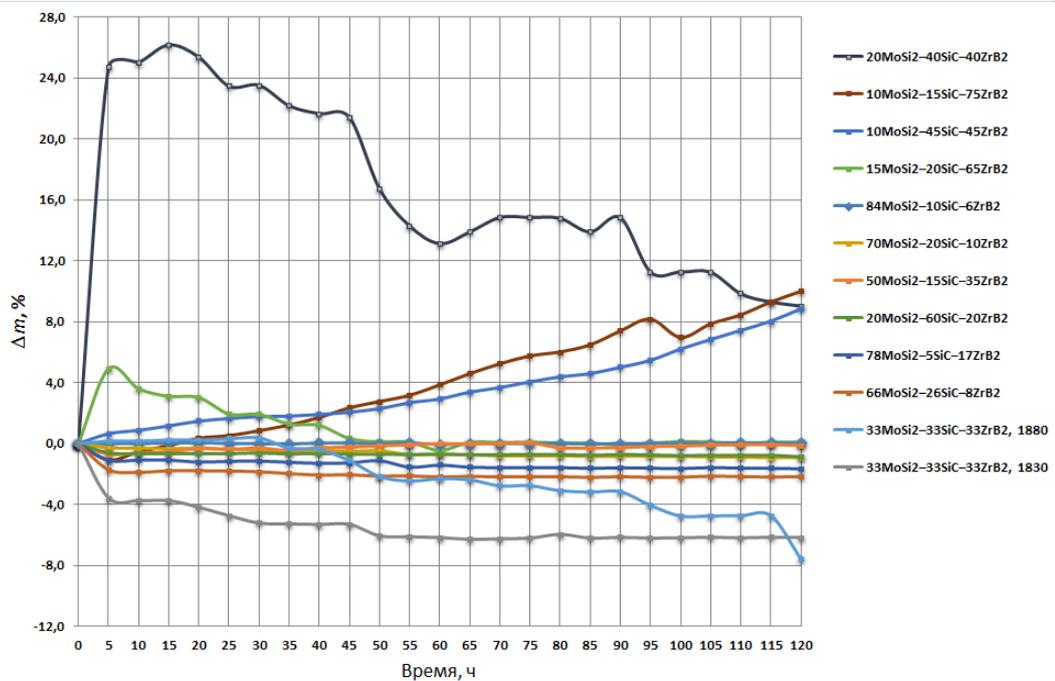


Рисунок 169 – Изменение массы образцов материалов в системе $\text{SiC-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$ в процессе окисления при 1400°C

Анализируя полученные данные, было обнаружено несколько типов поведения материалов. Так, у составов $84\text{MoSi}_2\text{-10SiC-6ZrB}_2$, $66\text{MoSi}_2\text{-26SiC-8ZrB}_2$, $33\text{MoSi}_2\text{-33SiC-33ZrB}_2$, $70\text{MoSi}_2\text{-20SiC-10ZrB}_2$, $78\text{MoSi}_2\text{-5SiC-17ZrB}_2$ и $20\text{MoSi}_2\text{-60SiC-20ZrB}_2$ наблюдается потеря массы при первых часах окисления. Дальнейшее снижение массы, относительно первичного, несущественно. Предположительно, это связано с испарением B_2O_2 , образующегося из B_2O_3 при температурах выше 1200 °С. Наравне с этим происходит окисление MoSi_2 с дальнейшим испарением при той же температуре продукта реакции,

которым является газообразный MoO_3 .

У составов $50\text{MoSi}_2\text{-}15\text{SiC-}35\text{ZrB}_2$ и $20\text{MoSi}_2\text{-}60\text{SiC-}20\text{ZrB}_2$ наблюдается аналогичное поведение, однако на начальных этапах окисления образцы, вероятно образуют тонкую защитную плёнку из боросиликатного стекла $\text{B}_2\text{O}_3\text{+SiO}_2$ с включениями ZrO_2 и ZrSiO_4 , разрушающуюся газообразным MoO_3 . Данное предположение обусловлено отсутствием следов молибдена в поверхностных слоях. Об образовании оксидной пленки также можно судить по увеличению массы образцов на начальных этапах окисления. Её частичное разрушение подтверждается снижением массы образцов при дальнейшем окислении.

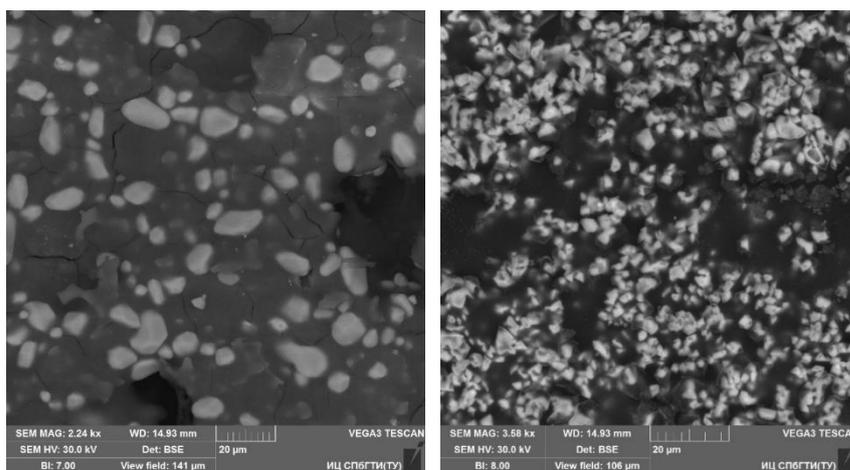


Рисунок 170 – Микрофотографии включений $\text{ZrO}_2\text{/ZrSiO}_4$ на поверхности окисляемых материалов

Составы $15\text{MoSi}_2\text{-}20\text{SiC-}65\text{ZrB}_2$, $15\text{MoSi}_2\text{-}20\text{SiC-}65\text{ZrB}_2$ и $10\text{MoSi}_2\text{-}15\text{SiC-}75\text{ZrB}_2$ продемонстрировали потерю массы в течение первых 5 часов окисления. Такая потеря массы связана с большим, чем у $20\text{MoSi}_2\text{-}40\text{SiC-}40\text{ZrB}_2$ и $10\text{MoSi}_2\text{-}15\text{SiC-}75\text{ZrB}_2$ содержанием MoSi_2 , концентрация которого ограничивает предельное снижение массы. Дальнейший рост массы связан с обеднением окисляемых слоёв Mo и образованием достаточной толщины защитного слоя, препятствующего проникновению кислорода воздуха в толщу материала.

Составы $20\text{MoSi}_2\text{-}40\text{SiC-}40\text{ZrB}_2$, $10\text{MoSi}_2\text{-}45\text{SiC-}45\text{ZrB}_2$ и $10\text{MoSi}_2\text{-}15\text{SiC-}75\text{ZrB}_2$ показали стабильный набор массы, что связано с образованием SiO_2 , вследствие достаточного содержания SiC . При этом не происходит формирования устойчивого защитного слоя, и набор массы происходит за счёт продолжения окисления новых слоёв материала, открывающихся после образования трещин. Образование трещин связано с фазовыми переходами в SiO_2 и ZrO_2 , сопровождающимися значительными изменениями объёма. Изменения объёма SiO_2 и ZrO_2 в совокупности с возникающими в процессе окисления термическими напряжениями,

может приводить к разрушению материала, что продемонстрировал образец состава $20\text{MoSi}_2\text{--}40\text{SiC--}40\text{ZrB}_2$, частичное разрушение которого наблюдалось после 45 часов окисления. Кроме того, к разрушению образца могла привести разность КЛТР структурных составляющих, как исходного материала, так и продуктов окисления по сравнению с не окисленным материалом.

Образцы состава $33\text{MoSi}_2\text{--}33\text{SiC--}33\text{ZrB}_2$ имели высокую, по сравнению с остальными, пористость, что привело к свободному доступу кислорода воздуха в толщу материала. Кроме того, истинная площадь окисляемой поверхности существенно больше геометрической площади образца. Совокупность этих факторов привела к более полному взаимодействию материала с окислителем. Это выразалось в существенном (25 %) приросте массы образца в первые часы окисления. Дальнейшие изменения массы образцов (после 35 часов окисления) связаны в первую очередь с разрушением образца.

Совершенно иное поведение материала наблюдалось у состава $84\text{MoSi}_2\text{--}10\text{SiC--}6\text{ZrB}_2$. Масса образца оставалась почти неизменной на протяжении всех 120 часов окисления. Вероятнее всего, это обусловлено одновременным образованием двух продуктов окисления на начальном этапе: защитного слоя боросиликатного стекла, увеличивающего массу образца, и газообразного оксида MoO_3 , нивелирующего увеличение массы. Образование видимого невооруженным взглядом слоя, свидетельствует о том, что данные процессы прекращаются на начальных этапах.

На рисунке 171 приведена зависимость изменения массы образцов материалов в системе $\text{SiC--MoSi}_2\text{--HfB}_2$ от времени. При окислении образцов различных составов в системе $\text{SiC--MoSi}_2\text{--HfB}_2$ также можно выделить несколько типов поведения материалов. Так, образцы составов $90\text{MoSi}_2\text{--}5\text{SiC--}5\text{HfB}_2$, $86\text{MoSi}_2\text{--}10\text{SiC--}4\text{HfB}_2$, $72\text{MoSi}_2\text{--}18\text{SiC--}10\text{HfB}_2$ и $52\text{MoSi}_2\text{--}7\text{SiC--}41\text{HfB}_2$ показывают существенную потерю массы в течение первых пяти часов окисления с дальнейшим замедлением потери массы. Вероятно, как и в системе $\text{SiC--MoSi}_2\text{--ZrB}_2$, потеря массы связана с испарением соединения B_2O_2 , образующегося из B_2O_3 при температурах выше 1200°C и с окислением MoSi_2 с дальнейшим испарением MoO_3 , после чего образуется относительно устойчивая защитная пленка из боросиликатного стекла, замедляющее испарение указанных веществ. Состав $74\text{MoSi}_2\text{--}6\text{SiC--}20\text{HfB}_2$ показал потерю массы на первых часах окисления ввиду тех же обстоятельств, однако ввиду высокой пористости при дальнейшем окислении происходит увеличение его массы, поскольку защитная пленка не препятствует проникновению кислорода в объем материала.

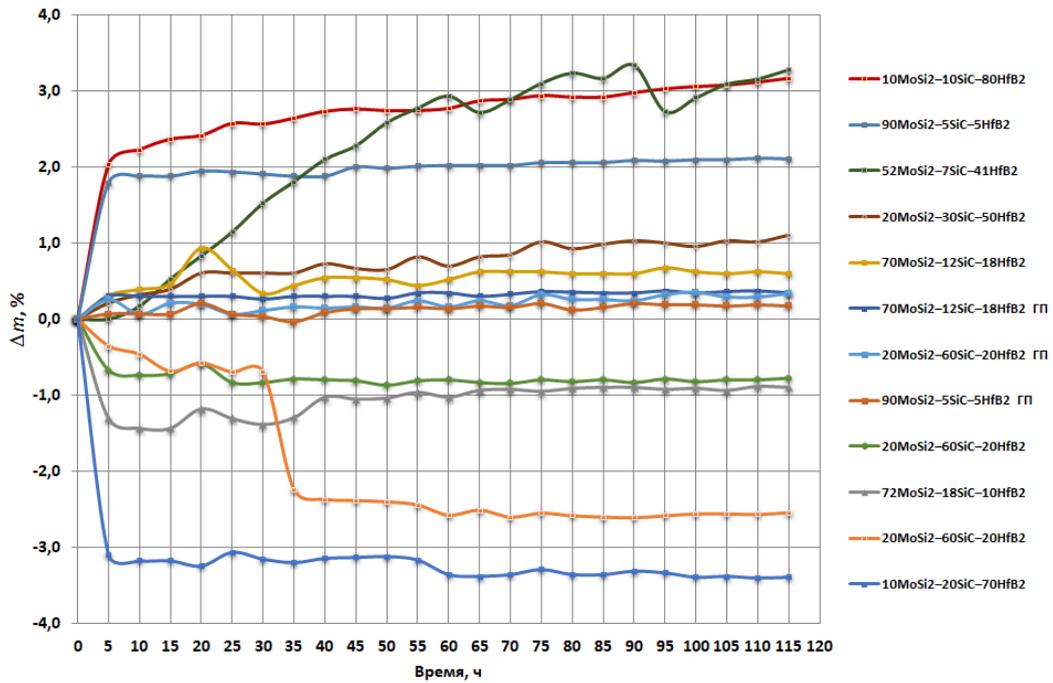


Рисунок 171 – Изменение массы образцов материалов в системе $\text{SiC-MoSi}_2\text{-HfB}_2$ в процессе окисления при 1400°C

Составы $40\text{MoSi}_2\text{-30SiC-30HfB}_2$, $27\text{MoSi}_2\text{-8SiC-65HfB}_2$ и $20\text{MoSi}_2\text{-30SiC-50HfB}_2$ показывают стабильный набор массы на начальных этапах ввиду образования и одновременно разрушения защитного слоя боросиликатного стекла за счет изменения объема кристаллических включений вследствие фазовых переходов SiO_2 , HfO_2 и HfSiO_4 (рисунок 172) при изменении температуры. Кроме того, образец материала $40\text{MoSi}_2\text{-30SiC-30HfB}_2$ был частично разрушен уже после 15 часов окисления, а его полное разрушение произошло после 55 часов. Как и у образцов $20\text{MoSi}_2\text{-40SiC-40ZrB}_2$, разрушение материала обусловлено возникновением термических напряжений, фазовыми переходами с изменением объема и разными КЛТР компонентов материала и продуктов окисления. Вероятно, этими же факторами обусловлено частичное разрушение образца $52\text{MoSi}_2\text{-7SiC-41HfB}_2$ после 35 часов испытания.

Образцы материалов $73\text{MoSi}_2\text{-23SiC-4HfB}_2$, $20\text{MoSi}_2\text{-60SiC-20HfB}_2$, $10\text{MoSi}_2\text{-20SiC-70HfB}_2$ и $10\text{MoSi}_2\text{-10SiC-80HfB}_2$ показали существенный набор массы за первые 5 часов окисления, после чего масса образцов увеличивалась незначительно. Очевидно, за первые 5 часов произошло формирование на образцах устойчивого защитного покрытия боросиликатного стекла с включениями оксида и силиката гафния. Последующий набор массы связан с растрескиванием защитного за счет фазовых переходов в SiO_2 и HfO_2 , сопровождающихся значительными изменениями объема.

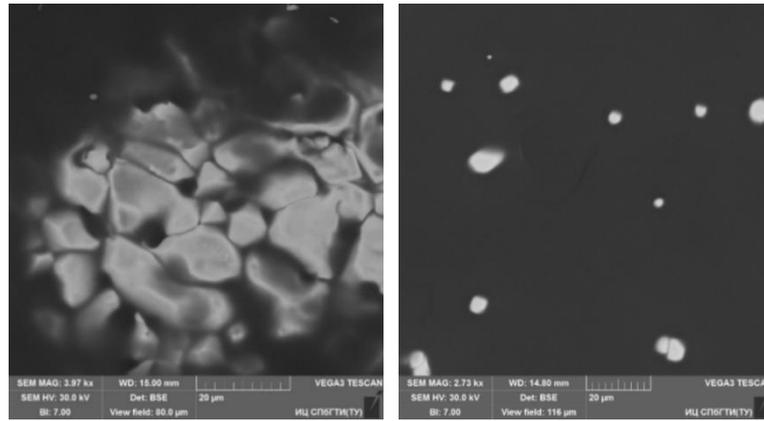


Рисунок 172 – Микрофотографии включений $\text{HfO}_2/\text{HfSiO}_4$ на поверхности окисляемых материалов

По результатам окисления исследуемых материалов в течение 120 часов было зафиксировано разрушение ряда образцов. Время окисления, после которого происходило разрушения образцов, приведено в таблице 61. Стоит отметить, что после 120 часов окисления были разрушены образцы лишь семи составов. Фотографии наиболее характерных образцов после окисления в течение 120 часов приведены на рисунках 173 и 174.

Таблица 61 – Время разрушения образцов различных материалов при окислении

Состав	$\tau_{\text{разрушения}}, \text{ Ч}$	Состав	$\tau_{\text{разрушения}}, \text{ Ч}$
$33\text{MoSi}_2\text{--}33\text{SiC--}33\text{ZrB}_2$	35	$10\text{MoSi}_2\text{--}15\text{SiC--}75\text{ZrB}_2$	80
$50\text{MoSi}_2\text{--}15\text{SiC--}35\text{ZrB}_2$	115	$40\text{MoSi}_2\text{--}30\text{SiC--}30\text{HfB}_2$	15
$20\text{MoSi}_2\text{--}40\text{SiC--}40\text{ZrB}_2$	45	$52\text{MoSi}_2\text{--}7\text{SiC--}41\text{HfB}_2$	35
$15\text{MoSi}_2\text{--}20\text{SiC--}65\text{ZrB}_2$	90		

На микрофотографиях спеченных образцов с HfB_2 до окисления, продемонстрированных на рисунке 174, предварительного окисленного слоя не наблюдается. Образцы спеченных материалов были подвергнуты окислению в воздушной среде при температуре 1400°C . При окислении образцов, независимо от их состава можно отметить образование стеклофазы с включениями, состоящими из оксида кремния, оксида и силиката гафния. Наблюдается 3 разных характера окисления. Образцы составов $50\text{MoSi}_2\text{--}45\text{SiC--}5\text{HfB}_2$ и $40\text{MoSi}_2\text{--}30\text{SiC--}30\text{HfB}_2$, имеющие высокую пористость и существенную разницу по содержанию диборида гафния, показывают значительную потерю массы в течение первых 20 часов окисления (рисунок 171). Далее масса образцов остается практически неизменной. Вероятно, это связано окислением MoSi_2 и последующим испарением MoO_3 после чего образуется стеклофаза, препятствующая дальнейшему окислению образцов.



Рисунок 173 – Фотографии образцов после окисления в течение 120 ч
(система MoSi₂-SiC-ZrB₂)



Рисунок 174 – Фотографии образцов после окисления в течение 120 ч
(система MoSi₂-SiC-HfB₂)

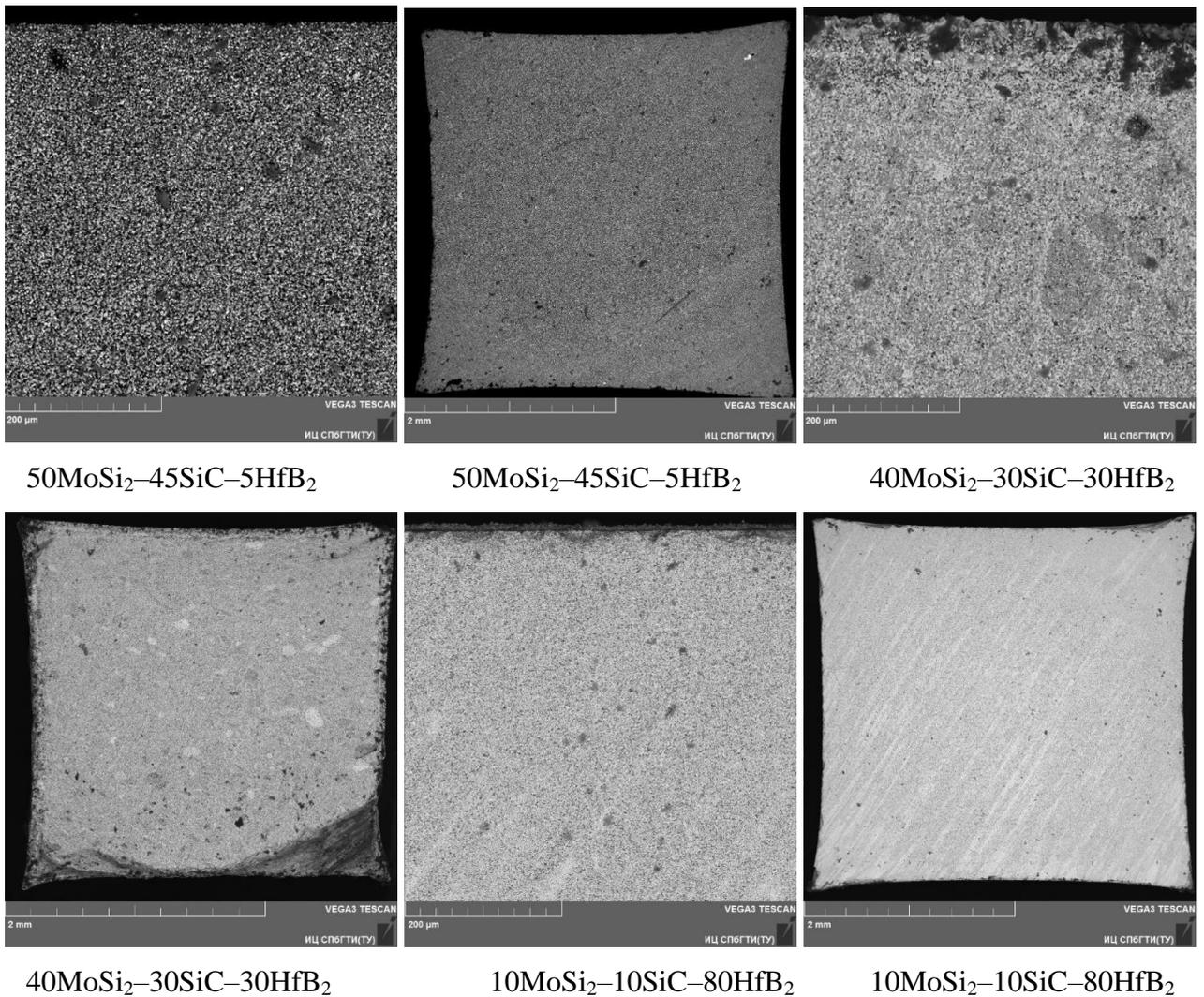


Рисунок 174 – Микрофотографии спеченного образцов до окисления

Образцы $55\text{MoSi}_2-35\text{SiC}-15\text{HfB}_2$, $40\text{MoSi}_2-40\text{SiC}-20\text{HfB}_2$ и $35\text{MoSi}_2-12\text{SiC}-53\text{HfB}_2$, с большим содержанием дисилицида молибдена, в первые часы окисления показывают резкий прирост массы ввиду образования слоя стеклофазы, однако в последующие часы появляющаяся на поверхности пленка нестабильна, что приводит к доступу кислорода в объем образца, способствуя дальнейшему появлению пор, и, как следствие, увеличению площади и глубины окисленной поверхности.

Составы $15\text{MoSi}_2-55\text{SiC}-30\text{HfB}_2$, $10\text{MoSi}_2-50\text{SiC}-40\text{HfB}_2$ и $20\text{MoSi}_2-60\text{SiC}-20\text{HfB}_2$, $20\text{MoSi}_2-30\text{SiC}-50\text{HfB}_2$, $10\text{MoSi}_2-10\text{SiC}-80\text{HfB}_2$ с наименьшим объемным содержанием дисилицида молибдена (10–20 %) показывают резкий прирост массы в первые 4 часа окисления ввиду образования устойчивого защитного покрытия стеклофазы из оксидов кремния и бора, содержащей включения оксида и силиката гафния (рисунок 175).

Отдельно можно отметить образец $10\text{MoSi}_2-20\text{SiC}-70\text{HfB}_2$, демонстрирующий

незначительные изменения массы за весь период окисления, за счет образования на начальном этапе защитного покрытия из стеклофазы. При этом изменения имеются лишь внешне (рисунок 176).

