

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Санкт-Петербург – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Научный консультант: **Орданьян Сукяс Семенович**, доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Баньковская Инна Борисовна**, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, ведущий научный сотрудник
Герашенков Дмитрий Анатольевич, доктор технических наук, федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», начальник лаборатории
Чернявский Андрей Stanisлавович, доктор технических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «**Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева**»

Защита состоится 9 октября 2024 года в 15.30 часов на заседании диссертационного совета 24.2.383.02 созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по адресу: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Белоколонный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), <https://technolog.edu.ru/filecat/492>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет, e-mail: dissowet@technolog.edu.ru

Автореферат разослан июня 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Воронков Михаил Евгеньевич

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 окислостойкости, 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 РФФИ № 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 зернами, 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 $1800\text{ }^\circ\text{C}$. 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 $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}-\text{LaB}_6$, $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}-\text{GdB}_6$, $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}-\text{W}_2\text{B}_5$, $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}-\text{CrB}_2$, $\text{SiC}-\text{MoSi}_2-\text{ZrB}_2$, $\text{SiC}-\text{MoSi}_2-\text{HfB}_2$, $\text{SiC}-\text{LaB}_6-\text{W}_2\text{B}_5$, $\text{SiC}-\text{W}_2\text{B}_5-\text{ZrB}_2$, $\text{SiC}-\text{W}_2\text{B}_5-\text{HfB}_2$, 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 при 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 окислостойкость полученных материалов.

5. Отработать технологические режимы получения высокотемпературных керамик конструкционного назначения на основе тройных систем $\text{SiC}-\text{MoSi}_2-\text{TiB}_2$, $\text{SiC}-\text{MoSi}_2-\text{ZrB}_2$, $\text{SiC}-\text{MoSi}_2-\text{HfB}_2$ 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, окислостойкость 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 $\text{SiC}-\text{Me}_x\text{B}_y$, $\text{SiC}-\text{MeSi}_2$, $\text{MeB}_2-\text{MeSi}_2$, $\text{MeC}-\text{MeSi}_2$, $\text{W}_2\text{B}_5-\text{LaB}_6$, $\text{W}_2\text{B}_5-\text{Me}^{\text{IV-V}}\text{C}$.

2. Впервые определены минимальные температуры плавления и координаты тройных эвтектик для 9 квазитройных систем $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}-\text{LaB}_6$, $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}-\text{GdB}_6$, $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}-\text{W}_2\text{B}_5$, $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}-\text{CrB}_2$, $\text{SiC}-\text{MoSi}_2-\text{ZrB}_2$, $\text{SiC}-\text{MoSi}_2-\text{HfB}_2$, $\text{SiC}-\text{LaB}_6-\text{W}_2\text{B}_5$, $\text{SiC}-\text{W}_2\text{B}_5-\text{ZrB}_2$, $\text{SiC}-\text{W}_2\text{B}_5-\text{HfB}_2$, 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

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 $T_{пл} > T_{эвт}$, 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 $\text{SiC}-\text{MoSi}_2$, 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 окислостойкостью, 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. Продemonстрированный 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, окислостойкости 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 окислостойкостью 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, Mo или W).

Разработанные 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 в программном комплексе *HSC Chemistry* 5.1. 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 зёрен в спеченных материалах применялись методы оптической, растровой электронной (РЭМ) микроскопии с применением пакета 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 $\text{SiC}-\text{HfB}_2$, $\text{SiC}-\text{W}_2\text{B}_5$, $\text{SiC}-\text{LnB}_6$, $\text{W}_2\text{B}_5-\text{LaB}_6$, $\text{SiC}-\text{Me}^{\text{IV-VI}}\text{Si}_2$, $\text{Me}^d\text{B}_2-\text{Mo(W)Si}_2$, $\text{MeC}-\text{WSi}_2$, $\text{W}_2\text{B}_5-\text{Me}^{\text{IV-V}}\text{C}$, экспериментально определенные температуры эвтектик и концентрации компонентов в них.