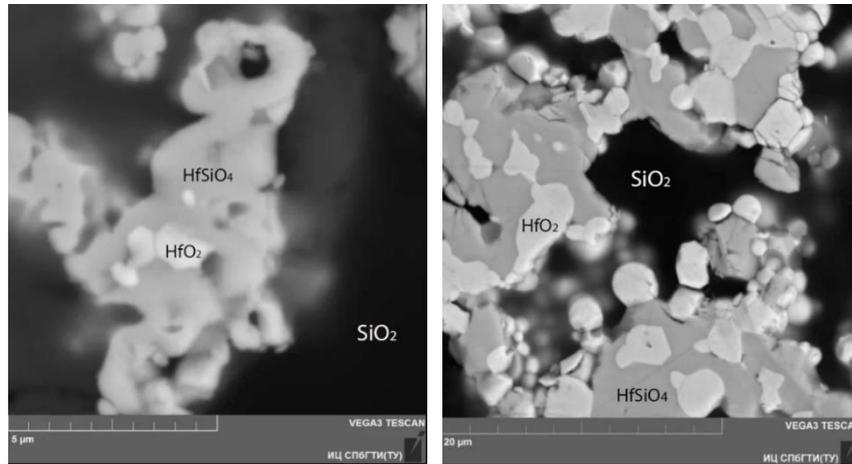


Рисунок 175 – Микрофотографии включений HfO_2 и HfSiO_4

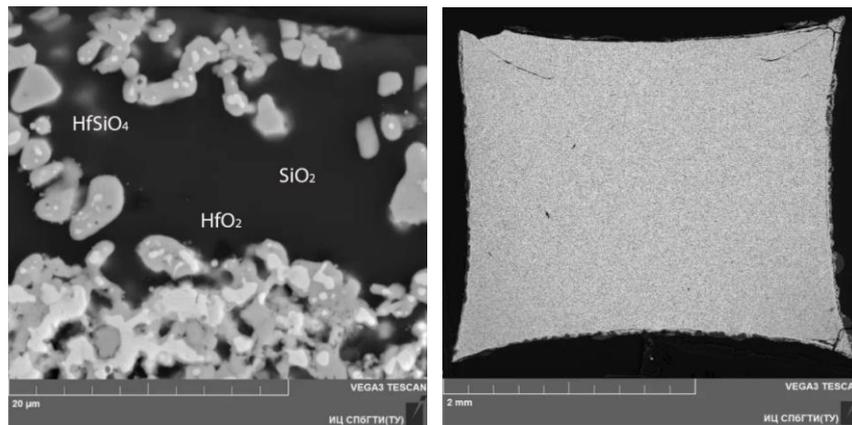


Рисунок 176 – Микрофотографии образца состава $10\text{MoSi}_2\text{-}20\text{SiC-}70\text{HfB}_2$

По результатам окисления исследуемых образцов течение 120 часов было зафиксировано разрушение одного образца, время окисления которого составляло 84 часа (состав $55\text{MoSi}_2\text{-}35\text{SiC-}15\text{HfB}_2$). Предположительно, результатом разрушения послужило высокое содержание MoSi_2 и малое содержание диборида, что сделало возможным проникновение кислорода в толщу материала, так же вероятно, данный материал отличается пониженной термостойкостью относительно иных исследованных образцов. Стоит отметить, что оставшиеся образцы данный период окисления не подверглись разрушению. Фотографии образцов до и после проведения эксперимента приведены на рисунке 177.



а)



б)

Рисунок 177 – Фотографии исследуемых образцов до (а) и после окисления (б)

6.2.5 Структура материалов и элементный анализ

Из полученных материалов всех 11 составов, содержащих HfB_2 , был подготовлен аншлиф с целью изучения микроструктуры. Были получены микрофотографии, проведен элементный анализ, ЭДС-картирование. На рисунках 178–180 приведены микрофотографии окисленных образцов наиболее характерных составов при различных увеличениях.

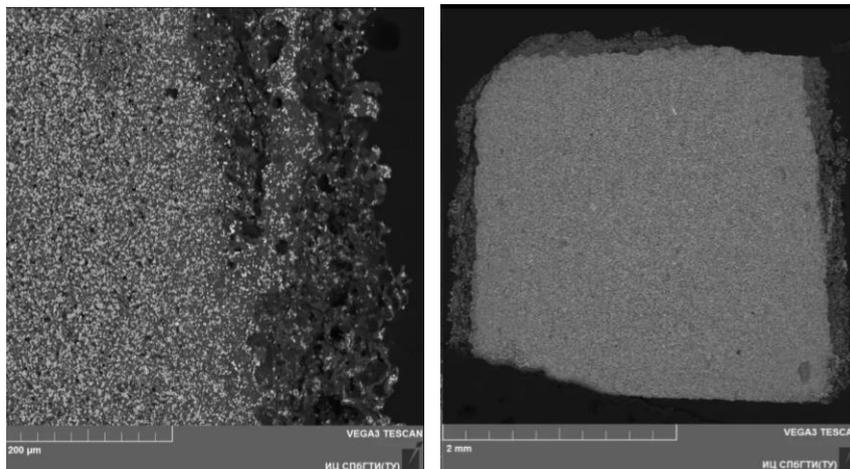


Рисунок 178 – Поверхность и поперечный разрез окисленных образцов $50\text{MoSi}_2\text{--}45\text{SiC--}5\text{HfB}_2$

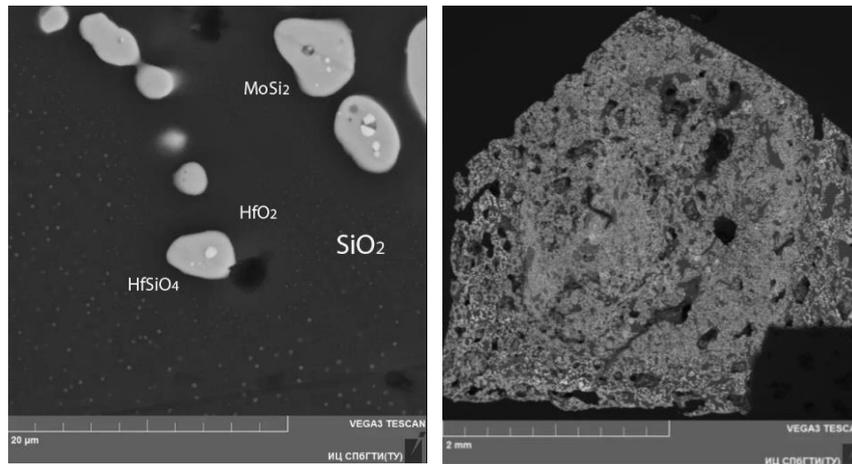
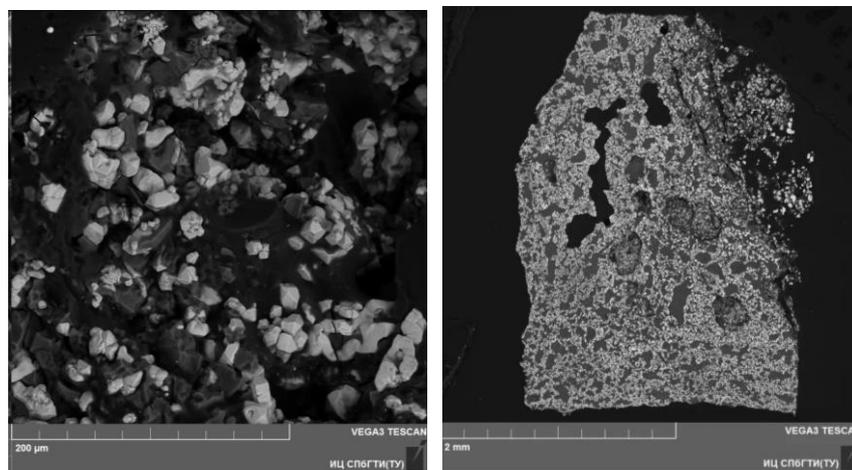
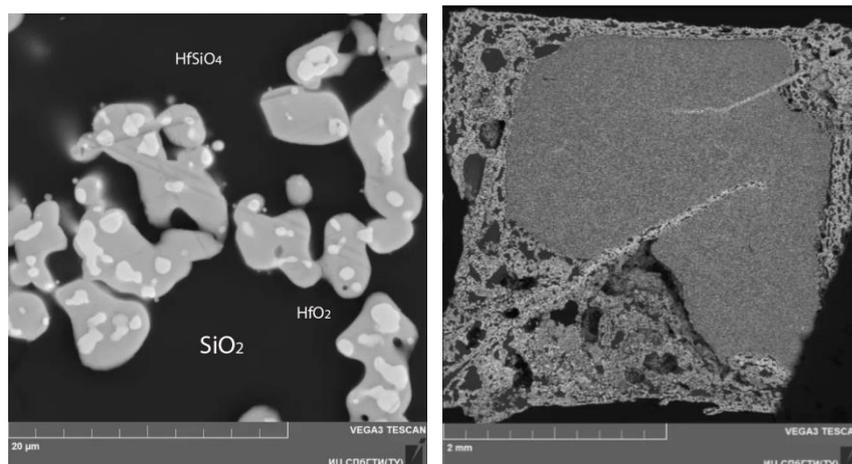
а) $40\text{MoSi}_2-40\text{SiC}-20\text{HfB}_2$ б) $15\text{MoSi}_2-55\text{SiC}-30\text{HfB}_2$ в) $10\text{MoSi}_2-50\text{SiC}-40\text{HfB}_2$

Рисунок 179 – Поверхность и поперечный разрез окисленных образцов $40\text{MoSi}_2-40\text{SiC}-20\text{HfB}_2$, $15\text{MoSi}_2-55\text{SiC}-30\text{HfB}_2$, $10\text{MoSi}_2-50\text{SiC}-40\text{HfB}_2$

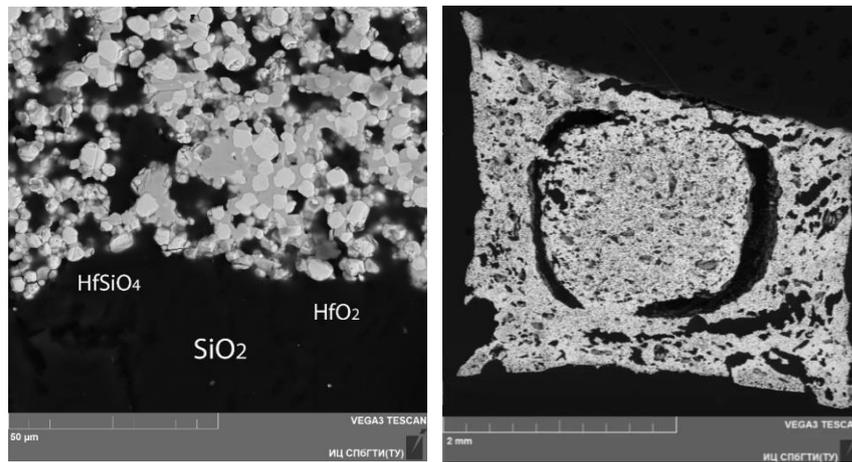
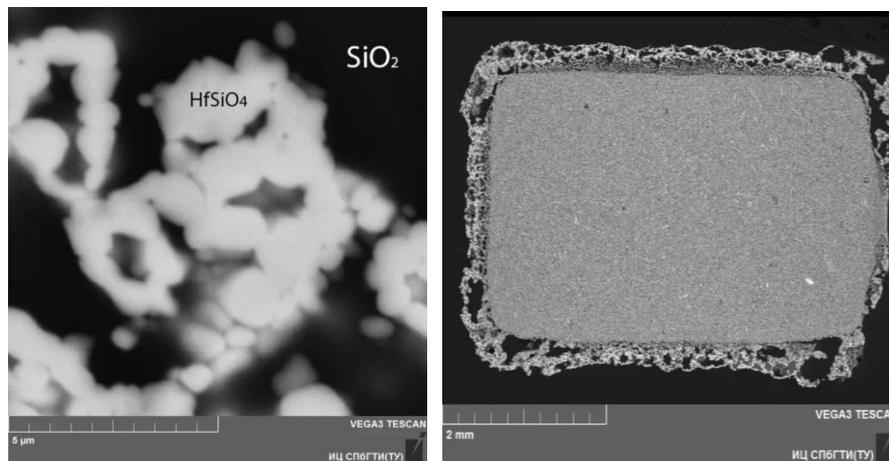
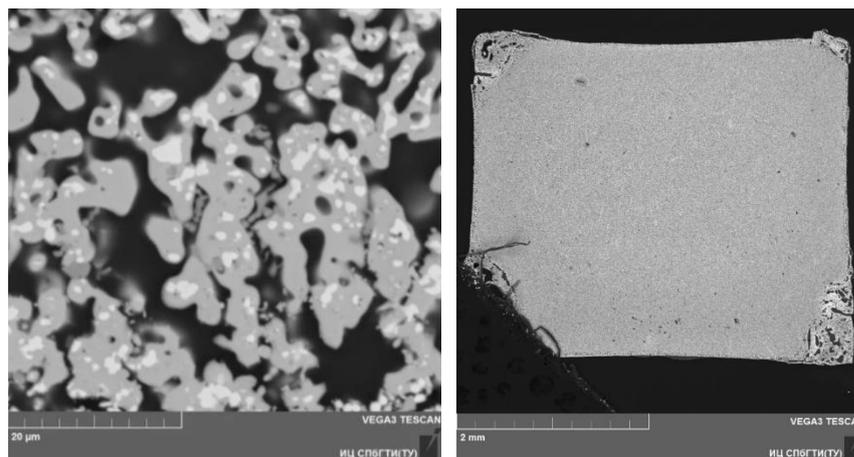
а) $35\text{MoSi}_2-12\text{SiC}-53\text{HfB}_2$ б) $20\text{MoSi}_2-60\text{SiC}-20\text{HfB}_2$ в) $20\text{MoSi}_2-30\text{SiC}-50\text{HfB}_2$

Рисунок 180 – Поверхность и поперечный разрез окисленных образцов $35\text{MoSi}_2-12\text{SiC}-53\text{HfB}_2$, $20\text{MoSi}_2-60\text{SiC}-20\text{HfB}_2$, $20\text{MoSi}_2-30\text{SiC}-50\text{HfB}_2$

Окисление материала во всем объеме образца показано в образце состава $35\text{MoSi}_2-12\text{SiC}-53\text{HfB}_2$, в котором присутствует большее количество образовавшегося HfO_2 и HfSiO_4 . В процессе спекания при уплотнении, SiC, как более легкий компонент сконцентрировался ближе к поверхности образца.

Анализируя полученные данные, можно заметить, что некоторые образцы имеют четкую границу между образованной «коркой» и самим материалом. Характерным примером являются составы $50\text{MoSi}_2-45\text{SiC}-5\text{HfB}_2$, $10\text{MoSi}_2-50\text{SiC}-40\text{HfB}_2$, $10\text{MoSi}_2-20\text{SiC}-70\text{HfB}_2$, $20\text{MoSi}_2-60\text{SiC}-20\text{HfB}_2$ и $20\text{MoSi}_2-30\text{SiC}-50\text{HfB}_2$, у которых присутствует явная граница между материалом и слоем стеклофазы, содержащем включения оксида и силиката гафния, который защищает материалы при дальнейшем окислении. Толщина окисленного слоя данных образцов зависит от соотношения компонентов исследуемой системы. При этом можно предположить, что содержание диборида гафния в диапазоне 50–70 % в образцах приводит к уменьшению толщины окисленной «корки», как показано на рисунке 181.

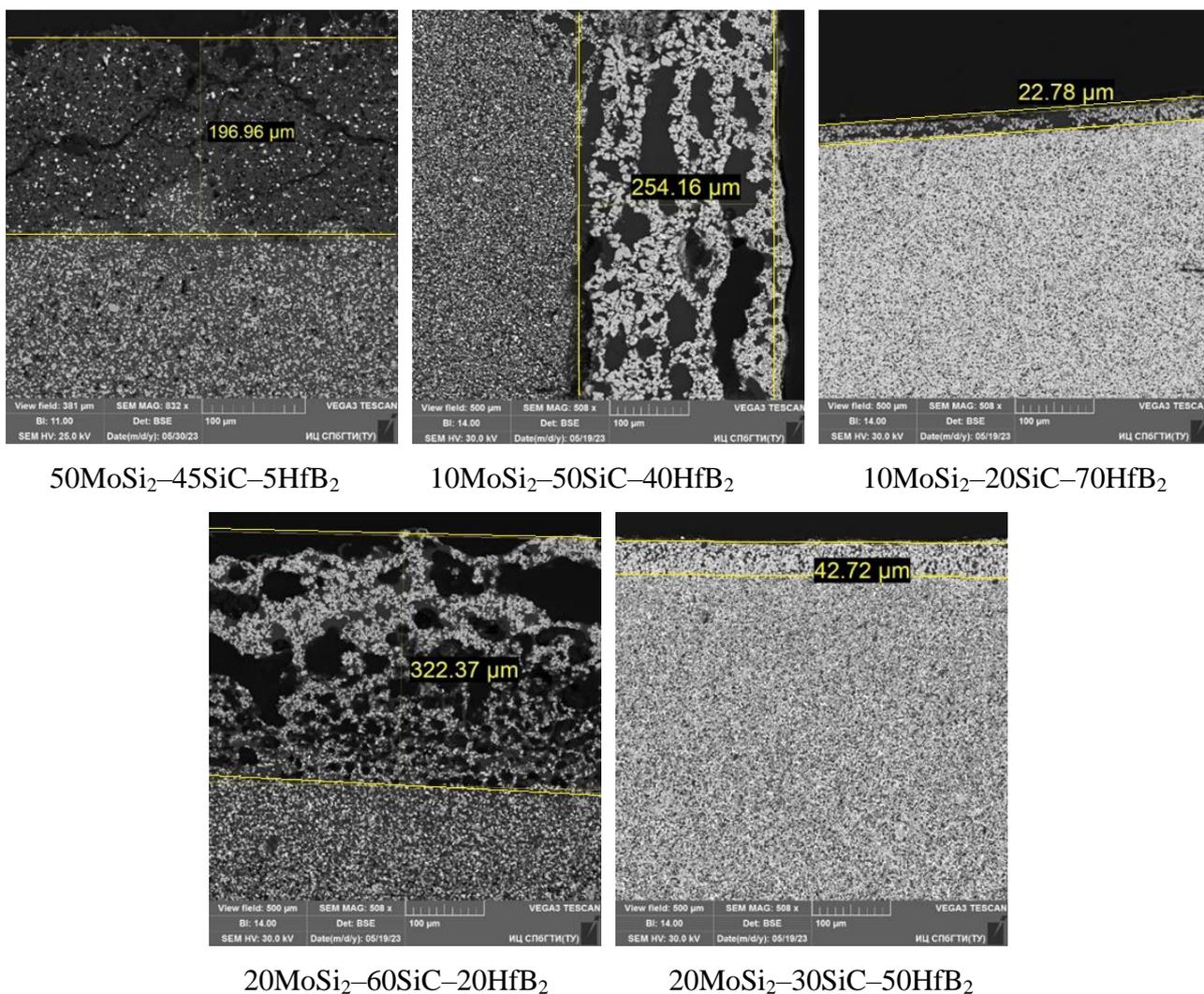


Рисунок 181 – Толщина стекло пленки образцов

Более наглядно процесс окисления можно увидеть на рисунках 182–184, на которых приведены ЭДС-карты, с отдельно зафиксированными спектрами гафния, кремния и кислорода. Вместе сложенные спектры образуют полную картину, на которой продемонстрировано наложение элементов или полное отсутствие конкретного элемента, что свидетельствует о его испарении. Так на образце состава $35\text{MoSi}_2\text{-}12\text{SiC-}53\text{HfB}_2$, наблюдается почти полное отсутствие следов молибдена и бора, испарившихся в результате окисления.

На образцах $10\text{MoSi}_2\text{-}20\text{SiC-}70\text{HfB}_2$ и $20\text{MoSi}_2\text{-}30\text{SiC-}50\text{HfB}_2$ можно видеть защищенные под оксидной «коркой» остатки дисилицида молибдена. Главное отличие между ними – это большее содержание у образца $10\text{MoSi}_2\text{-}20\text{SiC-}70\text{HfB}_2$ в окисленном слое оксида кремния, когда у образца $20\text{MoSi}_2\text{-}30\text{SiC-}50\text{HfB}_2$ наблюдается больше включений оксида и силиката гафния. Последний смог образоваться ввиду присутствия в этом материале большего количества SiO_2 , образующегося при окислении карбида кремния и дисилицида молибдена. При этом с точки зрения кинетики окисления и изменения массы во времени оба материала ведут себя практически одинаково.

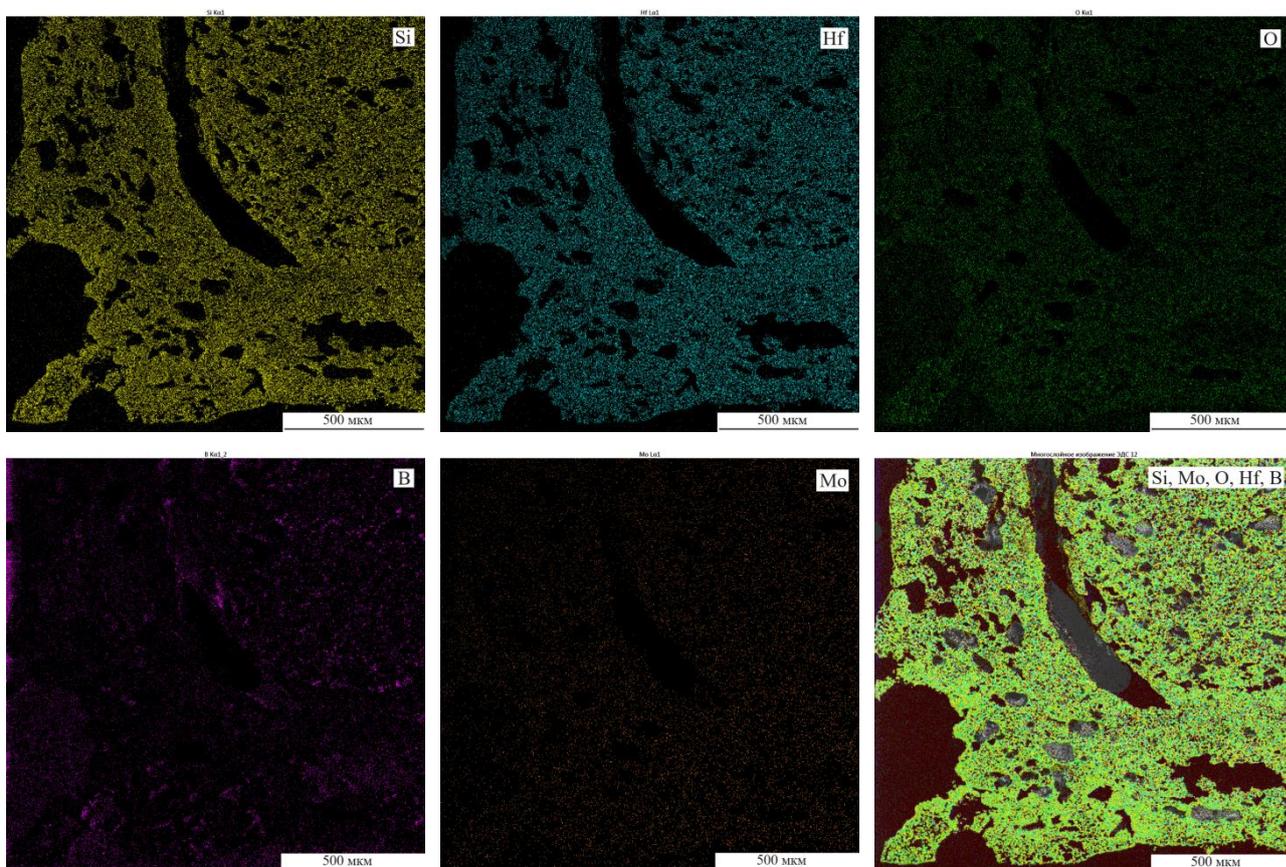


Рисунок 182 – ЭДС-картирование образца состава $35\text{MoSi}_2\text{-}12\text{SiC-}53\text{HfB}_2$

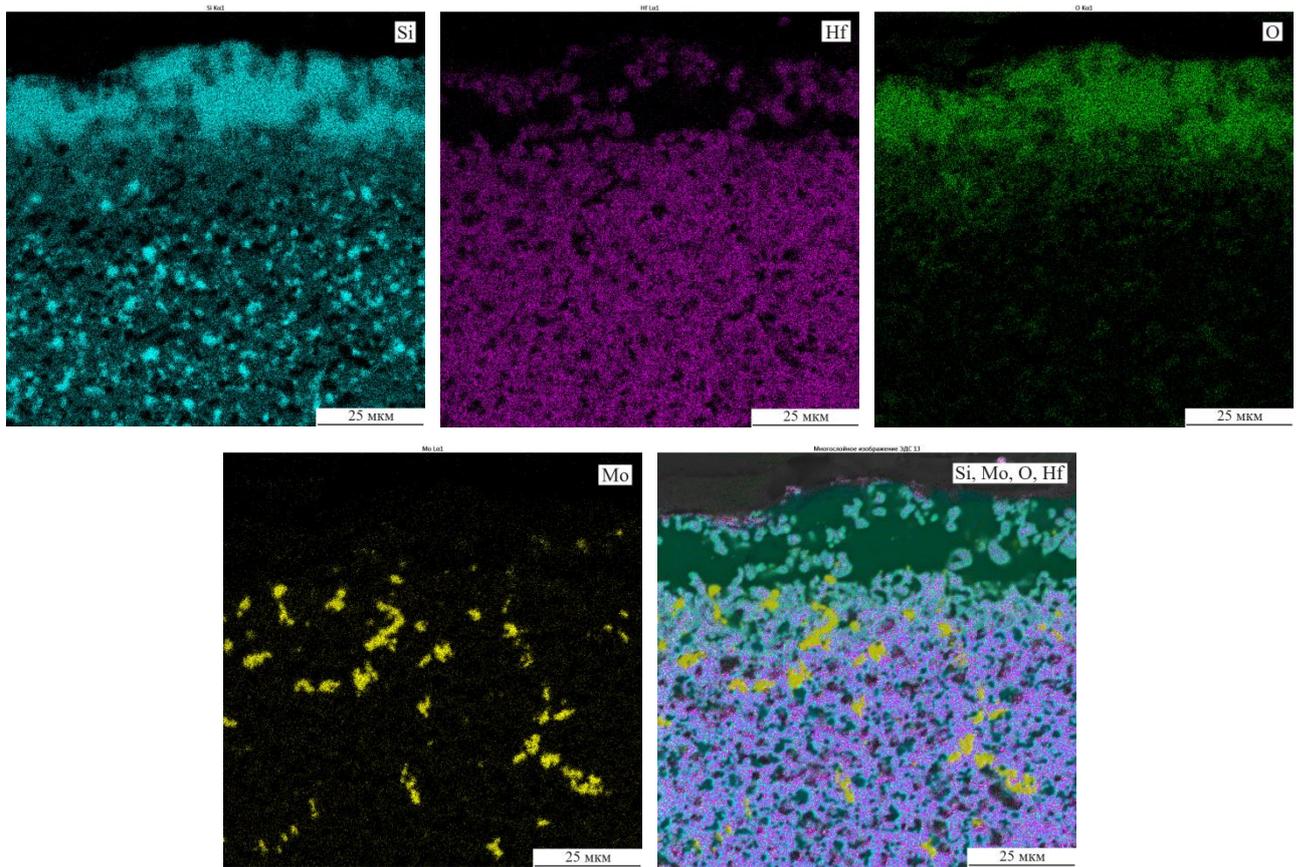


Рисунок 183 – ЭДС-картирование образца состава $10\text{MoSi}_2\text{-}20\text{SiC-}70\text{HfB}_2$

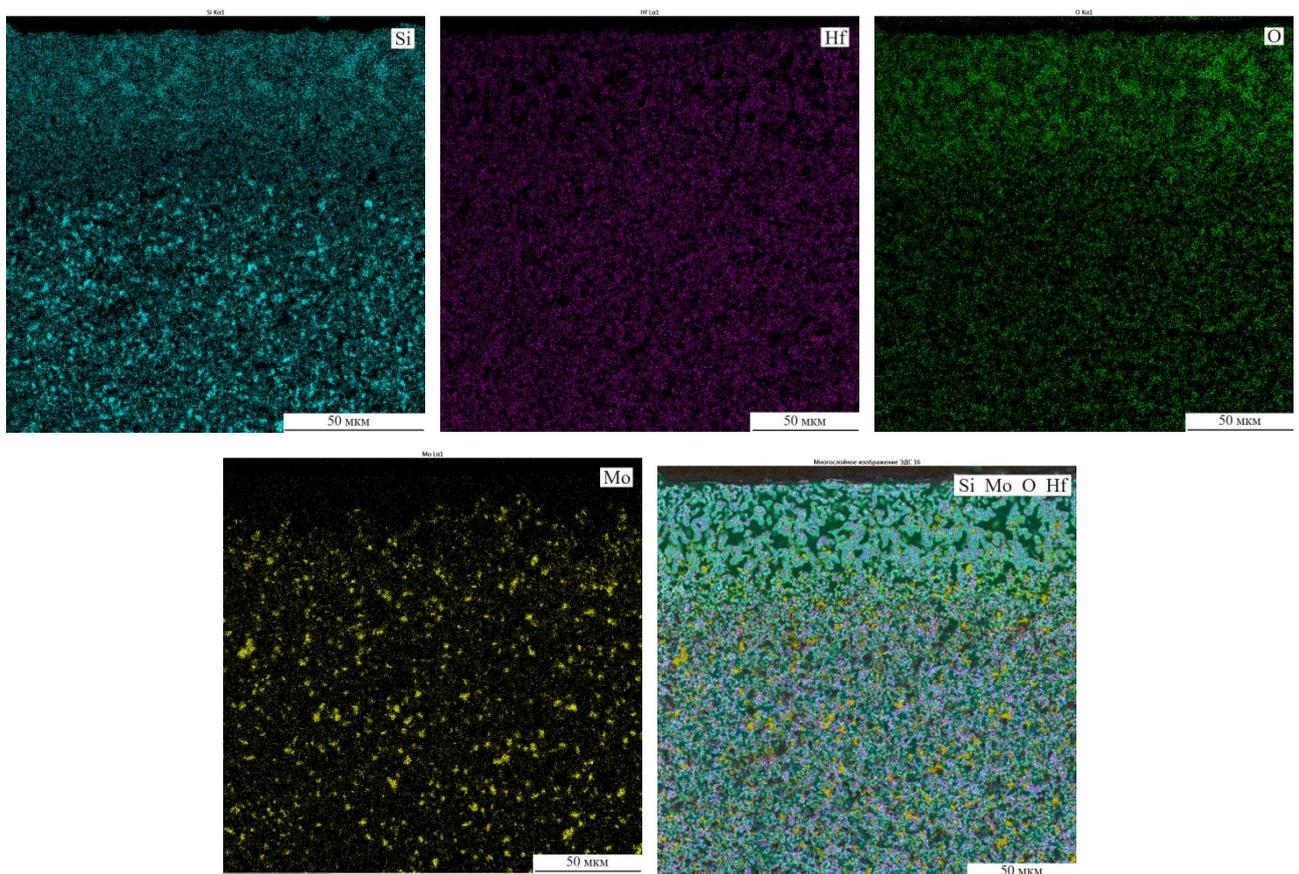


Рисунок 184 – ЭДС-картирование образца состава $20\text{MoSi}_2\text{-}30\text{SiC-}50\text{HfB}_2$

Установлено значительное повышение уровня физико-механических и эксплуатационных свойств в композиционной керамике на основе MoSi_2 при введении 20–75 % об. SiC в шихту MoSi_2 , в том числе прочности при изгибе и крипоустойчивости при $T \geq 1300$ °С. В тройных системах с участием диборидов в более широких пределах можно регулировать механические параметры, электрические характеристики.

Определены режимы вторичной консолидации спеканием без приложения давления, которые позволяют получить плотные материалы в системах $\text{MoSi}_2\text{--SiC--ZrB}_2$ и $\text{MoSi}_2\text{--SiC--HfB}_2$ с содержанием карбида кремния не более 60 %. Для получения плотных материалов с преимущественным содержанием карбида кремния необходимо применять спекание под давлением.

В системе $\text{MoSi}_2\text{--SiC--ZrB}_2$ получены материалы с прочностью до 458 МПа и твердостью до 16,0 ГПа, значения КЛТР исследованных материалов лежат в диапазоне $(4,97\text{--}6,87) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, теплопроводность составляет $(70\text{--}97) \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$.

В системе $\text{MoSi}_2\text{--SiC--HfB}_2$ получены материалы с прочностью до 377 МПа и твердостью до 19,9 ГПа, КЛТР $(3,74\text{--}6,67) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, теплопроводностью $(80\text{--}140) \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$.

В обеих системах отмечается тенденция к улучшению механических свойств с увеличением объемной доли боридного компонента. Коэффициент линейного теплового расширения в обеих системах снижается с уменьшением объемной доли дисилицида молибдена в материале. Для всех исследованных материалов теплопроводность снижается при увеличении температуры.

Предел прочности при изгибе исследуемых материалов может как снижаться, так и увеличиваться при температуре 1200 °С относительно значений этой характеристики при комнатной температуре, в зависимости от состава материалов. Наибольшую прочность (до 377 МПа) в высокотемпературных условиях среди исследуемых материалов в системе $\text{MoSi}_2\text{--SiC--ZrB}_2$ показал материал, содержащий 20 % об. SiC , 10 % об. MoSi_2 и 70% об. ZrB_2 . В системе $\text{MoSi}_2\text{--SiC--HfB}_2$ наибольшую прочность (до 449 МПа) при 1200 °С показал материал $20\text{MoSi}_2\text{--}30\text{SiC--}50\text{HfB}_2$.

Исследован процесс окисления керамик в системе $\text{SiC--MoSi}_2\text{--HfB}_2$, при температуре 1400 °С с при циклическом нагреве с суммарным временем выдержки 120 часов. Наибольшее сопротивление к окислению наблюдается у материала состава $10\text{MoSi}_2\text{--}20\text{SiC--}70\text{HfB}_2$, который демонстрирует минимальное изменение массы на протяжении всего эксперимента и минимальную толщину окисленного слоя 22,8 мкм. Также хорошее сопротивление окислению наблюдается у материала состава $20\text{MoSi}_2\text{--}30\text{SiC--}50\text{HfB}_2$,

толщина окисленного слоя которого составляет 42 мкм. Для материалов, содержащих малые количества диборидного компонента, в ходе элементного анализа и ЭДС-картирования отмечено отсутствие оксидов молибдена и бора, в отличие от них у материалов $10\text{MoSi}_2\text{-}20\text{SiC-}70\text{HfB}_2$ и $20\text{MoSi}_2\text{-}30\text{SiC-}50\text{HfB}_2$, в окисленном слое наблюдаются остатки дисилицида молибдена, защищенные слоем стеклофазы. При этом окисленные слои данных материалов различаются между собой: у состава $10\text{MoSi}_2\text{-}20\text{SiC-}70\text{HfB}_2$ в окисленном слое отмечено большее содержание оксида кремния, а у образца $20\text{MoSi}_2\text{-}30\text{SiC-}50\text{HfB}_2$ наблюдается больше включений оксида и силиката гафния. Для ряда составов (например $35\text{MoSi}_2\text{-}12\text{SiC-}53\text{HfB}_2$), которые характеризуются относительно слабой окалиностойкостью удалось определить несколько неблагоприятных факторов, каждый из которых ухудшает окалиностойкость. В наибольшей степени плохое сопротивление окислению может быть связано с обеднением поверхности по дисилициду молибдена, сегрегацией карбида кремния на поверхности образцов и развитой поровой структурой для материалов, обладающих высокой пористостью. С помощью РФА подтверждено присутствие в стеклофазе включений, состоящих из оксида и силиката гафния.

Для уменьшения образования побочных продуктов при спекании, связанного с окислением исходных компонентов (в особенности MoSi_2) в процессе измельчения, необходимо применять меры по их защите от воздействия кислорода воздуха за счет применения помола в бензине с одновременным введением временной технологической связки – парафина, который после удаления дисперсионной среды, образует на частицах защитную пленку.

Заключение

1. Исследованы политермические разрезы в двойных (квазибинарных) системах SiC–HfB₂, SiC–W₂B₅, SiC–LnB₆, W₂B₅–LaB₆, SiC–Me^{IV-VI}Si₂, Me^dB₂–Mo(W)Si₂, MeC–WSi₂, W₂B₅–Me^{IV-V}C. Экспериментальным путем установлена их принадлежность к системам, описываемым эвтектическими диаграммами состояния, определены температуры двойных эвтектик и концентрации компонентов в них. На примере систем Me^dB₂–MoSi₂, MeC–WSi₂ с наиболее высокотемпературными боридами и карбидами, отличающимися по температуре плавления от силицидов более чем на 1000 °С, установлена тенденция перехода соответствующих разрезов к диаграммам систем с вырожденной эвтектикой.

2. Исследовано взаимодействие компонентов в интервале температур 1700–2700 °С в квазитройных системах SiC–B₄C–LaB₆, SiC–B₄C–GdB₆, SiC–B₄C–W₂B₅, SiC–B₄C–CrB₂, SiC–MoSi₂–ZrB₂, SiC–MoSi₂–HfB₂, SiC–LaB₆–W₂B₅, SiC–W₂B₅–ZrB₂, SiC–W₂B₅–HfB₂, определены концентрации компонентов и температуры тройных эвтектик. Минимальной температурой эвтектики из исследованных систем характеризуется система SiC–W₂B₅–LaB₆ – 1900±20 °С, максимальной – система SiC–W₂B₅–HfB₂ – 2280±20 °С.

3. Установлены корреляции между температурами плавления индивидуальных компонентов и температурами двойных и тройных эвтектик, которые позволяют рассчитывать параметры эвтектик для неизученных систем-аналогов. Экспериментально показано, что сдвиг опытных значений координат эвтектик и превышение температуры плавления над расчетными величинами, полученными при упрощенном термодинамическом моделировании поверхности ликвидуса на основе модели смешения идеальных растворов для двойных и тройных систем на основе тугоплавких бескислородных соединений, определяются как факторами локальных отклонений от стехиометрического соотношения компонентов, так и отсутствием в модели смешения идеальных растворов учета реологического поведения разноплотных компонентов расплава.

4. Разработан состав оксидных добавок-модификаторов свойств керамики на основе дисилицида молибдена и композиционных материалов в системе карбид кремния – дисилицид молибдена на основе смесей алюминатов редкоземельных элементов и алюмината магния, вводимых в материал в виде оксидных порошковых смесей или осажденных смесей гидроксидов на поверхности зерен матричных фаз, характеризующихся эвтектическим типом контактного взаимодействия между сложными оксидами при нагревании в температурном интервале 1700–1940 °С. Установлены физико-химические закономерности получения сложных добавок алюминатов заданного химического состава, как предварительно синтезированных так и формируемых *in-situ* при спекании керамики из

дисилицидом молибдена и его смесей с карбидом кремния.

5. Разработаны подходы к получению керамик в системе SiC–MoSi₂ с добавками 15 об. % двухфазных алюминатов РЗЭ, позволяющие получать керамику, обладающую высокими параметрами жаростойкости и жаропрочности. Технология включает в себя совместный помол, формование полусухим прессованием и термообработку методом свободного спекания при $T = 1700\text{--}1850\text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме, как в присутствии жидкой фазы (эвтектических расплавов), так и при твердофазном спекании (при $T_{\text{спек}} \leq T_{\text{эвт}}$), либо применение горячего прессования для получения керамических материалов с экстремальными характеристиками: $\sigma_{\text{изг}}^{20} = 690\text{ МПа}$, $\sigma_{\text{изг}}^{1200} = 610\text{ МПа}$, $H_V = 19\text{ ГПа}$, $\lambda = 80\text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$. Достигнутый уровень электрофизических и теплофизических характеристик материалов, а также их высокотемпературная прочность и окалинотойкость позволяют рекомендовать их для производства высокотемпературных конструкционных изделий и нагревательных элементов.

6. Отработаны технологические режимы получения высокотемпературных керамик конструкционного назначения на основе тройных систем SiC–MoSi₂–TiB₂, SiC–MoSi₂–ZrB₂, SiC–MoSi₂–HfB₂ свободным спеканием и горячим прессованием при температурах ниже эвтектической. Проведенные исследования структуры, комплекса физико-механических и теплофизических свойств в интервале температур до 1400 °С, кинетика и состав продуктов окисления, окалинотойкость на воздухе при 1400 °С и экспозиции 120 часов, позволяют планировать состав и служебные характеристики разрабатываемых материалов с учётом предполагаемого метода компактирования и температурного диапазона эксплуатации керамики.

7. На примере материалов в системах MoSi₂–SiC–ZrB₂ и MoSi₂–SiC–HfB₂ отработаны режимы вторичной консолидации спеканием без приложения давления, которые позволяют получить плотные материалы с содержанием карбида кремния не более 60 %. Подтверждено, что для получения плотных материалов с преимущественным содержанием карбида кремния необходимо применять спекание под давлением. В обеих системах отмечена тенденция к улучшению механических свойств и термомеханических характеристик с увеличением объемной доли боридного компонента. В системе MoSi₂–SiC–ZrB₂ получены материалы с прочностью до 460 МПа и твердостью до 16,0 ГПа, значения КЛТР исследованных материалов лежат в диапазоне $(4,97\text{--}6,87)\cdot 10^{-6}\text{ К}^{-1}$, теплопроводность составляет $(70\text{--}97)\text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$. В системе MoSi₂–SiC–HfB₂ получены материалы с прочностью до 380 МПа и твердостью до 19,9 ГПа, КЛТР $(3,74\text{--}6,67)\cdot 10^{-6}\text{ К}^{-1}$, теплопроводностью $(80\text{--}140)\text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$. Для отдельных составов установлено увеличение предела прочности при температуре 1200 °С относительно значений при комнатной температуре. Наибольшую прочность показали материалы,

содержащие 20 об. % SiC, 10 об. % MoSi₂ и 70 об. % ZrB₂ – 377 МПа и 30 об. % SiC, 20 об. % MoSi₂, 50 об. % HfB₂ – 450 МПа.

8. Разработаны научно-технические подходы, заключающиеся в целенаправленном технологическом управлении составом и свойствами материалов на основе систем MoSi₂–SiC–MeB₂ и MoSi₂–SiC–Me_xAl_yO_z, которые позволяют проектировать большой спектр керамических функциональных материалов, обладающих повышенным уровнем физико-механических и теплофизических свойств в том числе при температурах более 1400 °С, отличающихся высокой износостойкостью и окислостойкостью за счет организации рационально подобранного, не изменяющегося при контактном взаимодействии между зернами фазового состава.

Список литературы

1. Орданьян, С.С. Системы $\text{SiC}-\text{Me}^d\text{B}_2$ – основа новых керамических материалов / С.С. Орданьян, С.В. Вихман, Д.Д. Несмелов, Д.П. Данилович // Огнеупоры и техническая керамика. – 2014. – № 10. – С. 37–41.
2. Орданьян, С.С. О закономерностях взаимодействия в системах $\text{B}_4\text{C}-\text{MeB}_2$ / С.С. Орданьян // Огнеупоры. – 1993. – № 5. – С. 15–17.
3. Орданьян, С.С. О строении систем $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}-\text{Me}^d\text{B}_2$ и перспективах создания композиционных керамических материалов на их основе / С.С. Орданьян, Д.Д. Несмелов, Д.П. Данилович, Ю.П. Удалов // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2016. – №4. – С. 41–50.
4. Неметаллические тугоплавкие соединения / Т.Я. Косолапова, Т.В. Андреева, Т.Б. Бартницкая [и др.]. – М.: Металлургия, 1986. – 224 с.
5. Bolgar, A.S. High-temperature thermodynamic properties of some transition metal borides / A.S. Bolgar, A.B. Lyaschenko, L.A. Klochkov [et al.] // Journal of The Less Common Metals. – 1986. – V. 117, № 1/2. – P. 303–306.
6. Blinder, A.V. Heat capacity and enthalpy of transition-metal borides in a broad range of temperatures / A.V. Blinder, A.S. Bolgar // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 1991. – V. 30. – P. 1053–1056.
7. Орданьян, С.С. Перспективы создания новой керамики для машиностроения / С.С. Орданьян // Химический журнал Армении. – 2009. – Т. 62, №5. – С. 547–556.
8. Орданьян, С. С. Физико-химический базис создания новой керамики с участием борсодержащих тугоплавких соединений и практика его реализации / С.С. Орданьян, В. И. Румянцев, Д. Д. Несмелов, Д. В. Кораблёв // Новые огнеупоры. – 2012. – № 3. – С. 153–156.
9. Ordanyan, S. S. Nonoxide high-melting point compounds as materials for extreme conditions / S.S. Ordanyan, S.V. Vikhman, D.D. Nesmelov [et al.] // Advances in Science and Technology Research Journal – 2014. – Vol. 89. – P. 47–56.
10. Орданьян, С.С. О закономерностях взаимодействия в системах $\text{B}_4\text{C}-\text{Me}^{\text{IV-VI}}\text{B}_2$ / С.С. Орданьян // Неорганические материалы. – 1993. – № 5. – С. 15–17.
11. Орданьян, С.С. Закономерности взаимодействия в системах $\text{SiC}-\text{Me}^{\text{IV-VI}}\text{B}_2$ / С.С. Орданьян // Журнал прикладной химии. – 1993. – Т. 66, № 11. – С. 2439–2444.
12. Rudy, E. Ternary phase equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems. Part V. Compendium of phase diagram data. Air Force Materials Laboratory, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, 1969. – 689 p.

13. Ordan'yan, S.S. Phase Diagram of the W_2B_5 - ZrB_2 System / S.S. Ordan'yan, A.A. Boldin, S.S. Suvorov, V.V. Smirnov // *Inorganic Materials*. – 2005. – Vol. 41, № 3. – P. 232–234.
14. Орданьян, С.С. Физико-химический базис создания композиционных материалов на основе тугоплавких соединений / С.С. Орданьян // *Огнеупоры*. – 1992. – № 9–10. – С. 10–14.
15. Захарова, Г.В. Материал на основе смесей системы Al_2O_3 - $MoSi_2$ / Г.В. Захарова, Г.В. Дроздецкая, Л.В. Козловский, С.С. Орданьян // *Неорганические материалы*. – 1983. – Т. 19, № 4. – С. 615–618.
16. Захарова, Г.В. Упрочнение дисилицида молибдена нитевидными кристаллами Al_2O_3 / Г.В. Захарова, С.С. Орданьян, В.Н. Падерно [и др.] // *Неорганические материалы*. – 1984. – Т. 20, № 7. – С. 1143–1147.
17. Самсонов, Г.В. Физическое материаловедение карбидов / Г.В. Самсонов, Г.Ш. Упадхая, В.С. Нешпор. – Киев: Науковая думка, 1974. – 475 с.
18. Ивановский, А.Л. Квантовая химия в материаловедении. Тройные карбиды и нитриды переходных металлов и элементов 3б, 4б подгрупп / А.Л. Ивановский, А.И. Гусев, Г.П. Швейкин. – Екатеринбург, 1996. – 387 с.
19. Гнесин, Г.Г. Бескислородные керамические материалы / Г.Г. Гнесин. – Киев: Техника, 1987. – 152 с.
20. Xiao, L. Role of matrix/reinforcement interfaces in the fracture toughness of brittle materials toughened by ductile reinforcements / L. Xiao, R. Abbaschian // *Metallurgical Transactions A*. – 1992. – V. 23A (10). – P. 2863–2872.
21. Schwarz, R.B. Synthesis of Molybdenum Disilicide by Mechanical Alloying / R.B. Schwarz, S.R. Srinivasan, J.J. Petrovic // *Materials Science and Engineering*. – 1992. – A155. – P. 75–83.
22. Jayashankar, S. In-Situ Reinforced $MoSi_2$ Composites by Mechanical Alloying / S. Jayashankar, M.J. Kaufman // *Scripta Metallurgica et Materialia*. – 1992. – № 26. – 1245–1250.
23. Silva, A.C. Phase Relations in the Mo - Si - C System Relevant to the Processing of $MoSi_2$ - SiC Composites / A. Costa e Silva, M.J. Kaufman // *Metallurgical and materials transactions A*. – 1994. – V. 25 A, Iss. 1. – P. 5–15.
24. Novotny, H. Das dreistoff system molybdan-silizium-kohlenstoff / H. Novotny, H. Parthe, R. Kiffer [et al.] // *Monatshefte für Chemie*. – 1954. – Bd. 85, №1. – P. 255–267.
25. Brewer, L. Reaction of Refractori Silicides with Carbon and Nitrogen / L. Brewer, O. Krikorian // *Journal of the Electrochemikal Society*. – 1956. – V. 103. – P. 38–43.
26. Parthe, E. Silizide / E. Parthe, H. Schachner, H. Nowotny // *Monatshefte für Chemie*. – 1955. – Bd. 86, №1. – P. 183–186.

27. Zubko, P. Determination of mechanical properties of MoSi₂ composites by nanoindentation / P. Zubko, B. Ballóková, L. Pešeka, O. Bláhovác // *Chemicke Listy*. – 2011. – V. 105. – P. 227 – 229.
28. Kurokawa, K. Synthesis and oxidation resistance of MoSi₂–SiC composites / K. Kurokawa, M. Ube, H. Takahashi, H. Takahashi // *Journal de Physique IV France. The Sixth Japan – France Materials Science Seminar*. – 2000. – V. 10, № PR6. – P. 3–8.
29. Mitra, R. Oxidation behaviour of reaction hot pressed MoSi₂–SiC composites at 500 °C / R. Mitra, V.V. Rama Rao, Y.R. Mahajan // *Materials Science and Technology*. – 1997. – V. 13, № 5. – P. 415–419.
30. Baik, K.H. Process study, microstructure, and matrix cracking of SiC fiber reinforced MoSi₂ based composites / K.H. Baik, P.S. Grant // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2001. – V. 10. – P. 584–591.
31. Han, X.X. Microstructure, sintering behavior and mechanical properties of SiC/MoSi₂ composites by spark plasma sintering / X.X. Han, W. Yalei, X. Xiong [et al.] // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2018. – V. 28, № 5. – P. 957–965.
32. Chen, F. Effects of Y₂O₃ on SiC/MoSi₂ composite by mechanical – assistant combustion synthesis / F. Chen, J. Xu, J. Yan, S. Tang // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2013. – V. 36. – P. 143–148.
33. Chen, P. Preparation of oxidation protective MoSi₂–SiC coating on graphite using recycled waste MoSi₂ by one – step spark plasma sintering method / P. Chen, L. Zhu, X. Ren // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45, № 17. – P. 22040–22046.
34. Zhang, L. Key issues of MoSi₂–UHTC ceramics for ultra-high temperature heating element applications: Mechanical, electrical, oxidation and thermal shock behaviors / Lu Zhang, Zongwei Tong, Rujie He [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 780, April. – P. 156–163.
35. Xu, X. Effect of WB addition on long ablation behavior of ZrB₂–MoSi₂ coating // X. Xu, X. Pan, S. Huang [et al.] // *Corrosion Science*. – 2021. – V. 192, November. – 109814.
36. Zhang, X. The preparation of in-situ MoSi₂–SiC–MoB three-phase composite completely eliminating the PEST phenomena / X. Zhang, X. Zhang, J. Duan, K. Lu // *Materials Chemistry and Physics*. – 2019. – V. 235, September. – 121730.
37. Мальшев, В.В. Кинетика окисления MoSi₂ при высоких температурах / В.В. Мальшев, Р.В. Куприна, И.А. Новоселова // *Журнал неорганической химии*. – 1996. – № 41. – С. 69–78.
38. Кушхов, Х.Б. Кинетика окисления MoSi₂, полученного различными методами / Х.Б. Кушхов, В.Н. Шаповал, С.Г. Гасвиани // *Электрохимия*. – 1992. – № 2. – С. 121–129.

39. Михеев, М.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез материалов на основе дисилицида молибдена в условиях давления со сдвигом: специальность 01.04.17 «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Михеев Максим Валерьевич; Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Н. Сержанова российской академии наук. – Черногловка, 2018. – 141 с.
40. Chou, T.C. Kinetics of MoSi_2 pest during low-temperature oxidation / T.C. Chou, T.G. Nieh // *Journal of Materials Research*. – 1993. – V. 8. – P. 1605–1610.
41. Ramasesha, S.K. Oxidation of MoSi_2 and MoSi_2 -based materials / S.K. Ramasesha, K. Shobu // *Bulletin of Materials Science*. – 1999. – V. 22. – P. 769–773.
42. Uzunonut, Y. Cyclic Oxidation behaviour of MoSi_2 and MoSi_2 - Si_3N_4 Composites for Aircraft Gas Turbine Elements / Y. Uzunonut, C.U. Sinem, S.F. Diltemiz, M.C. Kushan // *Advanced Materials Research*. – 2011. – V. 214. – P. 349–353.
43. McKamey, C. G. A study of pest oxidation in polycrystalline MoSi_2 / C.G. McKamey, P.F. Tortorelli, J.H. DeVan, C.A. Carmichael // *Journal of Materials Research*. – 1992. – V. 7. – P. 2747–2755.
44. Majhi, J. Isothermal Oxidation Behavior of MoSi_2 / J. Majhi, S.C. Patnaik, S.K. Sahoo // *Indira Gandhi Institute of Technology presentation*. – 2013. – № 3. – P. 4–9.
45. Mashayekh, S. Grain size refinement and mechanical properties improvement in HfB_2 -based composites by MoSi_2 addition / Sadjad Mashayekh, Hamid Reza Baharvandi // *Results in Materials*. – 2021. – V. 10. – 100197.
46. Guoa, S.-Q. Mechanical properties of hot-pressed ZrB_2 - MoSi_2 - SiC composites / S.-Q. Guoa, T. Nishimura, T. Mizuguchi, Y. Kagawa // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2008. – V. 28. – P. 1891–1898.
47. Yang, Q. Oxidation inhibition behaviors of HfB_2 - MoSi_2 - SiC oxygen blocking coating prepared by spark plasma sintering / Q. Yang, X. Ren, M. Zhang [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2022. – V. 105. – P. 1568–1580.
48. Ren, X. Influence of MoSi_2 on oxidation protective ability of TaB_2 - SiC coating in oxygen-containing environments within a broad temperature range / Xuanru Ren, Junshuai Lv, W. Li, Y. Hu [et al.] // *Journal of Advanced Ceramics*. – 2020. – 9 (6). – P. 703–715.
49. Патент № 2560046 Российская Федерация, МПК C04B 35/577 (2006.01), C04B 35/58 (2006.01), C04B 35/80 (2006.01). Керамический окислительно-стойкий композиционный материал и изделие, выполненное из него: № 2014140415/03 : заявл. 07.10.2014: опубл. 20.08.2015 / Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Солнцев С.С., Евдокимов С.А.,

Сорокин О.Ю. – 8 с.

50. Гнесин, Б.А. Материаловедческие основы создания перспективных высокотемпературных сплавов молибдена, вольфрама и композитов, содержащих их силициды : специальность 05.16.01 «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов» : диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Гнесин Борис Абрамович; Центр. науч.-исслед. ин-т чер. металлургии им. И.П. Бардина. – Черноголовка, 2015. – 331 с.

51. Патент JPH09132460A Япония, МПК C04B35/58; (IPC1-7): C04B35/58. Tungsten solid solution type molybdenum disilicide composite ceramics and its production: № JP29118095A: заявл. 09.11.1995: опубл. 20.05.1997 / RIKEN КК: Ко Кан; Tsuji Kenichi; Uchiyama Tetsuo. – 6 с.

52. Гаршин, А.П. Новые конструкционные материалы на основе карбида кремния / А.П. Гаршин, В.М. Шумячер, О.И. Пушкарев. – М.: Юрайт. – 2020. – 182 с.

53. Андриевский, Р. А. Тугоплавкие соединения: новые подходы и результаты / Р.А. Андриевский // Успехи физических наук. – 2017. – Т. 187, № 3. – С. 296–310.

54. Simonenko, E.P. Promising ultra-high-temperature ceramic materials for aerospace applications / E.P. Simonenko, D.V. Sevast'yanov, N.P. Simonenko [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2013. – V. 58, № 14. – P. 1669–1693.

55. Talmy, I.G. Synthesis, processing and properties of TaC–TaB₂–C ceramics / I.G. Talmy, J.A. Zaykoski, M.M. Opeka // Journal of the European Ceramic Society. – 2010. – V. 30, № 11. – P. 2253–2263.

56. Guo, S.Q. Mechanical and physical behavior of spark plasma sintered ZrC–ZrB₂–SiC composites / S.Q. Guo, Y. Kagawa, T. Nishimura [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2008. – V. 28, № 6. – P. 1279–1285.

57. Shabalin, I.L. Physicomechanical properties of ultrahigh temperature heteromodulus ceramics based on group 4 transition metal carbides / I.L. Shabalin, Y. Wang, A.V. Krynkin [et al.] // Advances in Applied Ceramics. – 2010. – V. 109, № 7. – P. 405–415.

58. Medri, V. Comparison of ZrB₂–ZrC–SiC composites fabricated by spark plasma sintering and hot pressing / V. Medri, F. Monteverde, A. Balbo [et al.] // Advanced Engineering Materials – 2005. – V. 7, № 3. – P. 159–163.

59. Popov, O. Structure formation of TiB₂–TiC–B₄C–C hetero-modulus ceramics via reaction hot pressing / O. Popov, S. Chornobuk, V. Vishnyakov // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2017. – V. 64. – P. 106–112.

60. Sciti, D. Processing, mechanical properties and oxidation behavior of TaC and HfC composites containing 15 vol. % TaSi₂ or MoSi₂ / D. Sciti, L.Silvestroni, S. Guicciardi [et al.] //

Journal of Materials Research. – 2009. – V. 24, № 6. – P. 2056–2065.

61. Ghaffari, S.A. Spark plasma sintering of TaC–HfC UHTC via disilicides sintering aids / S.A. Ghaffari, M.A. Faghihi-Sani, F. Golestani-Fard, H. Mandal // Journal of the European Ceramic Society. – 2013. – V. 33, № 8. – P. 1479–1484.

62. Соколов, П.С. Сверхвысокотемпературная керамика на основе ZrB_2 –SiC: получение и основные свойства / П.С. Соколов, А.В. Аракчеев, И.Л. Михальчик [и др.] // Новые огнеупоры. – 2017. – № 1. – С. 33–39.

63. Несмелов, Д.Д. Физико-механические свойства горячепрессованных материалов в системе ZrB_2 –TaC–SiC / Д.Д. Несмелов, И.Д. Шабалкин, А.С. Лысенков, С.С. Орданьян // Новые огнеупоры. – 2018. – № 10. – С. 16–23.

64. Inoue, R. Initial oxidation behaviors of ZrB_2 –SiC–ZrC ternary composites above 2000 °C / R. Inoue, Y. Arai, Y. Kubota [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V. 731. – P. 310–317.

65. Arai, Y. In-situ observation of oxidation behavior in ZrB_2 –SiC–ZrC ternary composites up to 1500 °C using high-temperature observation system / Y. Arai, R. Inoue, H. Tanaka [et al.] // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2016. – V. 124, № 9. – P. 890–897.

66. Kubota, Y. Oxidation behavior of ZrB_2 –SiC–ZrC at 1700 °C / Y. Kubota, H. Tanaka, Y. Arai [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2017. – V. 37, № 4. – P. 1187–1194.

67. Akin, I. Mechanical and oxidation behavior of spark plasma sintered ZrB_2 –ZrC–SiC composites / I. Akin, G. Goller // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2012. – V. 120, № 1400. – P. 143–149.

68. Wang, Z. The oxidation behaviors of a ZrB_2 –SiC–ZrC ceramic / Z. Wang, Z. Wu, G. Shi // Solid State Sciences. – 2011. – V. 13, № 3. – P. 534–538.

69. Wu, Z. Effect of surface oxidation on thermal shock resistance of the ZrB_2 –SiC–ZrC ceramic / Z. Wu, Z. Wang, G. Shi, J. Sheng // Composites Science and Technology. – 2011. – V. 71, № 12. – P. 1501–1506.

70. Wu, H. Fabrication and properties of 2D C/C– ZrB_2 –ZrC–SiC composites by hybrid precursor infiltration and pyrolysis / H. Wu, C. Xie, W. Zhang [et al.] // Advances in Applied Ceramics. – 2013. – V. 112, № 6. – P. 366–373.

71. Li, L. Preparation and properties of 2D C/SiC– ZrB_2 –TaC composites / L. Li, Y. Wang, L. Cheng, L. Zhang // Ceramics International. – 2011. – V. 37, № 3. – P. 891–896.

72. Ren, X. Ultra-high temperature ceramic TaB₂–TaC–SiC coating for oxidation protection of SiC-coated carbon/carbon composites / X. Ren, H. Li, Q. Fu, K. Li // Ceramics International. – 2014. – V. 40, № 7. – P. 9419–9425.

73. Zhang X. Densification and mechanical properties of TaC-based ceramics / X.

Zhang, G.E. Hilmas, W.G. Fahrenholtz // *Materials Science and Engineering A*. – 2009. – V. 501, № 1/2. – P. 37–43.

74. Sorrell, C.C. Mechanical properties of ZrC–ZrB₂ and ZrC–TiB₂ directionally solidified eutectics / C.C. Sorrell, V.S. Stubican, R.C. Bradt // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1986. – V. 69, № 4. – P. 317–321.

75. Sorrell, C.C. Directional solidification of (Ti, Zr) carbide – (Ti, Zr) diboride eutectics / C.C. Sorrell, H.R. Beratan, R.C. Bradt, V.S. Stubican // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1984. – V. 67, № 3. – P. 190–194.

76. Bogomol, I. The bending strength temperature dependence of the directionally solidified eutectic LaB₆–ZrB₂ composite / I. Bogomol, T. Nishimura, Y. Nesterenko [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – V. 509, № 20. – P. 6123–6129.

77. Castle, E. Processing and properties of high-entropy ultrahigh temperature carbides / E. Castle, T. Csanádi, S. Grasso [et al.] // *Scientific Reports*. – 2018. – V. 8, № 1. – P. 1–12.

78. Dusza, J. Microstructure of (Hf–Ta–Zr–Nb) C high-entropy carbide at micro and nano/atomic level / J. Dusza, P. Švec, V. Girman [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – V. 38, № 12. – P. 4303–4307.

79. Simonenko, E.P. Synthesis of highly dispersed super-refractory tantalum-zirconium carbide Ta₄ZrC₅ and tantalum-hafnium carbide Ta₄HfC₅ via sol-gel technology / E.P. Simonenko, N.A. Ignatov, N.P. Simonenko [et al.] // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2011. – V. 56, № 11. – P. 1681–1687.

80. Zeng, Y. Ablation-resistant carbide Zr_{0,8}Ti_{0,2}C_{0,74}B_{0,26} for oxidizing environments up to 3000 °C / Y. Zeng, D. Wang, X. Xiong [et al.] // *Nature Communications*. – 2017. – V. 8. – Article 15836.

81. Hong, Q.J. Prediction of the material with highest known melting point from ab initio molecular dynamics calculations / Q.J. Hong, A. van de Walle // *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. – 2015. – V. 92, № 2. – 020104.

82. Arblaster, J. Solution to highest melting point challenge / J. Arblaster // *Analytical and bioanalytical chemistry*. – 2015. – V. 407, № 22. – Article 6589.

83. Кац, С.М. Ползучесть сплавов систем ZrC–ZrB₂ и TiC–TiB₂ при сжатии / С.М. Кац, С.С. Орданьян, В.И. Унрод // *Порошковая металлургия*. – 1981. – Т. 228, № 12. – С. 70–75.

84. Smith, C.J. Phase, hardness, and deformation slip behavior in mixed Hf_xTa_{1-x}C / C.J. Smith, X.X. Yu, Q. Guo [et al.] // *Acta Materialia*. – 2018. – V. 145. – P. 142–153.

85. Wang, X.G. Effect of solid solution formation on densification of hot-pressed ZrC ceramics with MC (M = V, Nb, and Ta) additions / X.G. Wang, J.X. Liu, Y.M. Kan [et al.] // *J*

Journal of the European Ceramic Society. – 2012. – V. 32, № 8. – P. 1795–1802.

86. Wang, Y. Oxidation behavior of ZrB₂-SiC-TaC Ceramics / Y. Wang, B. Ma, L. Li, L. An // Journal of the American Ceramic Society. – 2012. – V. 95, № 1. – P. 374–378.

87. Demirskyi, D. High-strength TiB₂-TaC ceramic composites prepared using reactive spark plasma consolidation / D. Demirskyi, T. Nishimura, Y. Sakka, O. Vasylykiv // Ceramics International. – 2016. – V. 42, № 1. – P. 1298–1306.

88. Данилович, Д.П. Система SiC-TiC-TiB₂ как основа керамоматричных композиционных материалов / Д.П. Данилович, В.И. Румянцев, С.С. Орданьян // Вопросы материаловедения. – 2009. – №. 4. – С. 42–47.

89. Holden, M.S. A Review of Aerothermal Problems Associated with Hypersonic Flight / M.S. Holden // AIAA-86-0267, 24th aerospace Sciences Meeting, January 6–9, 1986. – Reno, NV. –1986.

90. Rasmussen, M.L. Hypersonic flow / M.L. Rasmussen. – New York: John Wiley and Sons Ltd, 1994. – 639 p.

91. Anderson, J. Hypersonic and high-temperature Gas dynamics / J. Anderson Jr. – 2nd Edition. – American Institute of Aeronautics and Astronautics, Inc., 2006. – 834 p.

92. Binner, J. Selection, processing, properties and applications of ultra-high temperature ceramic matrix composites, UHTCMCs – a review / J. Binner, M. Porter, B. Baker, T.S.R.C. Murthy [et al.] // International Materials Reviews. – 2020. – V. 65, Iss. 7. – P. 389–444.

93. Tang, S. Ablation behaviors of ultra-high temperature ceramic composites / S. Tang, J. Deng, S. Wang [et al.] // Materials Science and Engineering A. – 2007. – V. 465 (1–2). – P. 1–7.

94. Opeka, M.M. Oxidation-based materials selection for 2000°C + hypersonic aerosurfaces: theoretical considerations and historical experience / M.M. Opeka, I.G. Talmy, J.A. Zaykoski // Journal of Materials Science. – 2004. – V. 39 (19). – P. 5887–5904.

95. Parthasarathy, T.A. A model for the oxidation of ZrB₂, HfB₂ and TiB₂ / T.A. Parthasarathy, // Acta Materialia. – 2007. – V. 55 (17). – P. 5999–6010.

96. Savino, R. Aerothermodynamic study of UHTC-based thermal protection systems / R. Savino, M.S. Fumo, Paterna D. [et al.] // Aerospace Science and Technology. – 2005. – V. 9 (2). – P. 151–160.

97. Fahrenholtz, W.G. Ultra-High temperature ceramics. Materials for Extreme Environment Applications / Fahrenholtz W.G., Wuchina E.J., Lee W.E. [et al.]. Hoboken (NJ): John Wiley & Sons, Inc., 2014.– 458 p.

98. Rogl, P. A critical review and thermodynamic calculation of the binary system: zirconiumboron / P. Rogl, P.E. Potter // Calphad. – 1988. – V. 12, Iss. 2. – P. 191–204.

99. Glaser, F.W. System zirconium-boron. / F.W. Glaser, B. Post // JOM. – 1953. – V. 5,

Iss. 9. – P. 1117–1118.

100. Han, J. Oxidation-resistant ZrB_2 -SiC composites at 2200 °C / J. Han, P. Hu, X. Zhang [et al.] // *Composites Science and Technology*. – 2008. – V. 68, Iss. 3–4. – P. 799–806.

101. Paul, P. UHTC composites for hypersonic applications / P. Paul, A. Venugopal, S. Binner [et al.] // *American Ceramic Society Bulletin*. – 2012. – V. 91, Iss. 1. – P. 22–28.

102. Paul, A. UHTC–carbon fibre composites: Preparation, oxyacetylene torch testing and characterisation / A. Paul, S. Venugopal, J.G.P. Binner [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2013. – V. 33, Iss. 2. – P. 423–432.

103. Quenisset, J.M. Carbon combinations. Carbon/carbon composites. / J.M. Quenisset // *Advanced Materials*. – 1994. – V. 6(2). – P. 176–177.

104. Reinhart, T.S. Society for the Advancement of Material and Process Engineering. Stability characterization of diboride composites under high-velocity atmospheric flight conditions / T.S. Reinhart, F.H. Froes // *Advanced materials: meeting the economic challenge: 24th International SAMPE technical Conference: Westin Harbour Castle Hotel, Toronto, Canada, October 20–22, 1992*. – 1992. – 718 p.

105. Murthy, TSRC. Development of refractory and rare earth metal borides & carbides for high temperature applications / TSRC. Murthy, J.K. Sonber, K. Sairam [et al.] // *Materials Today: Proceedings*. – 2016. – V. 3(9). – P. 3104–3113.

106. Bhattacharya, A. Nanoscale microstructure damage by neutron irradiations in a novel boron-11 enriched TiB_2 ultra-high temperature ceramic / A. Bhattacharya, C.M. Parish, T. Koyanagi [et al.] // *Acta Materialia*. – 2019. – V. 165. – P. 26–39.

107. Middleburgh, S.C. Atomic scale modeling of point defects in zirconium diboride / S.C. Middleburgh, D.C. Parfitt, P.R. Blair [et al.] // *American Ceramic Society*. – 2011. – V. 94, Iss. 7. – P. 2225–2229.

108. Gutierrez, G. Thermal behaviour of xenon in zirconium carbide at high temperature: role of residual zirconia and free carbon / N. Toulhoat, N. Moncoffre [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2011. – V. 416, Iss. 1–2. – P. 94–98.

109. Wuchina, E. UHTCs: ultrahigh temperature ceramic materials for extreme environment applications / E. Wuchina, E. Opila, M. Opeka [et al.] // *The Electrochemical Society Interface*. – 2007. – V. 16, Iss. 4. – P. 30–36.

110. Mroz, C. Minerals review: zirconium diboride / C. Mroz // *American Ceramic Society Bulletin*. – 1995. – V. 74, Iss. 6. – P. 164–165.

111. Sani, E. Compositional dependence of optical properties of zirconium, hafnium and tantalum carbides for solar absorber applications / E. Sani, L. Mercatelli, M. Meucci [et al.] // *Solar Energy*. – 2016. – V. 131. – P. 199–207.

112. Brahma, R.G. Review on ultra-high temperature boride ceramics / R.G. Brahma, M. Amartya, B. Bikramjit, K.T. Sravan // *Progress in Materials Science*. – 2020. – V. 111.– 100651.
113. Симоненко, Е.П. Новые подходы к синтезу тугоплавких нанокристаллических карбидов и оксидов и получению ультравысокотемпературных керамических материалов на основе диборида гафния: специальность 02.00.01 «Неорганическая химия» : диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук / Симоненко Елизавета Петровна; Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук. –Москва, 2016.– 550с.
114. Wuchina, E. Designing for ultrahigh-temperature applications: The mechanical and thermal properties of HfB_2 , HfC_x , HfN_x and Hf(N) / E. Wuchina, M. Opeka, S. Causey, K. Buesking // *Journal of Materials Science*. – 2004. – V. 39, Iss. 19. – P. 5939–5949.
115. Irving, R.J. The oxidation of titanium diboride and zirconium diboride at high temperatures / Irving R.J., Worsley I.G. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1968. – V. 16, Iss. 2. – P. 103–112.
116. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. 1. / АН СССР, Ин-т химии силикатов им. И. В. Гребенщикова. Отв. ред. Ф.Я. Галахов. – Л., 1985. –384 с.
117. Silvestroni, L. Method to improve the oxidation resistance of ZrB_2 -based ceramics for reusable space systems / L. Silvestroni, S. Failla, I. Neshpor [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – V. 38, Iss. 6. – P. 2467–2476.
118. Kuriakose, A.K. The oxidation kinetics of zirconium diboride and zirconium carbide at high temperatures / A.K. Kuriakose, J.L. Margrave // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1964. – V. 111, Iss. 7. – P. 827.
119. Desmaison, B.M. Mechanical properties and oxidation behaviour of HIPed hafnium nitride ceramics/ B.M. Desmaison, J. Montintin, F. Valin [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 1994. – V. 13, Iss. 4. – P. 379–386.
120. Patsalas, P. Conductive nitrides: growth principles, optical and electronic properties, and their perspectives in photonics and plasmonics / P. Patsalas, N. Kalfagiannis, S. Kassavetis [et al.] // *Materials Science and Engineering R: Reports*. – 2018. – V. 123. – P. 1–55.
121. Savino, R. Arcjet testing of ultra-high-temperature-ceramics / R. Savino, S. M. Fumo, D. Paterna [et al.] // *Aerospace Science and Technology*. – 2010. – V. 14, Iss. 3. – P. 178–187.
122. Poerschke, D.L. Selective active oxidation in hafnium boride-silicon carbide composites above 2000°C / D.L. Poerschke, M.D. Novak, N. Abdul-Jabbar [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2016. – V. 36, Iss. 15. – P. 3697–3707.

123. Kurbatkina, V.V. Selfpropagating high-temperature synthesis of refractory boride ceramics $(\text{Zr,Ta})\text{B}_2$ with superior properties / V.V. Kurbatkina, E.I. Patsera, E.A. Levashov [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – V. 38, Iss. 4. – P. 1118–1127.
124. Zhang, X. The addition of lanthanum hexaboride to zirconium diboride for improved oxidation resistance / X. Zhang, P. Hu, J. Han [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2007. – V. 57, Iss. 11. – P. 1036–1039.
125. Титов, Д.Д. Влияние дисилицида вольфрама и модифицирующих добавок на свойства керамики на основе MoSi_2 : специальность 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Титов Дмитрий Дмитриевич; Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук. – Москва, 2016. – 145 с.
126. Carney, C. Oxidation response of a SiCf/SiC CMC with a HfB_2 -based coating in an arc jet test / C. Carney, D. King, S.M. Fumo [et al.] // *Advances in Applied Ceramics*. – 2018. – V. 117, Iss. 1. – P. 19–25.
127. Khanra, G.P. Development of MoSi_2 - SiC Component for Satellite Launch Vehicle / G.P. Khanra, A.K. Jha, S. GiriKumar [et al.] // *International Scholarly Research Network, ISRN Metallurgy*. – V. 2012, Article ID 670389. – 6 p.
128. Mitra, R. Effect of Ductile and Brittle Phases on Deformation and Fracture Behaviour of Molybdenum and Niobium Silicide Based Composites / R. Mitra, K. Chattopadhyay, A.K. Srivastava [et al.] // *Key Engineering Materials*. – 2009. – V. 395. – P. 179–192.
129. Gürçan, K. In-situ synthesis and densification of HfB_2 ceramics by the spark plasma sintering technique / K. Gürçan, E. Ayas // *Ceramics International*. – 2017. – V. 43, Iss. 4. – P. 3547–3555.
130. Opeka, M.M. Mechanical, thermal, and oxidation properties of refractory hafnium and zirconium compounds / M.M. Opeka, I.G. Talmy, E.J. Wuchina [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 1999. – V. 19, Iss. 13–14. – P. 2405–2414.
131. Sestak, J. *Thermal Analysis and Thermodynamic Properties of Solids* / J. Sestak. – Elsevier, 2021. – 593 p.
132. Chamberlain, A.L. High-strength zirconium diboride-based ceramics / A.L. Chamberlain, W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2004. – V. 87, Iss. 6. – P. 1170–1172.
133. Fahrenholtz, W.G. Refractory diborides of zirconium and hafnium / W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, I.G. Talmy [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2007. – V. 90, Iss. 5. – P. 1347–1364.

134. Schwarzkopf, P. Refractory hard metals: borides, carbides, nitrides and silicides / P. Schwarzkopf, R. Kieffer. – New York: Macmillan Company, 1953. – 447 p.
135. Hong, H.S. Thermodynamic evaluation of the Ta–O system from pure tantalum to tantalum pentoxide / H.S. Hong, K.S. Lee [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2003. – V. 360, Iss. 1. – P. 198–204.
136. Huang, Z. Phase Equilibria Diagrams of High-Temperature Non-oxide Ceramics / Z. Huang, L. Wu. // Springer Nature Singapore Pte Ltd. – 2018. – 166 p.
137. Hu, P. Rolling compacted fabrication of carbon fiber reinforced ultra-high temperature ceramics with highly oriented architectures and exceptional mechanical feedback / P. Hu, Y. Cheng, P. Wang [et al.] // *Ceramics International*. – 2018. – V. 44, Iss. 12. – P. 14907–14912.
138. Akin, I. Microstructure and densification of ZrB₂–SiC composites prepared by spark plasma sintering / I. Akin, M. Hotta, F.C. Sahin [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2009. – V. 29, Iss. 11. – P. 2379–2385.
139. Muksin, D.-HY. Effects of Sc₂O₃ sintering aid for the densification and mechanical properties of SiC–ZrB₂ composites / D.-HY. Muksin, K. Raju [et al.] // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42, Iss. 6. – P. 7300–7308.
140. Low, I.M. MAX phases and ultrahigh temperature ceramics for extreme environments / I.M. Low, Y. Sakka, C.F. Hu. – Hershey: IGI Global, 2013. – 679 p.
141. Rubio, V. Ultra-high temperature ceramic composite / V. Rubio, P. Ramanujam, J. Binner [et al.] // *Advances in Applied Ceramics*. – 2018. – V. 117, Iss. 1. – P. 56–61.
142. Purwar, A. Thermo-structural design of ZrB₂–SiC-based thermal protection system for hypersonic space vehicles / A. Purwar, B. Basu [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2017. – V. 100, Iss. 4. – P. 1618–1633.
143. Sonber, J.K. ZrB₂ based novel composite with NiAl as reinforcement phase / J.K. Sonber, TSRC. Murthy, K. Sairam [et al.] // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2018. – V. 70. – P. 56–65.
144. Shahedi, A.M. Shokouhimehr TEM characterization of spark plasma sintered ZrB₂–SiC–graphene nanocomposite / A.M. Shahedi, B. Nayebi, M. [et al.] // *Ceramics International*. – 2018. – V. 44, Iss. 13. – P. 15269–15273.
145. Tu, R. Mechanical, electrical and thermal properties of ZrC–ZrB₂–SiC ternary eutectic composites prepared by arc melting / R. Tu, B. Xiao, S. Zhang [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – V. 38, Iss. 11. – P. 8795–3766.
146. Xie, B. Influence of SiC on phase and microstructure of ZrB₂ powders synthesized via carbothermal reduction at different temperatures / B. Xie, L. Ma, D. Gao [et al.] // *Ceramics*

International. – 2018. – V. 44, Iss. 8. – P. 8795–8799.

147. Guérineau, V. 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. – V. 38, Iss. 2. – P. 421–432.

148. Hu, P. Architectural engineering inspired method of preparing C_f/ZrC -SiC with graceful mechanical responses / P. Hu, Y. Cheng, X. Guo [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2019. – V. 102, Iss. 1. – P. 70–78.

149. Ren, J. Effects of the second phase on the microstructure and ablation resistance of HfC coating on C/C composites / J. Ren, Y. Zhang, Y. Fu [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2018. – V. 344. – P. 250–258.

150. Jing, Y. Microstructure and mechanical properties of ZrB_2 -HfC ceramics influenced by HfC addition / Y. Jing, H. Yuan, Z. Lian // Materials (Basel). – 2018. – V. 11, Iss. 10. – P. 2046.

151. Sonber, J.K. Friction and wear properties of zirconium diboride in sliding against WC ball / J.K. Sonber, K. Raju, TSRC. Murthy [et al.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2018. – V. 76 (0). – P. 41–48.

152. Vinci, A. Mechanical behaviour of carbon fibre reinforced TaC/SiC and ZrC/SiC composites up to 2100°C / A. Vinci, L. Zoli, D. Sciti [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2019. – V. 39, Iss. 4. – P. 780–787.

153. Wu, D. Microstructure and mechanical properties of ZrC-TaC composite fabricated by displacive compensation of porosity at 1300 °C / D. Wu, G. Huangfu, D. Wang [et al.] // Ceramics International. – 2018. – V. 44, Iss. 1. – P. 246–253.

154. Sonber, J.K. Studies on synthesis, densification and oxidation of zirconium diboride based materials PhD thesis / Sonber J.K. – Homi Bhabha National Institute, 2015.

155. Sonber, J.K. Synthesis and consolidation of zirconium diboride: review / J.K. Sonber, A.K. Suri // Advances in Applied Ceramics. – 2011. – V. 110, Iss. 6. – P. 321–334.

156. Murthy, TSRC. Effect of sinter additives on the consolidation and properties of Titanium diboride composites PhD thesis / TSRC. Murthy. – Homi Bhabha National Institute, 2012.

157. Mukhopadhyay, A. MAX phases and ultra-high temperature ceramics for extreme environments / A. Mukhopadhyay, G.B. Raju, B. Basu // Ultra high temperature ceramics, IGI Global, 2013. – P. 49–99.

158. Перевислов, С.Н. Материалы на основе карбида и нитрида кремния с оксидными активирующими добавками для изделий конструкционного назначения: специальность 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов»: диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Перевислов Сергей Николаевич; Федеральное государственное бюджетное учреждение

науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук. – Санкт-Петербург, 2018. – 346 с.

159. Житнюк, С.В. Керамика на основе карбида кремния, модифицированная добавками эвтектического состава: специальность 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Житнюк Сергей Викторович; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». – Москва, 2015. – 174 с.

160. Ghasali, E. Microstructural development during spark plasma sintering of ZrB_2 -SiC-Ti composite / E. Ghasali, A.M. Shahedi // *Ceramics International*. – 2018. – V. 44, Iss. 15. – P. 18078–18083.

161. Murthy, TSRC. Processing and Properties of TiB_2 with $MoSi_2$ Sinter-Additive: A First Report / TSRC. Murthy, B. Basu, R. Balasubramaniam [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2005. – V. 89, Iss. 1. – P. 131–138.

162. Murthy, TSRC. Tribological properties of TiB_2 and TiB_2 - $MoSi_2$ ceramic composites / TSRC. Murthy, B. Basu, A. Srivastava [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2006. – V. 26, Iss. 7. – P. 1293–1300.

163. Murthy, TSRC. Preparation and property evaluation of TiB_2+TiSi_2 composite / TSRC. Murthy, C. Subramanian, R.K. Fotedar [et al.] // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2009. – V. 27, Iss. 3. – P. 629–636.

164. Murthy, TSRC. Subramanian C, et al. A new TiB_2+CrSi_2 composite – densification, characterization and oxidation studies / TSRC. Murthy, J.K. Sonber, C. Subramanian [et al.] // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2010. – V. 28, Iss. 4. – P. 529–540.

165. Sonber, J.K. Effect of WSi_2 addition on densification and properties of ZrB_2 / J.K. Sonber, TSRC. Murthy, C. Subramanian [et al.] // *Advances in Applied Ceramics*. – 2014. – V. 113, Iss. 2. – P. 114–119.

166. Reddy, V. Densification and mechanical properties of CrB_2+MoSi_2 based novel composites / V. Reddy, J.K. Sonber, K. Sairam [et al.] // *Ceramics International*. – 2015. – V. 41, Iss. 6. – P. 7611–7617.

167. Murthy, TSRC. Development and characterization of $(Ti,Cr)B_2$ based composites / TSRC. Murthy, J.K. Sonber, K. Sairam [et al.] // *BARC Newsl.* – 2016. – P. 1–10.

168. Simonenko, E.P. Production of HfB_2 -SiC (10–65 vol % SiC) ultrahigh-temperature ceramics by Hot pressing of HfB_2 -(SiO_2 -C) composite powder synthesized by the Sol-Gel method / E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, E.K. Papynov [et al.] // *Russian Journal of Inorganic*

Chemistry. – 2018. – V. 63, Iss. 1. – P. 1–15.

169. Guo, S. High-temperature mechanical behavior of ZrB₂-based composites with micrometer- and nanosized SiC particles / S. Guo // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2018. – V. 101, Iss. 7. – P. 2707–2711.

170. Sonber, J.K. Effect of NdB₆ addition on densification and properties Of ZrB₂ / J.K. Sonber // *Ceram – Silikaty*. – 2016. – V. 60, Iss. 1. – P. 41–47.

171. Zapata, S.E. High temperature creep of 20 vol %. SiC–HfB₂ UHTCs up to 2000 °C and the effect of La₂O₃ addition / S.E. Zapata, G.D. Gómez, R.A. Domínguez [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – V. 38, Iss. 1. – P. 47– 56.

172. Орданьян, С.С. Физико-механические свойства материалов в системе LaB₆–SiC–B₄C–TiB₂–W₂B₅ / С.С. Орданьян, Д.Д. Несмелов, А.И. Овсиенко // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2012. – № 3. – С. 3–8.

173. Nesmelov, D.D. Structure and Mechanical Properties of Hot-Pressed Composite Ceramics W₂B₅–ZrB₂–SiC–B₄C / D.D. Nesmelov, S.S. Ordan'yan, Y.P. Udalov // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2021. – V. 62, № 2. – P. 202–207.

174. Silvestroni, L. Relationships between carbon fiber type and interfacial domain in ZrB₂-based ceramics / L. Silvestroni, F.D. Dalle, C. Melandri [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2016. – V. 36, Iss. 1. – P. 17–24.

175. Yang, F. Characterization of hotpressed short carbon fiber reinforced ZrB₂–SiC ultrahigh temperature ceramic composites / F. Yang, X. Zhang, J. Han [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 472, Iss. 1–2. – P. 395–399.

176. Zoli, L. On the thermal shock resistance and mechanical properties of novel unidirectional UHTCMCs for extreme environments / L. Zoli, A. Vinci, P. Galizia [et al.] // *Scientific Reports*. – 2018. – V. 8 (9148). – P. 1–9.

177. Galizia, P. Tough salami-inspired C_f/ZrB₂ UHTCMCs produced by electrophoretic deposition / P. Galizia, S. Failla, L. Zoli [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – V. 38, Iss. 2. – P. 403–409.

178. Sciti, D. Continuous C fibre composites with a porous ZrB₂ matrix / D. Sciti, N.A. Murri, V. Medri [et al.] // *Materials and Design*. – 2015. – V. 85. – P. 127–134.

179. Naslain, R. Ceramic matrix composites / R. Naslain, W. Krenkel // *Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*. – 2008, 22–26 June. – № 13.

180. Zoli, L. Rapid spark plasma sintering to produce dense UHTCs reinforced with undamaged carbon fibres / L. Zoli, A. Vinci, L. Silvestroni [et al.] // *Materials and Design*. – 2017. – V. 130. – P. 1–7.

181. Lee, S.H. SiC–ZrB₂ fiber reinforced composites prepared by spark plasma sintering /

S.H. Lee, H.D. Kim, Y. Kagawa // ICCM17 proceedings. – 2017. – P. 1–10.

182. Silvestroni, L. Study of the interactions between HfB_2 and Hi-Nicalon (TM) fiber / L. Silvestroni, M. Nygren, D. Sciti // Journal of the European Ceramic Society. – 2013. – V. 33, Iss. 15–16. – P. 2879–2888.

183. Nasiri, Z. Effect of short carbon fiber addition on pressureless densification and mechanical properties of ZrB_2 -SiC- C_{sf} nanocomposite / Z. Nasiri, M. Mashhadi, A. Abdollahi // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2015. – V. 51. – P. 216–223.

184. Ni, D. Advances in ultra-high temperature ceramics, composites, and coatings / D. Ni, Y. Cheng, J. Zhang [et al.] // Journal of Advanced Ceramics. – 2022. – V. 11, Iss. 1. – P. 1–56.

185. Fahrenholtz, W.G. Effect of hot pressing time and temperature on the microstructure and mechanical properties of ZrB_2 -SiC / A. Rezaie, W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas // Journal of Materials Science. – 2007. – V. 42, Iss. 8. – P. 2735–2744.

186. D'Angio', A. Mechanical properties and grain orientation evolution of zirconium diboride-zirconium carbide ceramics / A. D'Angio', J. Zou, J. Binner [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2018. – V. 38, Iss. 2. – P. 391–402.

187. Zou, J. High-temperature bending strength, internal friction and stiffness of ZrB_2 -20 vol % SiC ceramics / J. Zou, G.-J. Zhang, C.-F. Hu [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2012. – V. 32, Iss. 10. – P. 2519–2527.

188. Neuman, E.W. Mechanical behavior of zirconium diboride-silicon carbide-boron carbide ceramics up to 2200 °C / E.W. Neuman, G.E. Hilmas, W.G. Fahrenholtz // Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – V. 35, Iss. 2. – P. 463–476.

189. Zou, J. High temperature strength of hot pressed ZrB_2 -20 vol % SiC ceramics based on ZrB_2 starting powders prepared by different carbo/boro-thermal reduction routes / J. Zou, G.-J. Zhang, J. Vleugels [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2013. – V. 33, Iss. 10. – P. 1609–1614.

190. Hu, P. Flexural strength and fracture behavior of ZrB_2 -SiC ultra-high temperature ceramic composites at 1800 °C / P. Hu, Z. Wang // Journal of the European Ceramic Society. – 2010. – V. 30, Iss. 4. – P. 1021–1026.

191. Zou, J. Tungsten carbide: A versatile additive to get trace alkaline-earth oxide impurities out of ZrB_2 based ceramics / J. Zou, H.-B. Ma, A. D'Angio [et al.] // Scripta Materialia. – 2018. – V. 147. – P. 40–44.

192. Silvestroni, L. Super-strong materials for temperatures exceeding 2000 °C / L. Silvestroni, H.-J. Kleebe, W.G. Fahrenholtz [et al.] // Scientific Reports. – 2017. – V. 7, Iss. 1. – P. 40730.

193. Zou, J. Strong ZrB_2 -SiC-WC ceramics at 1600 °C / J. Zou, Z.G. Jun, C. Hu [et al.] //

Journal of the American Ceramic Society. – 2012. – V. 95, Iss. 3. – P. 874–878.

194. Jiang, J. Preparation of 3D Cf/ ZrC–SiC composites by joint processes of PIP and RMI / J. Jiang, S. Wang, W. Li [et al.] // Materials Science and Engineering A. – 2014. – V. 607. . – P. 334–340.

195. Tong, Y. C/C–ZrC composite prepared by chemical vapor infiltration combined with alloyed reactive melt infiltration / Y. Tong, S. Bai, K. Chen // Ceramics International. – 2012. – V. 38, Iss. 7. – P. 5723–5730.

196. Zou, L. Microstructural characterization of a C_f /ZrC composite manufactured by reactive melt infiltration / L. Zou, N. Wali, J.-M. Yang [et al.] // International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2011. – V. 8, Iss. 2. – P. 329–341.

197. Ni, D.-W. Fabrication and properties of C_f /ZrC–SiC-based composites by an improved reactive melt infiltration / D.-W. Ni, J.-X. Wang, S.-M. Dong [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2018. – V. 101, Iss. 8. – P. 3253–3258.

198. Wang, D. Influence of reactive melt infiltration parameters on microstructure and properties of low temperature derived C_f /ZrC composites / D. Wang, Y. Wang, J. Rao [et al.] // Materials Science and Engineering A. – 2013. – V. 568. – P. 25–32.

199. Wang, Z. Fabrication and properties of C_f /SiC–ZrC composites / Z. Wang, S. Dong, X. Zhang [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2008. – V. 91, Iss. 10. – P. 3434–3436.

200. Galizia, P. Impact of residual stress on thermal damage accumulation, and Young's modulus of fiber-reinforced ultra-high temperature ceramics / P. Galizia, L. Zoli, D. Sciti // Materials and Design. – 2018. – V. 160. – P. 803–809.

201. Zou, J. Hot-pressed ZrB_2 –SiC ceramics with VC addition: chemical reactions, microstructures, and mechanical properties / J. Zou, G.-J. Zhang, Y.-M. Kan [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2009. – V. 92, Iss. 12. – P. 2838–2846.

202. Zou, J. Improving high temperature properties of hot pressed ZrB_2 –20 vol % SiC ceramic using high purity powders / J. Zou, G.-J. Zhang, H. Zhang [et al.] // Ceramics International. – 2013. – V. 39, Iss. 1. – P. 871–876.

203. Vinci, A. Understanding the mechanical properties of novel UHTCMCs through random forest and regression tree analysis / A. Vinci, L. Zoli, D. Sciti [et al.] // Materials and Design. – 2018. – V. 145. – P. 97–107.

204. Munz, D. What Can We Learn from *R*-curve measurements? / D. Munz // Journal of the American Ceramic Society. – 2007. – V. 90, Iss. 1. – P. 1–15.

205. Pienti, L. Microstructure, mechanical properties and oxidation behavior of TaC- and HfC-based materials containing short SiC fiber / L. Pienti, L. Silvestroni, E. Landi [et al.] //

Ceramics International. – 2015. – V. 41, Iss. 1. – P. 1367–1377.

206. Pienti, L. Ablation tests on HfC- and TaC-based ceramics for aeropropulsive applications / L. Pienti, D. Sciti, L. Silvestroni [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – V. 35, Iss. 5. – P. 1401–1411.

207. Zimmermann, J.W. Thermophysical properties of ZrB₂ and ZrB₂-SiC ceramics / J.W. Zimmermann, G.E. Hilmas, W.G. Fahrenholtz [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2008. – V. 91, Iss. 5. – P. 1405–1411.

208. Paul, A. Evaluation of the high temperature performance of HfB₂ UHTC particulate filled C_f/C composites / A. Paul, V. Rubio, J. Binner [et al.] // International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2017. – V. 14, Iss. 3. – P. 344–353.

209. Guo, S. Thermal and Electric properties in Hot-pressed ZrB₂-MoSi₂-SiC composites / S. Guo, Y. Kagawa, T. Nishimura [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2007. – V. 90, Iss. 7. – P. 2255–2258.

210. Mallik, M. Electrical and thermophysical properties of ZrB₂ and HfB₂ based composites / M. Mallik, A.J. Kailath, K.K. Ray [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2012. – V. 32, Iss. 10. – P. 2545–2555.

211. Mallik, M. Effect of SiC content, additives and process parameters on densification and structure-property relations of pressureless sintered ZrB₂-SiC composites / M. Mallik, S. Roy, K.K. Ray [et al.] // Ceramics International. – 2013. – V. 39, Iss. 3. – P. 2915–2932.

212. Li, C. Mechanical and thermophysical properties of carbon/carbon composites with hafnium carbide / C. Li, K. Li, H. Li [et al.] // Ceramics International. – 2013. – V. 39, Iss. 6. – P. 6769–6776.

213. Mikociak, D. Mechanical and thermal properties of C/C composites modified with SiC nanofiller / D. Mikociak, A. Rudawski, S. Blazewicz // Materials Science and Engineering A. – 2018. – V. 716. – P. 220–227.

214. Pradere, C. Transverse and longitudinal coefficient of thermal expansion of carbon fibers at high temperatures (300–2500 K) / C. Pradere, C. Sauder // Carbon. – 2008. – V. 46, Iss. 14. – P. 1874–1884.

215. Luo, R. Thermophysical properties of carbon/carbon composites and physical mechanism of thermal expansion and thermal conductivity / R. Luo, T. Liu, J. Li [et al.] // Carbon. – 2004. – V. 42, Iss. 14. – P. 2887–2895.

216. Zok, F. Mode I fracture resistance of a Laminated Fiber-reinforced ceramic / F. Zok, O. Sbaizero, C.L. Hom [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 1991. – V. 74, Iss. 1. – P. 187–193.

217. Sciti, D. Oxidation behaviour of a pressureless sintered HfB₂-MoSi₂ composite / D.

Sciti, A. Balbo, A. Bellosi [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2009. – V. 29, Iss. 9. – P. 1809–1815.

218. Chen, C.-M. High temperature oxidation of $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ eutectic in situ composite / C.-M. Chen, L.T. Zhang, W.C. Zhou [et al.] // *Acta Materialia*. – 1999. – V. 47, Iss. 6. – P. 1945–1952.

219. Monteverde, F. Oxidation of ZrB_2 -based ceramics in Dry Air / F. Monteverde, A. Bellosi // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2003. – V. 150, Iss. 11. – B552.

220. Fahrenholtz, W.G. Oxidation of ultra-high temperature transition metal diboride ceramics / W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas // *International Materials Reviews*. – 2012. – V. 57, Iss. 1. – P. 61–72.

221. Fahrenholtz, W.G. Thermodynamic analysis of ZrB_2/SiC oxidation: formation of a SiC-depleted region / W.G. Fahrenholtz // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2007. – V. 90, Iss. 1. – P. 143–148.

222. Shimada, S. Microstructural observation of the ZrC/ZrO_2 interface formed by oxidation of ZrC / S. Shimada, M. Inagaki, M. Suzuki [et al.] // *Journal of Materials Research*. – 1996. – V. 11, Iss. 10. – P. 2594–2597.

223. Shimada, S. Oxidation kinetics of zirconium carbide at relatively Low temperatures / S. Shimada, T. Ishil // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1990. – V. 73, Iss. 10. – P. 2804–2808.

224. Shimada, S. Formation and microstructure of carbon-containing oxide scales by oxidation of single crystals of zirconium carbide / S. Shimada, M. Nishisako, M. Inagaki [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1995. – V. 78, Iss. 1. – P. 41–48.

225. Bellucci, A. Zirconia growth on zirconium carbide single crystals by oxidation / A. Bellucci, D. Gozzi, T. Kimura [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – V. 197, Iss. 2–3. – P. 294–302.

226. Rama Rao, G.A. Kinetics and mechanism of the oxidation of ZrC / G.A. Rama Rao, V. Venugopal // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1994. – V. 206, Iss. 2. – P. 237–242.

227. Hu, W. Carbon vacancy ordered nonstoichiometric $\text{ZrC}_{0.6}$: Synthesis, Characterization and Oxidation at Low Temperature / W. Hu, Y. Tian, Z. Liu // *MAX phases and ultra-high temperature ceramics for extreme environments*. – 2013. – P. 478–508.

228. Shimada, S. Oxidation and mechanism of single crystal carbides with formation of carbon / S. Shimada // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2001. – V. 109, Iss. 1267. – P. 33–42.

229. Edamoto, K. Angleresolved and resonant photoemission study of the ZrO-like film on $\text{ZrC}(100)$ / K. Edamoto, T. Nagayama, K. Ozawa [et al.] // *Surface Science*. – 2007. – V. 601,

Iss. 21. – P. 5077–5082.

230. Sciti, D. Introduction to H2020 project C 3 HARME – next generation ceramic composites for combustion harsh environment and space / D. Sciti, L. Silvestroni, F. Monteverde [et al.] // *Advances in Applied Ceramics*. – 2018. – V. 117, Iss. 1. – P. 70–75.

231. Kiser, J.D. Ceramic matrix composites / J.D. Kiser, R. Andrulonis, K.E. David [et al.] // *Composite materials Handbook*. – 2017. – V. 5. – 491 p.

232. Casas, L. Modelling the effect of oxidation on the creep behaviour of fibre-reinforced ceramic matrix composites / L. Casas, J.M. Martínez-Esnaola // *Acta Materialia*. – 2003. – V. 51, Iss. 13. – P. 3745–3757.

233. Yao, X. A SiC–Si–ZrB₂ multiphase oxidation protective ceramic coating for SiC-coated carbon/carbon composites / X. Yao, H. Li, Y. Zhang [et al.] // *Ceramics International*. – 2012. – V. 38, Iss. 3. – P. 2095–2100.

234. Li, L. A SiC–ZrB₂–ZrC coating toughened by electrophoretically-deposited SiC nanowires to protect C/C composites against thermal shock and oxidation / L. Li, H. Li, Y. Li [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2015. – V. 349. – P. 465–471.

235. McKee, D.W. Oxidation behavior and protection of carbon/carbon composites / D.W. McKee // *Carbon*. – 1987. – V. 25, Iss. 4. – P. 551–557.

236. Zhuang, L. Ablation resistance of wedge-shaped C/C–ZrB₂–ZrC–SiC composites exposed to an oxyacetylene torch / L. Zhuang, Q.-G. Fu, T.-Y. Liu // *Corrosion Science*. – 2016. – V. 112. – P. 462–470.

237. Tang S, Hu C. Design, Preparation and properties of carbon Fiber reinforced ultra-high temperature ceramic composites for aerospace applications: a review. *J Mater Sci Technol*. 2017;33(2):117–130.

238. Hu, P. High-performance ZrB₂–SiC–C_f composite prepared by low-temperature hot pressing using nanosized ZrB₂ powder / P. Hu, K. Gui, W. Hong [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – V. 37, Iss. 6. – P. 2317–2324.

239. Ming Yuan, H. Crack deflection at an interface between dissimilar elastic materials / H. Ming Yuan, J.W. Hutchinson // *International Journal of Solids and Structures*. – 1989. – V. 25, Iss. 9. – P. 1053–1067.

240. He, M.Y. Kinking of a crack Out of an interface / M.Y. He, J.W. Hutchinson // *Journal of Applied Mechanics*. – 1989. – V. 56, Iss. 2. – P. 270–278.

241. Ding, Q. Mechanical properties and microstructure evolution of 3D C_f/SiBCN composites at elevated temperatures / Q. Ding, D. Ni, Z. Wang [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2018. – V. 101, Iss. 10. – P. 4699–4707.

242. Raffray, A. Design and material issues for high performance SiC_f/SiC-based fusion

power cores / A. Raffray, R. Jones, G. Aiello [et al.] // *Fusion engineering and design*. – 2001. – V. 55, Iss. 1. – P. 55–95.

243. Loehman, R. Ultra high temperature ceramics for hypersonic vehicle applications / R. Loehman, E. Corral, H.P. Dumm [et al.]. – Sandia report, 2006. – 46 p.

244. Fu, Q. Nanowire-toughened transition layer to improve the oxidation resistance of SiC–MoSi₂–ZrB₂ coating for C/C composites / Q. Fu, J. Jing, B. Tan, [et al.] // *Corrosion Science*. – 2016. – V. 111. – P. 259–266.

245. Tang, S. Comparison of thermal and ablation behaviors of C/SiC composites and C/ZrB₂–SiC composites / S. Tang, J. Deng, S. Wang [et al.] // *Corrosion Science*. – 2009. – V. 51, Iss. 1. – P. 54–61.

246. Guo, S. Thermal and electrical properties of hotpressed short pitch-based carbon fiber-reinforced ZrB₂–SiC matrix composites / S. Guo // *Ceramics International*. – 2013. – V. 39, Iss. 5. – P. 5733–5740.

247. Hu, C. An integrated composite with a porous C_f/C–ZrB₂–SiC core between two compact outer layers of C_f/C–ZrB₂–SiC and C_f/C–SiC / C. Hu, S. Pang, S. Tang [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2015. – V. 35, Iss. 3. – P. 1113–1117.

248. Inoue, R. Development of short- and continuous carbon fiber-reinforced ZrB₂–SiC–ZrC matrix composites for thermal protection systems / R. Inoue, Y. Arai, Y. Kubota [et al.] // *Ceramics International*. – 2018. – V. 44, Iss. 13. – P. 15859–15867.

249. He, L.F. Microstructure and mechanical and thermal properties of ternary carbides in Hf–Al–C system / L.F. He, Y.W. Bao, J.Y. Wang [et al.] // *Acta Materialia*. – 2009. – V. 57, Iss. 9. – P. 2765–2774.

250. Tripp, W.C. Effect of an SiC addition on the oxidation of ZrB₂ / W.C. Tripp, H.H. Davis, H.C. Graham [et al.] // *American Ceramics Society Bulletin*. – 1973. – V. 52, Iss. 8. – P. 612–616.

251. Rezaie, A. 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. – V. 27, Iss. 6. – P. 2495–2501.

252. Shugart, K. Initial Stages of ZrB₂–30 vol % SiC oxidation at 1500°C / K. Shugart, W. Jennings, E. Opila // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2014. – V. 97, Iss. 5. – P. 1645–1651.

253. Karlsdottir, S.N. Rapid oxidation characterization of ultra-high temperature ceramics / S.N. Karlsdottir, J.W. Halloran // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2007. – V. 90, Iss. 10. – P. 3233–3238.

254. Wang, Z. Fabrication, microstructure, and properties of zirconium diboride matrix

ceramic / Z. Wang, Z. Wu // MAX phases and ultra-high temperature ceramics for extreme environments. – 2013. – P. 354–412.

255. Shaffer, PTB. An oxidation resistant boride composition / PTB. Shaffer // American Ceramics Society Bulletin. – 1962. – V. 41. – P. 96–99.

256. Shaffer, PTB. An investigation of the effect of additions of metal silicides on titanium and zirconium borides from the point of view of their sintering behaviour and their resistance to oxidation at high temperature/ R. Pastor, H. Meyer // Revue Internationale Des Hautes Temperatures et Des Refractaires. – 1974. – V. 11, Iss. 1. – P. 41–54.

257. Monteverde, F. Microstructure and properties of an HfB₂–SiC composite for ultra high temperature applications / F. Monteverde, A. Bellosi // Advanced Engineering Materials. – 2004. – V. 6, Iss. 5. – P. 331–336.

258. Hinze, J.W. The high-temperature oxidation Behavior of a HfB₂ + 20 vol % SiC composite / J.W. Hinze // Journal of The Electrochemical Society. – 1975. – V. 122, Iss. 9. – P. 1249.

259. Monteverde, F. The thermal stability in air of hotpressed diboride matrix composites for uses at ultrahigh temperatures / F. Monteverde // Corrosion Science. – 2005. – V. 47, Iss. 8. – P. 2020–2033.

260. Gasch, M. Processing, properties, and Arc Jet oxidation of hafnium diboride/silican carbide ultrahigh temperature ceramics / M. Gasch // Journal of Materials Science. – 2004. – V. 39, Iss. 17. – P. 5925–5937.

261. Opila, E.J. Oxidation of ZrB₂–SiC. / E.J. Opila, M.C. Halbig // 25th Annual Conference on composites, advanced ceramics, materials, and structures: a ceramic engineering and Science Proceedings. – 2008. – V. 22, Iss. 3. – P. 221–228.

262. Yin, X.W. Fibre-reinforced multifunctional SiC matrix composite materials / X.W. Yin, L.F. Cheng, L.T. Zhang [et al.] // International Materials Reviews. – 2017. – V. 62, Iss. 3. – P. 117–172.

263. Vinci, A. Influence of SiC content on the oxidation of carbon fibre reinforced ZrB₂/SiC composites at 1500 and 1650 °C in air / A. Vinci, L. Zoli, D. Sciti // Journal of the European Ceramic Society. – 2018. – V. 38, Iss. 11. – P. 3767–3776.

264. Zhang, S.C. / S.C. Zhang, G.E. Hilmas, W.G. Fahrenholtz // American Ceramic Society. – 2008. – V. 91, Iss. 11. – P. 3530–3535.

265. Talmy, I. High temperature corrosion and materials chemistry / I. Talmy, J. Zaykoski, M. Opeka [et al.] // Electrochemical Society Corrosion Division, 199th Electrochemical Society Meeting. – 2001. – P. 144.

266. Chen, C.-M. Microstructure, mechanical performance and oxidation mechanism of

boride in situ composites / C.-M. Chen, L.T. Zhang, W.C. Zhou [et al.] // *Composites Science and Technology*. – 2001. – V. 61, Iss. 7. – P. 971–975.

267. Bogomol, I. Directionally solidified ceramic Eutectics for high-temperature applications / I. Bogomol, P. Loboda // *MAX phases and ultra-high temperature ceramics for extreme environments*. – 2013. – P. 303–322.

268. Gasch, M.J. Ultra High Temperature Ceramic Composites / M.J. Gasch, D.T. Ellerby, S.M. Johnson. – *Handbook of Ceramic Composites*. Springer, Boston, 2005. – 533 p.

269. Ni, D.-W. Textured HfB₂-based ultrahigh-temperature ceramics with anisotropic oxidation behavior / D.-W. Ni, G.-J. Y.-M. Zhang, Kan // *Scripta Materialia*. – 2009. – V. 60, Iss. 10. – P. 913–916.

270. Carney, C.M. Oxidation Behavior of zirconium diboride silicon carbide produced by the spark plasma sintering method / C.M. Carney, P. Mogilvesky, T.A. Parthasarathy // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2009. – V. 92, Iss. 9. – P. 2046–2052.

271. Carney, C.M. Oxidation resistance of hafnium diboride ceramics with additions of silicon carbide and tungsten boride or tungsten carbide / C.M. Carney, T.A. Parthasarathy, M.K. Cinibulk // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2011. – V. 94, Iss. 8. – P. 2600–2607.

272. Carney, C.M. Comparison of the oxidation protection of HfB₂ based ultra-high temperature ceramics by the addition of SiC or MoSi₂ / C.M. Carney, T.S. Key // *Ceramic engineering and Science Proceedings*. – 2014. – V. 35, Iss. 8. – P. 261–273.

273. Monteverde, F. Ultra-high temperature HfB₂-SiC ceramics consolidated by hot-pressing and spark plasma sintering / F. Monteverde // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – V. 428, Iss. 1–2. – P. 197–205.

274. Sciti, D. Oxidation behaviour of HfB₂-15 vol. % TaSi₂ at low, intermediate and high temperatures / D. Sciti, V. Medri, L. Silvestroni // *Scripta Materialia*. – 2010. – V. 63, Iss. 6. – P. 601–604.

275. Zheng, P. Synthesis and Static Oxidation Testing of Doped HfB₂ Powders in UltraHigh Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications III / P. Zheng, B. Vaidhyanathan, S. Grasso [et al.] // *University of Melbourne Eds, ECI Symposium Series*. – 2015. – 8 p.

276. Vogel, W. *Glass chemistry* / W. Vogel. – Berlin: Springer, 1994. – 465 p.

277. Atkins, P.W. *Physical chemistry* / P.W. Atkins, J. de Paula. – Oxford: Oxford University Press, 1978. – 1053 p.

278. Rogl, P. P. A critical review and thermodynamic calculation of the binary system: Hafnium-Boron / Rogl, P.E. Potter // *Calphad*. – 1988. – V. 12, Iss. 3. – P. 207–218.

279. Gasch, M.J. Ultra high temperature ceramic composites / M.J. Gasch, D.T. Ellerby,

S.M. Johnson // Handbook of ceramic composites. Boston (MA): Springer US. – 2005. –P. 197–224.

280. Zhang, S.C. Oxidation of ZrB_2 and ZrB_2 -SiC ceramics with Tungsten additions / S.C. Zhang, W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas // ECS Transactions. – 2009. – V. 16, Iss. 44. – P. 137–145.

281. Wang, T. Oxidation protection and mechanism of the HfB_2 -SiC-Si/SiC coatings modified by in-situ strengthening of SiC whiskers for C/C composites / T. Wang, R. Luo // Ceramics International. – 2018. – V. 44, Iss. 11. – P. 12370–12380.

282. Upadhyaya, K. Materials for ultrahigh temperature structural applications / K. Upadhyaya, J.-M. Yang, W.P. Hoffman // American Ceramic Society Bulletin. – 1997. – V. 76, Iss. 23. – P. 51–56.

283. Levine, S.R. Salem, Evaluation of ultra-high temperature ceramics for aeropropulsion use / S.R. Levine, E.J. Opila, M.C. Halbig [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2002. – V. 22. – P. 2757–2767.

284. Kaji, N. Development of ZrB_2 -Graphite Protective Sleeve for Submerged Nozzle / N. Kaji, H. Shikano, I. Tanaka // Taikabutsu overseas. – 1994. – V. 14. – P. 39–43.

285. Brown, A.S. Hypersonic designs with a SHARP edge / A.S. Brown // Aerospace America. – 1997. – V. 9. – P. 20–21.

286. № 3487594 United States Patent, C04b. 31/16. Cutting tool tips and ceramics containing hafnium nitride and zirconium diboride: Ser. No. 669,390 int: Fied: Sept. 21, 1967: publ.: 06.jan.1970 / Y. Murata, N. Tonawanda. – 3 p.

287. Mroz, C. Zirconium diboride / C. Mroz // American Ceramic Society Bulletin. – 1994. – V. 73. – P. 141–142.

288. Zhang, G.J. Reactive hot pressing of ZrB_2 -SiC composites / G.J. Zhang, Z.Y. Deng, N. Kondo [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2000. – V. 83, Iss. 9. – P. 2330–2332.

289. Telle, R. Boride-Based Hard Materials / R. Telle, L. Sigl, K. Takagi // Handbook of ceramic hard materials. – 2000. –P. 802–945.

290. Monteverde, F. Advances in microstructure and mechanical properties of zirconium diboride based ceramics / F. Monteverde, S. Guicciardi, A. Bellosi // Materials Science and Engineering. – 2003. – V. 346, Iss. 1–2. – P. 310–319.

291. Wu, W.-W. Synthesis and microstructural features of ZrB_2 -SiC-based composites by reactive spark plasma sintering and reactive hot pressing / W.-W. Wu, G.-J. Zhang, Y.-M. Kan [et al.] // Scripta materialia. – 2007. – V. 57, Iss. 4. – P. 317–320.

292. Zou, J. Pressureless densification of ZrB_2 -SiC composites with vanadium carbide / J.

Zou, G.-J. Zhang, Y.-M. Kan [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2008. – V. 59, Iss. 3. – P. 309–312.

293. Ni, D.W. Hot pressed HfB_2 and HfB_2 -20 vol % SiC ceramics based on HfB_2 powder synthesized by borothermal reduction of HfO_2 / D.W. Ni, G.J. Zhang, Y.M. Kan [et al.] // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2010. – V. 7, Iss. 6. – P. 830–836.

294. Kalish, D. Densification Mechanisms in High-pressure Hot-Pressing of HfB_2 / D. Kalish, E.V. Clougherty // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1969. – V. 52. – P. 26–30.

295. Kalish, D. Strength, fracture mode, and thermal stress resistance of HfB_2 and ZrB_2 / D. Kalish, E.V. Clougherty, K. Kreder // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1969. – V. 52. – P. 30–36.

296. Fenter, J.R. Refractory diborides as engineering materials (Refractory diborides in oxidizing environments, considering mechanical strength, thermal stability, oxidation resistance, heat conductivity, thermal expansion, specific heat and electrical resistance) / J.R. Fenter // *SAMPE Quarterly*. – 1971. – V. 2. – P. 1–15.

297. Andrievskii, R. Effect of zirconium carbide and carbon additions on some physicomaterial properties of zirconium diboride / R. Andrievskii, L. Korolev, V. Klimenko [et al.] // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 1980. – V. 19. – P. 93–94.

298. Telle, R. Sintering behaviour and phase reactions of TiB_2 with ZrO_2 additives / R. Telle, S. Meyer, G. Petzow, E. Franz // *Materials Science and Engineering: A*. – 1988. – V. 105. – P. 125–129.

299. Monteverde, F. Effect of the addition of silicon nitride on sintering behaviour and microstructure of zirconium diboride / F. Monteverde, A. Bellosi // *Scripta Materialia*. – 2002. – V. 46, Iss. 3. – P. 223–228.

300. Monteverde, F. Beneficial Effects of AlN as Sintering Aid on Microstructure and Mechanical Properties of Hot-pressed ZrB_2 / F. Monteverde, A. Bellosi // *Advanced Engineering Materials*. – 2003. – V. 5, Iss. 7. – P. 508–512.

301. Balbo, A. Spark plasma sintering and hot pressing of ZrB_2 - MoSi_2 ultra-high-temperature ceramics / A. Balbo, D. Sciti // *Materials Science and Engineering: A*. – 2008. – V. 475, Iss. 1. – P. 108–112.

302. Wu, W.-W. ZrB_2 - MoSi_2 composites toughened by elongated ZrB_2 grains via reactive hot pressing / W.-W. Wu, Z. Wang, G.-J. Zhang [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2009. – V. 61, Iss. 3. – P. 316–319.

303. Wu, W.-W. Reactive Hot Pressing of ZrB_2 -SiC-ZrC Ultra High-Temperature Ceramics at 1800°C / W.W. Wu, G.J. Zhang, Y.M. Kan [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2006. – V. 89, Iss. 9. – P. 2967–2969.

304. Zou, J. Formation of tough interlocking microstructure in ZrB_2 -SiC-based ultrahigh-

temperature ceramics by pressureless sintering / J. Zou, G.-J. Zhang, Y.-M. Kan // *Journal of Materials Research*. – 2009. – V. 24, Iss. 7. – P. 2428–2434.

305. Ni, D.-W. Pressureless sintering of HfB₂-SiC ceramics doped with WC / D.-W. Ni, J.-X. Liu, G.-J. Zhang // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2012. – V. 32, Iss. 13. – P. 3627–3635.

306. Ni, D.-W. Microstructure refinement and mechanical properties improvement of HfB₂-SiC composites with the incorporation of HfC / D.-W. Ni, J.-X. Liu, G.-J. Zhang // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2012. – V. 32, Iss. 10. – P. 2557–2563.

307. Basu, B. Processing and properties of monolithic TiB₂ based materials / B. Basu, G. Raju, A. Suri // *International materials reviews*. – 2006. – V. 51, Iss. 6. – P. 352–374.

308. 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. – V. 29, Iss. 6. – P. 995–1011.

309. Becher, P.F. Microstructural design of toughened ceramics / P.F. Becher // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1991. – V. 74. – P. 255–269.

310. Zhang, P. Processing and characterization of ZrB₂-SiC_w ultra-high temperature ceramics / P. Zhang, P. Hu, X. Zhang [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 472. – P. 358–362.

311. Zhu, T. Densification, microstructure and mechanical properties of ZrB₂-SiC_w ceramic composites / T. Zhu, L. Xu, X. Zhang [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2009. – V. 29. – P. 2893–2901.

312. Tian, W.-B. Effect of carbon nanotubes on the properties of ZrB₂-SiC ceramics / W.-B. Tian, Y.-M. Kan, G.-J. Zhang, P.-L. Wang // *Materials Science and Engineering: A*. – 2008. – V. 487, Iss. 1. – P. 568–573.

313. Zhang, X. Microstructure and Mechanical Properties of ZrB₂-Based Composites Reinforced and Toughened by Zirconia / X. Zhang, W. Li, C. Hong, W. Han // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2008. – V. 5. – P. 499–504.

314. Li, W. Preparation, microstructure and mechanical properties of ZrB₂-ZrO₂ ceramics / W. Li, X. Zhang, C. Hong [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2009. – V. 29. – P. 779–786.

315. Ziegler, G. Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride / G. Ziegler, J. Heinrich, G. Wötting // *Journal of Materials Science*. – 1987. – V. 22, Iss. 9. – P. 3041–3086.

316. Riley, F.L. Silicon nitride and related materials / F.L. Riley // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2000. – V. 83, Iss. 2. – P. 245–265.

317. Zhu, X. Textured silicon nitride: processing and anisotropic properties / X. Zhu, Y. Sakka // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2008. – V. 9, Iss. 3. – 033001.
318. Liu, H.-T. In situ synthesis of ZrB₂–MoSi₂ platelet composites: reactive hot pressing process, microstructure and mechanical properties / H.-T. Liu, W.-W. Wu, J. Zou // *Ceramics International*. – 2012. – V. 38, Iss. 6. – P. 4751–4760.
319. Hu, C. Synthesis of Plate-Like ZrB₂ Grains / C. Hu, J. Zou, Q. Huang [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2012. – V. 95, Iss. 1. – P. 85–88.
320. Kondo, N. Superplastic Sinter-Forging of Silicon Nitride with Anisotropic Microstructure Formation / N. Kondo, Y. Suzuki, T. Ohji // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1999. – V. 82, Iss. 4. – P. 1067–1069.
321. Sciti, D. Properties of a Pressureless-Sintered ZrB₂–MoSi₂ Ceramic Composite / D. Sciti, S. Guicciardi, A. Bellosi, G. Pezzotti // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2006. – V. 89, Iss. 7. – P. 2320–2322.
322. Sciti, D. Microstructure and mechanical properties of ZrB₂–MoSi₂ ceramic composites produced by different sintering techniques / D. Sciti, F. Monteverde, S. Guicciardi [et al.] // *Materials Science and Engineering*. – 2006. – V. 434, Iss. 1–2. – P. 303–309.
323. Liu, H.-T. Textured and platelet-reinforced ZrB₂-based ultra-high-temperature ceramics / H.-T. Liu, J. Zou, D.-W. Ni [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2011. – V. 65, Iss. 1. – P. 37–40.
324. Sun, W. A Theoretical Investigation on the Anisotropic Surface Stability and Oxygen Adsorption Behavior of ZrB₂ / W. Sun, J. Liu, H. Xiang, Y. Zhou // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2016. – V. 99, Iss. 12. – P. 4113–4120.
325. Zhang, G.-J. Inherent anisotropy in transition metal diborides and microstructure/property tailoring in ultra-high temperature ceramics – A review / G.-J. Zhang, D.-W. Ni, J. Zou [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – V. 38. – P. 371–389.
326. Hai-Tao, L. Textured ZrB₂-based ceramics by tape casting from rod-like ZrB₂ starting powders / L. Hai-Tao, G.-J. Zhang // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2013. – V. 121, Iss. 1412. – P. 327–330.
327. Qiu, H.-Y. ZrB₂ powders prepared by boro/carbothermal reduction of ZrO₂: the effects of carbon source and reaction atmosphere / H.-Y. Qiu, W.-M. Guo, J. Zou, G.-J. Zhang // *Powder technology*. – 2012. – V. 217. – P. 462–466.
328. Liu, H.-T. Synthesis of rod-like ZrB₂ powders / H.-T. Liu, H.-Y. Qiu, W.-M. Guo [et al.] // *Advances in Applied Ceramics*. – 2015. – V. 114. – P. 418–422.
329. Trice, R.W. Investigation of the Physical and Mechanical Properties of Hot-Pressed Boron Nitride/Oxide Ceramic Composites / R.W. Trice, J.W. Halloran // *Journal of the American*

Ceramic Society. – 1999. – V. 82, Iss. 9. – P. 2563–2565.

330. Shim, S. Crystallographic orientation of ZrB_2 -ZrC composites manufactured by the spark plasma sintering method / S. Shim, K. Niihara, K. Auh, K. Shim // *Journal of microscopy*. – 2002. – V. 205, Iss. 3. – P. 238–244.

331. Jensen, M.S. Preferential grain orientation in hot pressed TiB_2 / M.S. Jensen, M.A. Einarsrud, T. Grande // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2007. – V. 90, Iss. 4. – P. 1339–1341.

332. Zhang, S. Pressureless densification of zirconium diboride with boron carbide additions / S. Zhang, G. Hilmas, W. Fahrenholtz // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2006. – V. 89, Iss. 5. – P. 1544–1550.

333. Zou, J. Chemical Reactions, Anisotropic Grain Growth and Sintering Mechanisms of Self-Reinforced ZrB_2 -SiC Doped with WC / J. Zou, S.K. Sun, G.J. Zhang [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2011. – V. 94, Iss. 5. – P. 1575–1583.

334. Ma, H.-B. Microstructures, solid solution formation and high-temperature mechanical properties of ZrB_2 ceramics doped with 5 vol. % WC / H.-B. Ma, Z.-Y. Man, J.-X. Liu [et al.] // *Materials & Design*. – 2015. – V. 81. – P. 133–140.

335. Zhang, H.-B. Preparation, texturing and mechanical properties of ZrB_2 - WSi_2 ceramics via reactive hot pressing and hot forging / H.-B. Zhang, G.-J. Zhang, J.-X. Xue [et al.] // *Advances in Applied Ceramics*. – 2014. – V. 113, Iss. 7. – P. 389–393.

336. Sha, J. Mechanical properties and toughening mechanism of WC-doped ZrB_2 - $ZrSi_2$ ceramic composites by hot pressing / J. Sha, Z. Wei, J. Li // *Materials & Design*. – 2014. – V. 62, Iss. 5. – P. 199–204.

337. Li, W.-J. Preparation of directionally solidified TiB_2 -TiC eutectic composites by a 36 floating zone method / W.-J. Li, R. Tu, T. Goto // *Materials Letters*. – 2006. – V. 60. – P. 839–843.

338. Deng, H. Interface Crystallography and Structure in LaB_6 - ZrB_2 Directionally Solidified Eutectics / H. Deng, E. Dickey, Y. Paderno // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2007. – V. 90, Iss. 8. – P. 2603–2609.

339. Chen, C.M. Oriented structure and crystallography of directionally solidified LaB_6 - ZrB_2 eutectic / C.M. Chen, W.C. Zhou, L.T. Zhang // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1998. – V. 81, Iss. 1. – P. 237–240.

340. Paderno, Y.B. Directionally Crystallized Ceramicfiber-Reinforced Boride Composites / Y.B. Paderno, V. Paderno, V. Filippov // *Refractories and industrial ceramics*. – 2001. – V. 41. – P. 373–378.

341. Paderno, Y.B. Some peculiarities of eutectic crystallization of LaB_6 -(Ti,Zr) B_2 alloys

/ Y. Paderno, V. Paderno, V. Filippov // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2000. – V. 154, Iss. 1. – P. 165–167.

342. Chen, W.-T. Directionally Solidified Boride and Carbide Eutectic Ceramics / W.-T. Chen, R.M. White, T. Goto, E.C. Dickey // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2016. – V. 99, Iss. 6. – P. 1837–1851.

343. Кисла, Г.П. Упрощенный метод определения координат тройных эвтектик в квазибинарных сплавах тройных систем / Г.П. Кисла // *Металловедение и обработка металлов*. – 2014. – № 2. – С. 51–56.

344. Gunjishima, I. Characterization of Directionally Solidified B_4C - SiC Composites Prepared by a Floating Zone Method / I. Gunjishima, T. Akashi, T. Goto // *Materials Transactions*. – 2002. – V. 43, Iss. 9. – P. 2309–2315

345. King, D.S. Solidification of welded SiC - ZrB_2 - ZrC ceramics / D.S. King, J. L. Watts, K.S. Cissel [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2018. – V. 101, Iss. 9. – P. 4331–4339.

346. Sakka, Y. Textured development of feeble magnetic ceramics by colloidal processing under high magnetic field / Y. Sakka, T.S. Suzuki // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2005. – V. 113, Iss. 1313. – P. 26–36.

347. Ni, D.-W. Highly textured ZrB_2 -based ultrahigh temperature ceramics via strong magnetic field alignment / D.-W. Ni, G.-J. Zhang, Y.-M. Kan, Y. Sakka // *Scripta materialia*. – 2009. – V. 60, Iss. 8. – P. 615–618.

348. Wu, W.-W. Microstructure and anisotropic properties of textured ZrB_2 and ZrB_2 - $MoSi_2$ ceramics prepared by strong magnetic field alignment / W.W. Wu, Y. Sakka, T.S. Suzuki, G.J. Zhang // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2014. – V. 11, Iss. 2. – P. 218–227.

349. Wu, W.-W. Microstructure and high-temperature strength of textured and non-textured ZrB_2 ceramics / W.-W. Wu, Y. Sakka, M. Estili [et al.] // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2014. – V. 15, Iss. 1. – 014202.

350. Патент № 2464498 Российская Федерация, F23R 5/00 (2006.01). Устройство для охлаждения газового потока и способ получения теплопоглощающего материала: № 2010143855/06: заявл. 26.10.2010: опубл. 20.10.12 / Вихман В. Б., Мухамедов В.С., Поляков В. А., Вихман С.В. – 12 с.

351. Nesmelov, D.D. Eutectics in heterogeneous systems of high-melting carbides and borides / D.D. Nesmelov, S.S. Ordanyan // // *Proceeding of International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2016): 16–23 September, 2016, Saint-Petersburg, Russia*. – 2016. – V. 2. – P. 265–269.

352. Орданьян, С.С. Диаграмма состояния ZrC–Mo / С.С. Орданьян, А.И. Августиник, В.Ш. Вигдергауз // Исследования в области химии силикатов и окислов. – М., Л.: Наука, 1965. – С. 220–228.

353. Московенко, И.Б. Неразрушающий акустический контроль качества материалов и изделий методами свободных и вынужденных колебаний: Методология, средства, технология: специальность 05.02.11 «Методы контроля и диагностика в машиностроении»: диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Московенко Игорь Борисович; ОАО НПК «Абразивы и Шлифование». – Санкт-Петербург, 2002. – 251 с.

354. Strecker, K. Liquid Phase Sintering of Silicon Carbide with AlN/Y₂O₃, Al₂O₃/Y₂O₃ and SiO₂/Y₂O₃ Additions / K. Strecker, S. Ribeiro, D. Camargo [et al.] // Materials Research. – 1999. – V. 2, № 4. – P. 249.

355. Удалов, Ю.П. Диаграммы состояния многокомпонентных систем и их применение в технологических расчётах [Текст]: учебное пособие/ Ю.П. Удалов. – СПб.: СПбГТИ (ТУ). 2016. – 124 с.

356. Ordan'yan, S.S. Physicochemical principles for creating composite ceramics based on refractory compounds / Ordan'yan S.S. // Refractories. – 1993. – V. 33, № 9–10. – P. 411–415.

357. Орданьян, С.С. Система SiC–TiB₂ – основа высокотвердых износостойких материалов С.С. Орданьян, А.И. Дмитриев, Е.К. Степаненко и др. // Порошковая металлургия. – 1987. – № 5. – С. 32–35.

358. Ordan'yan, S.S. Reaction of SiC with ZrB₂ / S.S. Ordan'yan, A.I. Dmitriev, E.S. Moroshkina // Inorganic Materials. – 1989. – V. 25. – № 10. – P. 1752.

359. Ordanyan, S.S. Reaction of SiC with CrB₂ / S.S. Ordan'yan, A.I. Dmitriev, I.M. Kapitonova // Inorganic Materials. – 1991. – V. 27. – P. 134.

360. Орданьян, С.С. Взаимодействие в системе SiC–HfB₂ / С.С. Орданьян, А.И. Дмитриев, С.В. Вихман, М.П. Честнокова // Журнал прикладной химии. – 1993. – Т. 66, № 5. – С. 1141–1143.

361. Kayhan, M. Neutron diffraction and observation of superconductivity for tungsten borides, WB and W₂B₄ / M. Kayhan, E. Hildebrandt, M. Frotscher // Solid State Sciences. – 2012. – V.14, Iss. 11–12. –P. 1656–1659.

362. Okada, Sh. Crystal Structure of Molybdenum Diboride MoB₂ with Mo₂B_{5-x}-Type Compound / Sh. Okada, K. Kudou, T. Shishido // Pacific Science Review. 2010.– V.12, Iss. 2. – P. 231–235.

363. Dismukes, A. H. Binary and Ternary Explorations of the Molybdenum Boride System / Dismukes, A. H. // Open Access Publications from the University of California. Master

Thesis. – 2015. – 49 p.

364. Liang, Y. Thermodynamic identification of tungsten borides / Y. Liang, X. Yuan, W. Zhang // *Physical review B*. – 2011. – V. 83. – 220102.

365. Орданьян, С.С. Строение политермического разреза SiC–W₂B₅ системы В–С–Si–W / С.С. Орданьян, С.В. Вихман, М.Н. Кузнецов // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2004. – № 12. – С. 2–4.

366. Kent Smith, P. Gilles High temperature rare earth-boron-carbon studies – III. LnB₂C₂ and the ternary phase diagram / P. Kent Smith, Paul W. // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1967. – V. 29. – P. 375–381.

367. Кресанов, В.С. Высокоэффективный эмиттер электронов на основе гексаборида лантана. / В.С. Кресанов, Н.П. Малахов, В.В. Морозов и др. – М.: Энергоатомиздат. – 1987. – 152 с.

368. Ordan'yan S.S. Polythermic Section B₄C–LaB₆ in the Ternary System La–B–C / S.S. Ordan'yan, O.V. Yurchenko, S.V. Vikhman // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2005. – V. 78, № 2. – С. 333–335.

369. Орданьян, С.С. Особенности механических свойств спеченных композиций – моделей эвтектик «грубого конгломерата» / С.С. Орданьян // *Физика прочности композиционных материалов*. – Л.: ФТИ им. Иоффе, 1980. – С. 100–109.

370. Орданьян, С.С. Взаимодействие в системе SiC–YB₆ / С.С. Орданьян, С.В. Вихман, Д.Д. Несмелов, А.О. Овсепян // *Известия национальной академии наук республики Армения и государственного инженерного университета Армении. Серия технических наук*. – 2012. – Т.65, № 4. – С. 355–358.

371. Ordan'yan S.S. Phase relations in the SiC–LaB₆ system / S.S. Ordan'yan, Yurchenko O.V., S.V. Vikhman // *Inorganic Materials*. – 2004. – V.40, № 6. – P. 600–603.

372. Орданьян, С.С. О взаимодействии карбида кремния с гексаборидами церия и гадолиния / С.С. Орданьян, Д.Д. Несмелов, С.В. Вихман // *Вопросы материаловедения*. – 2012. – Т.71, № 3. – С. 38–42.

373. Liao, P.K. The B–Ce (Boron–Cerium) System / P.K. Liao, K.E. Spear, M.E. Schlesinger // *Journal of Phase Equilibria*. – 1997. – V. 18, № 3. – P. 280–283.

374. Liao, P.K. The B–Gd (Boron–Gadolinium) System / P.K. Liao, K.E. Spear, M.E. Schlesinger // *Journal of Phase Equilibria*. – 1996. – V. 17, № 4. – P. 330–334.

375. Гнесин, Г.Г. Карбидокремниевые материалы / Г.Г. Гнесин. – М.: Металлургия, 1977. – 215 с.

376. Ordan'yan S.S. On the interaction in SiC–Me^{IV–V}C systems / S.S. Ordan'yan, S.V. Vikhman, V.I. Unrod // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2000. – Т.73, № 12. – С.

2009–2012.

377. Орданьян, С.С. Структура разреза SiC-MoSi_2 в системе Mo-Si-C / С.С. Орданьян, С.В. Вихман, С.А. Ларенцева, В.В. Смирнов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2006. – № 11. – С. 2–5.

378. Фогель, А. Индукционный метод удержания жидких металлов во взвешенном состоянии / А. Фогель. – Л.: Машиностроение, 1979. – 103 с.

379. Самсонов, Г.В. Силициды / Г.В. Самсонов, Л.А. Дворина, Б.М. Рудь. – М.: Металлургия, 1979. – 271 с.

380. Орданьян, С.С. Взаимодействие в системе SiC-WSi_2 / С.С. Орданьян, С.В. Вихман, Е.Н. Булина, В.В. Смирнов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 2. – С. 3–5.

381. Орданьян, С.С. Эвтектики в системах с участием тугоплавких соединений и их модели – спеченные композиции / С.С. Орданьян, В.И. Унрод // Новые огнеупоры. – 2005. – № 7. – С. 42–48.

382. Орданьян, С.С. О взаимодействии в системах $\text{SiC-Me}^V\text{Si}_2$ / С.С. Орданьян, С.В. Вихман, Е.Н. Булина // Огнеупоры и техническая керамика. – 2008. – № 5. – С. 14–17.

383. Ordan'yan S.S. Phase relations in the $\text{LaB}_6\text{-W}_2\text{B}_5$ system / S.S. Ordan'yan, D.D. Nesmelov, S.V. Vikhman // Inorganic Materials. – 2009. – V. 45, № 7. – P. 754–757.

384. Орданьян, С.С. Взаимодействие в системе $\text{W}_4\text{C-W}_2\text{B}_5$ / С.С. Орданьян, А.А. Болдин, Э.В. Прилуцкий // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73, № 12. – С. 2042–2044.

385. Ordan'yan S.S. Interaction in the $\text{W}_2\text{B}_5\text{-TiB}_2$ system / S.S. Ordan'yan, A.A. Boldin, S.V. Vikhman, E.V. Prilutskii // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2000. – Т. 73, № 12. – С. 2131–2132.

386. Орданьян, С.С. Диаграмма состояния системы $\text{W}_2\text{B}_5\text{-ZrB}_2$ / С.С. Орданьян, А.А. Болдин, С.С. Суворов, В.В. Смирнов // Неорганические материалы. – 2005. – Т. 41, № 3. – С. 290–292.

387. Лобода, П.И. Эвтектические сплавы систем $\text{LaB}_6\text{-Me}_2\text{B}_5$ / П.И. Лобода, Г.П. Кисла, М.О. Сысоев, Ю.И. Богомол // Металловедение и обработка металлов. – 2010. – № 3. – С. 29–34.

388. Орданьян, С.С. О закономерностях взаимодействия в системах $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV-VI}}\text{B}_2$ // Неорганические материалы. – 1988. – Т. 24, № 2. – С. 235–238.

389. Лобода, П.И. Взаимодействие в системе $\text{LaB}_6\text{-MoB}_2$ / П.И. Лобода, Г.П. Кислая, Ю.И. Богомол и др. // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45, № 3. – С. 288–291.

390. Орданьян, С.С. Взаимодействие в системе $\text{WSi}_2\text{-TiB}_2$ / С.С. Орданьян, Е.Н. Гардагина // Журнал прикладной химии. – 1997. – Т. 70, Вып. 3, № 10. – С. 2160–2162.

391. Орданьян, С.С. О строении разрезов $WSi_2-Zr(Hf)B_2$ системы $W-Si-B-Zr(Hf)$ / С.С. Орданьян, С.В. Вихман, Е.Н. Булина // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 12. – С. 13–15.
392. Ordan'yan, S.S. Composite $WSi_2-Me^V B_2$ materials in $W-Si-Me^V-B$ systems / S.S. Ordan'yan, S.V. Vikhman, Nagaeva Yu.S. // Refractories and Industrial Ceramics.– 2009. – V.50, № 2. – P. 127–130.
393. Орданьян, С.С. О взаимодействии в системах $MoSi_2-Me^IV B_2$ / С.С. Орданьян, С.В. Вихман, Ю.В. Нагаева, А.О. Овсепян // Известия национальной академии наук республики Армения и государственного инженерного университета Армении. Серия технических наук. – 2011. – Т.64, № 1. – С. 36–43.
394. Орданьян, С.С. О взаимодействии дисилицида вольфрама с тугоплавкими карбидами $Me^IV C$ / С.С. Орданьян, С.В. Вихман, А.В. Бойчук, А.О. Овсепян // Известия НАН РА и ГИУА. – 2009. – Т. LXII, № 4. – С. 386–393.
395. Ordan'yan, S.S. Reaction of $MoSi_2$ with niobium and tantalum diborides / S.S. Ordan'yan, S.V. Vikhman, Yu.S. Nagaeva // Refractories and Industrial Ceramics. – 2011. – Т. 52, № 4. – P. 282–284.
396. Орданьян, С.С. Перспективы и практика создания новой керамики для машиностроения / С.С.Орданьян, В.И. Румянцев // Вестник СПБОАИН РФ.– 2010. – Вып. 6, № 6. – С. 136–155.
397. Орданьян, С.С. О взаимодействии W_2B_5 с карбидами $Me^{IV-V} C$ / С.С. Орданьян, А.Н. Орехов, С.В. Вихман // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2010. – № 3. – С. 40–43.
398. Гнесин, Б.А. Перспективы применения нового семейства композиционных материалов РЕФСИК для изготовления высокотемпературных электронагревателей / Б.А. Гнесин // в сб. Новые материалы и технологии. Инновации 21 века. Труды конференции 1–4 октября 2001. – Черноголовка, 2001. – С. 65–66.
399. Liu, B. Microstructure and properties of carbon reinforced molybdenum-disilicide composite / Liu Bo-wei, Pan Jin, Fan Yi, Zhang Jin-sheng // The Chinese Journal of Nonferrous Metals. – 2001. – V. 11, № 3. – P. 466–471.
400. А.с. № 1663919 СССР. Шихта для изготовления изделий на основе карбида кремния: заявл. 06.07.1989: опубл. 15.03.1991 / В.Н. Зернов, М.В. Сенникова, Г.А. Тераканчиков, С.С. Орданьян и др.
401. Орданьян, С.С. Взаимодействие в системах $NbC-NbSi_2$, NbB_2-NbSi_2 / С.С. Орданьян, Е.К. Степаненко, И.М. Догадаева // Порошковая металлургия. – 1982. – № 7. – С. 63–66.

402. Ordanyan, S.S. Interactions in the systems $\text{Me}^{\text{IV,V}}\text{C}-\text{Me}^{\text{IV,V}}\text{B}_2$ / S.S. Ordanyan // *Inorganic Materials*. – 1980. – V. 16, № 8. – P. 1407–1411.
403. Кузьма, Ю.Б. Двойные и тройные системы, содержащие бор / Ю.Б. Кузьма, Н.Ф. Чабан. – М.: Металлургия, 1990. – 321 с.
404. Орданьян, С.С. О строении системы $\text{B}_4\text{C}-\text{W}_2\text{B}_5-\text{CrB}_2$ / С.С. Орданьян, А.А. Болдин, Ю.П. Удалов, Д.Д. Несмелов // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2008. – № 11–12. – С. 30–35.
405. Ordanyan, S.S. Interaction in system of $\text{B}_4\text{C}-\text{W}_2\text{B}_5-\text{TiB}_2$ / S.S. Ordanyan, A.A. Boldin // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2005. – № 3. – С. 7–10.
406. Ordanyan, S.S. Production of dense ceramics in $\text{B}_4\text{C}-\text{W}_2\text{B}_5-\text{TiB}_2$ system / S.S. Ordanyan, A.A. Boldin // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2005. – № 7. – С. 2–7.
407. Shatalkina, I.V. Synthesis of LaB_6 - and NbB_2 -Based Eutectic Structures via Carboborothermic Reduction of a Hydroxide Mixture / I.V. Shatalkina, S.V. Vikhman, D.D. Nesmelov, E.S. Novoselov, S.S. Ordanyan // *Inorganic Materials*. – 2021. – V. 57, № 6. – P. 579–585.
408. Орданьян, С.С. О строении системы $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}-\text{LaB}_6$ / С.С. Орданьян, Д.Д. Несмелов, С.В. Вихман // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2006. – № 6. – С. 2–5.
409. Secrist, D. R. Phase equilibria in the system boron carbide-silicon carbide / D. R. Secrist // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1964. – V. 47, Iss. 3. – P. 127–130.
410. Shaffer, P.T.B. The SiC phase in the system $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}-\text{C}$ / Shaffer, P.T.B. // *Materials Research Bulletin*. – 1969. – V. 4, Iss. 3. – P. 213–219.
411. Gugel, E. Investigations in the ternary system boron-carbon-silicon / E. Gugel, R. Kieffer, G. Leimer, P. Ettmayer // *Solid State Chemistry*. – 1972. – NBS Special Publication 364. – P. 505–515.
412. Hong, J.D. Directional solidification of $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}$ eutectic: growth and some properties / J.D. Hong, K.E. Spear, V.S. Stubican // *Materials Research Bulletin*. – 1979. – V. 14, Iss. 6. – P. 775–783.
413. Taran, A. Multifunctional ceramics $\text{LaB}_6-\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}$ of eutectic composition: thermionic properties / A. Taran, O. Kyslytsyn, D. Voronovych, O. Podshyvalova, S. Ordanyan, D. Nesmelov // *Functional Materials*. – 2019. – V. 26, № 2. – P. 267–275.
414. Bao, L.-H. The Effect of Ba Doping on the Structural, Grain Orientation and Thermionic Emission Properties of Hexaboride GdB_6 / L.-H. Bao, J.-X. Zhang, S.-L. Zhou // *Journal of Inorganic Materials*. – 2011. – V. 26, Iss. 10. – P. 1116–1120.
415. Несмелов, Д.Д. Гексабориды металлов II–III групп: синтез и создание катодных материалов / Д.Д. Несмелов, Д.П. Данилович, С.С. Орданьян // В сборнике:

Междисциплинарный молодежный научный форум «Новые материалы. Дни науки. Санкт-Петербург 2015». Сборник материалов. – 2015. – С. 41–44.

416. Орданьян, С. С. Политермический разрез $\text{W}_4\text{C}-\text{GdB}_6$ тройной системы $\text{Gd}-\text{B}-\text{C}$ / С.С. Орданьян, Д.Д. Несмелов, С.В. Вихман // Вопросы материаловедения. – 2012. – Т. 71, № 3. – С. 43–46.

417. Орданьян, С.С. О строении системы $\text{SiC}-\text{W}_4\text{C}-\text{GdB}_6$ / С.С. Орданьян, Д.Д. Несмелов, С.В. Вихман, Ю.П. Удалов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. – № 4–5. – С. 13–16.

418. Ordan'yan S.S. The System $\text{SiC}-\text{W}_2\text{B}_5-\text{LaB}_6$ / S.S. Ordan'yan, D.D. Nesmelov, S.V. Vikhman // Refractories and Industrial Ceramics. – 2009. – V.50, № 5. – P. 391–393.

419. Орданьян, С. С. О строении тройной системы $\text{SiC}-\text{W}_4\text{C}-\text{CrB}_2$ / С.С. Орданьян, С.В. Вихман, М.В. Нечаева, Ю.П. Удалов, Е.С. Мотайло // Огнеупоры и техническая керамика. – 2018. – № 10. – С. 41–44.

420. Chalgin, A.V. Principles of Technology and Mechanical Properties of Structural Ceramics Based on the Ternary System $\text{SiC}-\text{W}_4\text{C}-\text{CrB}_2$ / A.V. Chalgin, S.V. Vikhman, S.S. Ordan'yan, D.P. Danilovich, M.V. Nechaeva // Materials Research Society Online Proceedings Library. – 2015. – V. 1765. – P. 11–16.

421. Shabalin, I. L. Ultra-high temperature materials I. Carbon (Graphene/Graphite) and Refractory Metals / I.L. Shabalin. – Netherlands: Springer, 2014. – 800 p.

422. Несмелов, Д.Д. Кристаллизация эвтектических структур в системе $\text{LaB}_6-\text{W}_2\text{B}_5-\text{NbB}_2$ / Несмелов Д.Д., Новоселов Е.С., Вихман С.В. // Физика и химия стекла. – 2022. – Т. 48, № 1. – С. 34–43.

423. Гладких, Л.И. Структура и прочность композиционной керамики $\text{TiB}_2-\text{CrB}_2$ и $\text{TiB}_2-\text{W}_2\text{B}_5$, полученной методом горячего прессования / Л.И. Гладких, О.Н. Григорьев, О.В. Соболев [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. – 2002. – № 6. – С. 139–142.

424. Kuz'ma, Y.B. Systems hafnium-tungsten-boron, hafnium-rhenium-boron, and niobium-rhenium-boron / Y.B. Kuz'ma, V.I. Lakh, B.I. Stadnyk [et al.] // Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 1970. – V. 9. – P. 1003–1006.

425. Rogl, P. Boron–Hafnium–Tungsten. Landolt–Börnstein / P. Rogl // Group IV Physical Chemistry. – 2009. – V. 31. – P. 708–720.

426. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: справочник / А.Г. Алексеев и др.; под ред. Т.Я. Косолаповой. – Москва: Металлургия, 1986. – 927 с.

427. Grigor'ev, O.N. Synthesis and properties of ceramics in the $\text{SiC}-\text{W}_4\text{C}-\text{MeB}_2$ system // O.N. Grigor'ev, G.A. Gogotsi, Yu.G. Gogotsi [et al.] / Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – V. 39, №. 5–6. – 2000. – P. 239–250.

428. Grigor'ev, O.N. ZrB₂–MoSi₂ ceramics: Kinetics of compaction during hot pressing in CO environment, phase interactions at interfaces and static fatigue / O.N. Grigoriev, V.B. Vinokurov, L. Silvestroni / *Journal of the European Ceramic Society*. – 2024. – V. 44.– P. 2811–2820.
429. Grigor'ev, O.N. High-temperature ceramic matrix composites with high corrosion resistance / O.N. Grigor'ev / Final report stcu project № 286, Institute for Problems of Materials Science. – 2010. – 149 p.
430. Орданьян, С. С. Физико-химические основы получения электропроводной жаростойкой керамики в системах MoSi₂–Me^dB₂ / С.С. Орданьян, С.В. Вихман, Румянцев В.И.// Вестник СПбО АИИ. Акад. инженер. наук им. А. М. Прохорова, С.-Петерб. отд-ние. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та. – 2012. – № 8. – С. 77–88.
431. Ordan'yan, S.S. Prospects for creating materials in SiC–Me^dSi₂ systems / S.S. Ordan'yan, S.V. Vikhman, D.D. Nesmelov // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2015. – V. 56, № 1. – P. 36–38.
432. Upatov, M. Microstructure and mechanical properties of B₄C–NbB₂–SiC ternary eutectic composites by a crucible-free zone melting method / M. Upatov, J. Vleugels, Y. Koval, V. Bolbut, I. Bogomol // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – Vol. 41. – P. 1189–1196.
433. Upatov, M.I. Directionally Crystallized Ternary Eutectic Composite of the B₄C–TaB₂–SiC System / M.I. Upatov, M.Yu. Yefimenko, D. Vleguels, Yu.I. Bogomol // *Journal of Superhard Materials*. – 2022. – Vol. 44, №. 1. – P. 22–28.
434. Самсонов, Г.В. Тугоплавкие соединения (справочник) / Г.В. Самсонов, И.М. Виницкий. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
435. Suzuki, I. Anomalous Thermal Expansion in Spinel MgAl₂O₄ / I. Suzuki, M. Kumuzawa // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 1980. – Vol. 5. – P. 279–284.
436. Sun, Z. Thermal Properties and Thermal Shock Resistance of γ-Y₂Si₂O₇ / Z. Sun, Y. Zhou, J. Wang, M. Li // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2008. – Vol. 91, № 8. – P. 2623–2629.
437. Gupta, T. K. Thermal Expansion of Yttrium Aluminum Garnet / T. K. Gupta, J. Valentich // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1971. – Vol. 54, № 7. – P. 355–356.
438. Vasylechko, L. Crystal structure and thermal expansion of orthorhombic perovskite – type RE aluminates [Электронный ресурс] / L. Vasylechko [et al.]. – 2003. – Режим доступа: http://hasyweb.desy.de/science/annual_reports/2003_report/part1/contrib/41/9942.
439. O'Bryan, H. M. Thermal analysis of rare earth gallates and aluminates / H.M. O'Bryan [et al.] // *Journal of Materials Research*. – 1990. – Vol. 5, № 1. – P. 183–189.

440. Miyazawa, Y. The growth of NdAlO_3 single crystals by Czochralski method / Y. Miyazawa, H. Toshima, S. Morita // *Journal of Crystal Growth*. – 1993. – Vol. 128. – P. 668–671.
441. Chaudhury, S. High-temperature X-ray diffraction and specific heat studies on GdAlO_3 , $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ / S. Chaudhury [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2007. – Vol. 180. – P. 2393–2399.
442. Wang, X. Thermal properties of a prospective thermal barrier material: $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ / X. Wang [et al.] // *Materials Research Society*. – 2014. – Vol. 29, № 22. – P. 2673–2681.
443. Aparicio, M. Yttrium Silicate Coatings for Oxidation Protection of Carbon-Silicon carbide Composites / M. Aparicio, A. Duran // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2000. – Vol. 83, № 6. – P. 1351–1355.
444. Fernandez-Carrion, A. J. Thermal Expansion of Rare-Earth Pyrosilicates / A.J. Fernandez-Carrion, M. Allix, A.I. Becerro // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2013. – P. 1–8.
445. Fukuda, K. Thermal expansion of lanthanum silicate oxyapatite ($\text{La}_{9.33+2x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x}$), lanthanum oxyorthosilicate (La_2SiO_5) and lanthanum sorosilicate ($\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) / K. Fukuda, T. Asaka, T. Uchida // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2012. – Vol. 194. – P. 157–161.
446. Заявка № 2024105372 Российская Федерация, C04B 35/58, 35/565, 35/50, 35/48, 35/626. Керамический материал на основе дисилицида молибдена и способ его получения: № 2024105372: заявл. 29.02.2024 / Вихман С.В., Мотайло Е.С., Несмелов Е.С., – 8 с.
447. Патент № 2455262 Российская Федерация, C04B 35/565 (2006.01). Растворный способ получения карбидокремниевой шихты с оксидным активатором спекания и способ получения керамики на ее основе: № 2010124772/03: заявл. 16.06.2010: опубл. 20.03.12/ Вихман С.В., Кожевников О.А., Орданьян С.С., Чупов В.Д., – 8 с.
448. Markov, M.A. Preparation of $\text{MoSi}_2\text{-SiC-ZrB}_2$ structural ceramics by free sintering / M.A. Markov, S.S. Ordan'yan, S.V. Vikhman, S.N. Perevislov, A.V. Krasikov, A.D. Bykova, M.V. Staritsyn // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2019. – V. 60, № 4. – P. 385–388.
449. Perevislov, S.N. Physical and mechanical properties of composite materials in the $\text{MoSi}_2\text{-SiC-TiB}_2$ system / S.N. Perevislov, M.A. Markov, E.S. Motailo, S.V. Vikhman, D.D. Titov // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2020. – V. 848. – 012067.
450. Структура, свойства и окислительная стойкость перспективной керамики на основе $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ / Ю. С. Погожев [и др.] // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. – 2020. – № 3. – С. 41–54.
451. Физико-механические свойства композиционной керамики в системе $\text{ZrB}_2\text{-}$

SiC–MoSi₂ / Е.С. Мотайло, Л.А. Лисянский, С.В. Вихман, Д.Д. Несмелов // Физика и химия стекла. – 2022. – Т. 48, № 3. – С. 325–333.

452. Guria, J.F. Effect of additives on the thermal conductivity of zirconium diboride based composites – A review / J.F. Guria, A. Bansal, V. Kumar // Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – V. 41, № 1. – P. 1–23.

453. Ситников, Н.Н. Самовосстанавливающиеся материалы: обзор механизмов самовосстановления и их применений / Н.Н. Ситников, И.А. Хабибуллина, В.И. Машенко // Видеонаука. – 2018. – №1(9). – С. 2–30.

454. Markov, M.A. High-temperature bending tests of reaction-sintered silicon carbide-based ceramic materials / M.A. Markov, S.V. Vikhman, A.N. Belyakov, D.A. Dyuskina, A.D. Kashtanov, S.N. Perevislov, A.G. Chekuryaev, A.D. Bykova // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2023. – V. 96, № 1. – P. 16–20.

455. Орданьян, С.С. Структура и свойства материалов системы SiC–TiB₂ / С.С. Орданьян, С.В. Вихман, Э.В. Прилуцкий // Порошковая металлургия. – 2002. – № 1/2. – С. 48–52.

456. Wool, R.P. Self-healing materials: a review / R.P. Wool // Soft Matter. – 2008. – V. 4. – P. 400–418.

457. Guerineau, V. Comparison of ZrB₂–SiC, HfB₂–SiC and HfB₂–SiC–Y₂O₃ oxidation mechanisms in air using LiF of BO_{2(g)} / V. Guerineau, G. Vilmart, N. Dorval, A. Julian-Jankowiak // Corrosion Science. – 2020. – V. 163. – 108278.

458. Liu, L. Oxide-scale evolution and dynamic oxidation mechanism of ZrB₂–SiC in high-enthalpy plasma wind tunnel / L. Liu, L. Yang, C. Zhao, X. Xiao // Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – V. 41. – № 7. – P. 3911–3921.

УТВЕРЖДАЮ
Врио ректора федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения
высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный
технологический институт
(технический университет)»



Б.В. Пекаревский

2024 г.

Акт

об использовании результатов диссертационной работы «Системы на основе тугоплавких соединений как основа новых керамических материалов для экстремальных условий эксплуатации»

СПбГТИ(ТУ) подтверждает, что использует результаты диссертационного исследования Вихмана С.В. в своей образовательной и научной деятельности, а именно:

- экспресс-методику определения износостойкости керамических материалов и покрытий в парах трения с металлами на основе комплексной обработки сигналов акустической эмиссии с введением информативного параметра - калибровочного коэффициента;
- методику высокотемпературных испытаний керамических материалов конструкционного назначения;
- массив опытных данных по результатам исследования квазибинарных и квазитройных систем на основе бескислородных соединений используется в учебном процессе при чтении курсов «Теоретические основы активированного спекания», «Наноматериалы в технологии неорганических веществ и силикатов», «Наноструктурированная керамика для машиностроения», «Химическая технология наноструктурированных материалов», «Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов».

Разработанные актуальные методики и полученные опытные данные, вошедшие в справочные и учебные пособия, являются результатом следующих работ:

– грант РФФИ № 198-73-10180 «Высокотемпературные материалы с управляемой структурой на основе эвтектических систем с участием силицидов и боридов переходных металлов и ковалентных соединений кремния» (руководитель доцент к.т.н. Д.Д. Несмелов, основной исполнитель доцент к.т.н. Вихман С.В.);

– проектная часть ГЗ-43 №10.25.25.2014/К «Создание жаропрочных жаростойких композиционных керамических материалов на основе дисилицидов переходных металлов и сложных оксидов» (руководитель доцент к.т.н. С.В. Вихман);

– при разработке специальных керамических изделий машиностроения (составная часть НИР шифр «Элемент» договор №30(160)20/23-09/2/20/6-453 «Разработка методики высокотемпературных испытаний на изгиб конструкционных керамик») (руководитель доцент к.т.н. Вихман С.В.).

Зав кафедрой химической технологии
тугоплавких неметаллических и
силикатных материалов



Пантелеев И.Б.

Начальник управления
научных исследований



Поняев А.И.

Начальник учебно-методического
управления



Денисенко С.Н.



191014, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, ул. Парадная, д. 8,
 тел./факс (812) 271-49-72, (812) 578-93-01, тел./факс (812) 710-76-60. E-mail: info@cniim.spb.ru
 ОКПО 07529945 ОГРН 1107847269045 ИНН/КПП 7842436263/784201001

УТВЕРЖДАЮ

Первый заместитель генерального
 директора – заместитель
 генерального директора по
 научной работе, кандидат
 технических наук



О.П. Шаболдо

«__» апреля 2024 г.

Санкт-Петербург

19 апреля 2024 г.

Акт 191/3-2024

об использовании результатов диссертационной работы С.В. Вихмана «Системы на основе тугоплавких соединений, как основа новых керамических материалов для экстремальных условий эксплуатации»

Мы, ниже подписавшиеся заместитель начальника отдела 191 Луцкий Д.В. и ведущий инженер Никитина И.В. составили настоящий о том, что результаты научной работы С.В. Вихмана были запатентованы (патент №246498) и нашли практическое применение при разработке им технологии синтеза заготовок в виде слитков борида кобальта из исходных химически чистых порошков бора и кобальта, определении возможности использования отечественного сырья, а также при подборе соотношения компонентов и разработке технологии получения борида кобальта заданной чистоты. Совместно с коллективом АО «ЦНИИМ» на договорной основе был разработан технологический процесс, пооперационный контроль и выпущены ТУ на производство слитков борида кобальта.

По указанной технологии С.В. Вихманом в ФГБОУ Санкт-Петербургском технологическом институте (техническом университете) согласно договору № 1768 было изготовлено 12 кг слитков, которые были использованы для отработки техпроцесса изготовления теплопоглотителя - борида кобальта сфероидизированного гранулированного (БКГС), применяемого для очистки и охлаждения горячего газового потока,

вырабатываемого газогенераторами.

Полученная технология синтеза бориды кобальта для БКГС была реализована с 2010 г. по 2024 г. в ООО «Комплекс» (г. Ижевск). В настоящее время в АО «ЦНИИМ» создается участок по производству БКГС, на котором будет использована данная технология.

Заместитель начальника
отдела 191, кандидат
технических наук
Ведущий инженер



Д.В. Луцкий
И.В.Никитина



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»



«Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов



«ПРОМЕТЕЙ»

имени И. В. Горынина

Государственный научный центр

УТВЕРЖДАЮ

Первый заместитель генерального директора
по научной работе НИЦ «Курчатовский
институт» - ЦНИИ КМ «Прометей»



А. Д. Каштанов

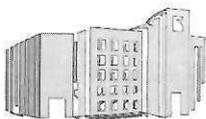
« 14 » 05 2024 г.

Акт

об использовании результатов диссертационной работы Вихмана Сергея Валерьевича «Системы на основе тугоплавких соединений как основа новых керамических материалов для экстремальных условий эксплуатации»

НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» подтверждает, что использовал результаты диссертационного исследования Вихмана С.В., для решения научно-производственных задач. В частности, при разработке методики высокотемпературных испытаний керамических материалов конструкционного назначения в рамках совместного договора №30(160)20/23-09/2/20/6-453 от 10.12.2020 г., проводимого при разработке специальных керамических изделий машиностроения.

Так же 2023 году НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» проводил сравнительные испытания на сопротивление высокотемпературному изгибу в окислительной среде материалов на основе системы SiC-MoSi_2 с добавками сложных оксидов и на основе системы $\text{SiC-MoSi}_2\text{-HfB}_2$. В качестве



НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей»

191015, Россия, Санкт-Петербург, улица Шпалерная, дом 49

Телефон (812) 274-37-96, Факс (812) 710-37-56, mail@crism.ru, www.crism-prometey.ru

ОКПО 07516250, ОГРН 1037843061376, ИНН 7815021340/ КПП 784201001

материала сравнения использовали полученные силицированием реакционно-спеченный мелкодисперсный карбид кремния и композит системы SiC-B₄C. Результаты сравнительных испытаний представлены в таблице.

Таблица - Свойства образцов представленных для сравнительных испытаний

Материал	Относительная плотность, %	Предел прочности при изгибе, МПа		Твердость по Виккерсу, ГПа	K _{IC} , МПа×м ^{1/2}
		20 °С	1200 °С		
42,5MoSi ₂ -42,5SiC-15(Y ₃ Al ₅ O ₁₂ -MgAl ₂ O ₄)	>98,5	380	390	16	3,8
20MoSi ₂ -30SiC-50HfB ₂	>99	380	230	17	4,2
РКК SiC	>99	340	180	20	3,3
РКК SiC-B ₄ C	>98,5	280	150	33	2,8

Материалы, полученные по разработанной технологии, имеют высокий уровень эксплуатационных свойств. Наилучшие результаты показали образцы, содержащие 15 % добавок иттрий-алюминиевого граната – магний алюминидная шпинель.

Полученные результаты научных исследований С.В. Вихмана могут быть использованы для решения совместных проектных задач СПбГТИ(ТУ) и НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» в области создания деталей и узлов горячего тракта газотурбинных двигателей.

Начальник сектора «Жаростойкая керамика», д.т.н.

 Марков Михаил Александрович

Начальник лаборатории «Конструкционные наноматериалы и покрытия», к.х.н.

 Красиков Алексей Владимирович

Ведущий инженер, к.т.н.

 Беляков Антон Николаевич



ВИРИАЛ®

332

VIRIAL

Общество с ограниченной ответственностью «Вириал»
ООО «Вириал»
пр. Энгельса 27, лит.Р, пом.1-Н, Санкт-Петербург, 194156, Россия
ОГРН 1037857000642, ИНН 7827000909

тел.: (812) 294 25 83
факс: (812) 702 10 24
<http://www.virial.ru>
E-mail: info@virial.ru

Утверждаю:

Генеральный директор ООО «Вириал»

В.И. Румянцев

«17» мая 2024 г.



Акт

о практическом использовании результатов диссертационной работы:
«Системы на основе тугоплавких соединений, как основа новых керамических
материалов для экстремальных условий эксплуатации»

ООО «Вириал» ознакомился с результатами диссертационного исследования Вихмана Сергея Валерьевича и будет их учитывать при решении технологических задач и в качестве научно-практического задела. В частности, данные о модифицирующих сложных оксидных добавках, вводимых для интенсификации спекания керамики из дисилицида молибдена и композитов SiC-MoSi_2 .

Высокотемпературные окалиностойкие материалы, полученные по разработанной технологии, имеют высокий уровень эксплуатационных свойств. Наилучшие результаты показали образцы, содержащие 15 % добавок алюмината лантана и иттрий-алюминиевого граната, позволившие понизить температуру спекания двухфазной керамики SiC-MoSi_2 эквиобъемного состава на 100–150 °С, при значительном улучшении ее окалиностойкости (толщина окисленного слоя не более 80 мкм, изменение массы после 50 часов окисления при температуре 1400 °С не более 1,4%). Керамика обладает следующими физико-механическими и структурными параметрами:

- относительная плотность – не менее 98 %;
- предел прочности при поперечном изгибе при нормальной температуре не менее 380 МПа (среднее значение – 420 МПа), при температуре 1200 °С не менее 180 МПа;





ВИРИАЛ®

333

VIRIAL

Общество с ограниченной ответственностью «Вириал»
ООО «Вириал»
пр. Энгельса 27, лит.Р, пом.1-Н, Санкт-Петербург, 194156, Россия
ОГРН 1037857000642, ИНН 7827000909

тел.: (812) 294 25 83
факс: (812) 702 10 24
<http://www.virial.ru>
E-mail: info@virial.ru

-твердость по Виккерсу – 21 ГПа;

-размер зерен дисилицидной и карбидкремниевой составляющих – 2,5–4,2 мкм, алюминатных включений – 0,8–1,5 мкм;

-критический коэффициент интенсивности напряжений – K_{Ic} 3,8 МПа \times м^{1/2}
(определен методом вдавливания пирамиды Виккерса);

-теплопроводность – 60–90 Вт/(м \times К)

Технология получения указанной керамики апробирована на промышленном оборудовании ООО «Вириал» и позволит увеличить ассортимент, выпускаемых изделий.

Главный технолог ООО «Вириал»

А.И. Овсиенко





191014, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, ул. Парадная, д. 8,
 тел./факс (812) 271-49-72, (812) 578-93-01, тел./факс (812) 710-76-60, E-mail: info@cnim.spb.ru
 ОКПО 07529945 ОГРН 1107847269045 ИНН КПП 7842436263 784201001

«УТВЕРЖДАЮ»

Руководитель комплекса «Р» -
 главный конструктор по
 направлению «Р»,

Д.Т.Н.



М.А. Суслов

2024 г.

АКТ

испытаний боридных керамических материалов для экстремальных
 условий эксплуатации

АО «ЦНИИМ им. Д.И. Менделеева» совместно с ФГБОУ ВО СПбГТИ(ТУ) в инициативном порядке проведены исследования комплекса свойств и структурных характеристик боридной керамики различного состава, в том числе защитных характеристик керамических материалов (линейные коэффициенты ослабления гамма-излучения, сечение захвата нейтронов) для заданных кратностей ослабления радиационного излучения, с разным типом химической связи и строением.

Были разработаны составы, подготовлены и испытаны образцы керамик на основе Mo_2B_5 , W_2B_5 , композиты эвтектического состава $W_2B_5-B_4C$, $W_2B_5-ZrB_2$, изготовленные по керамической технологии свободным спеканием. На изготовленных образцах проведена экспериментальная оценка их физико-механических характеристик, стойкости материалов к потоку гамма-излучения и на

основе полученных данных проведен расчет толщины защитных слоев с учетом кратности ослабления излучения.

Установлено, что разработанные в ходе выполнения данной работы материалы на основе композита диборид циркония + пентаборид дивольфрама ($ZrB_2 - W_2B_5$), а так же на основе пентаборида дивольфрама (W_2B_5), обладают такими преимуществами, как температуростойкость (температура эксплуатации до $1800^\circ C$), повышенными значениями механической прочности ($\sigma_{изг} = 400 - 500$ МПа, $E_{упр} = 350 - 390$ ГПа), относительной плотностью 0,85-0,95 от теоретической и проявили себя как наиболее эффективные (среди прочих испытанных керамических материалов) с точки зрения поглощающей способности гамма-нейтронного излучения (фактические линейные коэффициенты ослабления гамма-излучения $K_L, \text{см}^{-1}$ от 0,375 для композита $ZrB_2 + W_2B_5$ до 0,438 для W_2B_5).

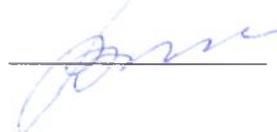
Разработанные приемы получения радиационно-стойких элементов барьерной защиты из композиционных материалов в системе пентаборид дивольфрама - борид циркония, отработанные в рамках выполнения диссертационного исследования Вихмана С.В., и уровень достигнутых свойства полученных материалов, могут являться технологической основой, как для последующего проектирования керамических конструкций, обеспечивающих заданный уровень защиты от гамма-нейтронного излучения, так и для организации серийного выпуска различных партий защитных элементов заданной толщины и геометрических размеров.

Полученные результаты испытаний и научных исследований С.В. Вихмана, могут быть использованы в совместных разработках АО «ЦНИИМ им. Д.И. Менделеева» и СПбГТИ(ТУ) в области создания высокотемпературных радиационно-стойких материалов.

Начальник отдела № 114


Д.А. Трубин

Ст. научный сотрудник, к.т.н.


В.Д. Чупов