2. Экспериментальные результаты определения температур и координат тройных эвтектик для квазитройных систем $\text{SiC-B}_4\text{C-LaB}_6$, $\text{SiC-B}_4\text{C-GdB}_6$, $\text{SiC-B}_4\text{C-W}_2\text{B}_5$, $\text{SiC-B}_4\text{C-CrB}_2$, $\text{SiC-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$, $\text{SiC-MoSi}_2\text{-HfB}_2$, $\text{SiC-LaB}_6\text{-W}_2\text{B}_5$, $\text{SiC-W}_2\text{B}_5\text{-ZrB}_2$, $\text{SiC-W}_2\text{B}_5\text{-HfB}_2$, 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, 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 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. 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, 2 патентов и заявки РФ на изобретения, более 20 тезисов докладов международных и всероссийских конференций.

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

Основное содержание работы

Во введении обоснованы актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен обзор научно-технической литературы, содержащей сведения о строении известных двойных и квазитройных систем на основе карбида кремния, карбида бора и диборидов, описана квазибинарность разрезов в тройных системах Me^d-C-Si , Me^d-B-Si . Отмечен перспективный способ улучшения эксплуатационных характеристик материалов на основе боридов за счет добавления SiC , MeC и $MeSi_2$, что позволит улучшить стойкость керамики на основе $HfB_2(ZrB_2)$ к окислению при высоких температурах.

Применение смешанных силицидов и твердых растворов на их основе улучшает окислостойкие характеристики и абляционную стойкость как объемных керамик, так и покрытий на их основе. Другим способом защиты материала от окисления может быть введение в состав материала модификаторов, который регулируют смачивающие и реологические характеристики образующегося поверхностного слоя оксидов.

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.

Расширение области применения деталей и высокотемпературных устройств на базе MeB_2 может быть реализовано с использованием подхода микроструктурного проектирования, которое в свою очередь обеспечивает развитие, перспективы и будущее практическое применение УВТК с высокой организацией микроструктуры.

Во второй главе приведено описание оборудования и материалов, используемых в научном исследовании. Описаны методики анализа структурных и функциональных характеристик, свойств изготовленных образцов.

В третьей главе диссертационной работы приведены результаты исследований 30 квазибинарных систем на основе тугоплавких ковалентных соединений: $SiC-Me_xB_y$, $SiC-MeC$, $SiC-MeSi_2$, MeB_2-MeSi_2 , $MeC-MeSi_2$, $B_4C-Me_xB_y$ как граничные для соответствующих тройных систем. Графически указанные разрезы удобно представить в виде сечений тетраэдра, в вершинах которого расположены отдельные элементы: $Me-C-B-Si$ (рисунок 1).

Изучение политермических разрезов карбид кремния (карбид бора) – борид (силицид), дисилициды $Mo(W)$ – дибориды (карбиды) d -металлов проводилось по единой схеме, которую здесь проиллюстрируем на примере системы $SiC-W_2B_5$. Пентаборид дивольфрама (как и пентаборид димолибдена) относится к материалам с гексагональной кристаллической решеткой и является фактическим аналогом фазы W_2B_4 или WB_2 .

В исследовании использовался порошок карбида кремния и W_2B_5 , квалификации не ниже «чистые», размер частиц 3–8 мкм.

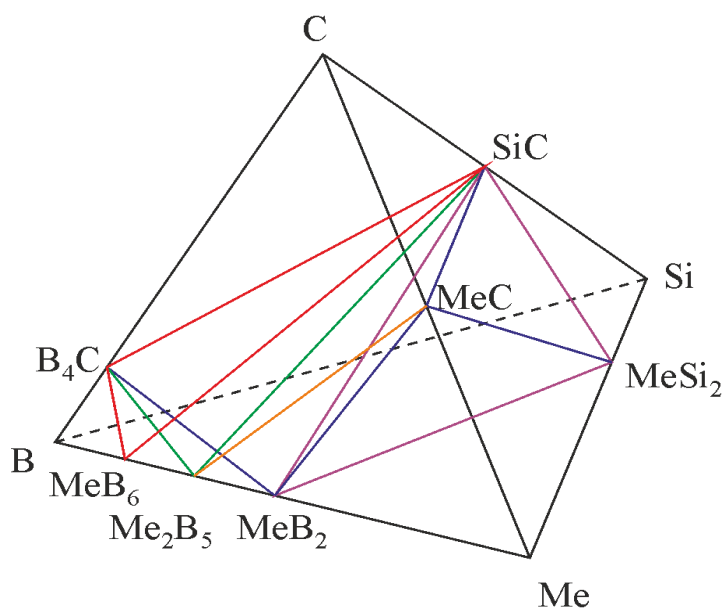
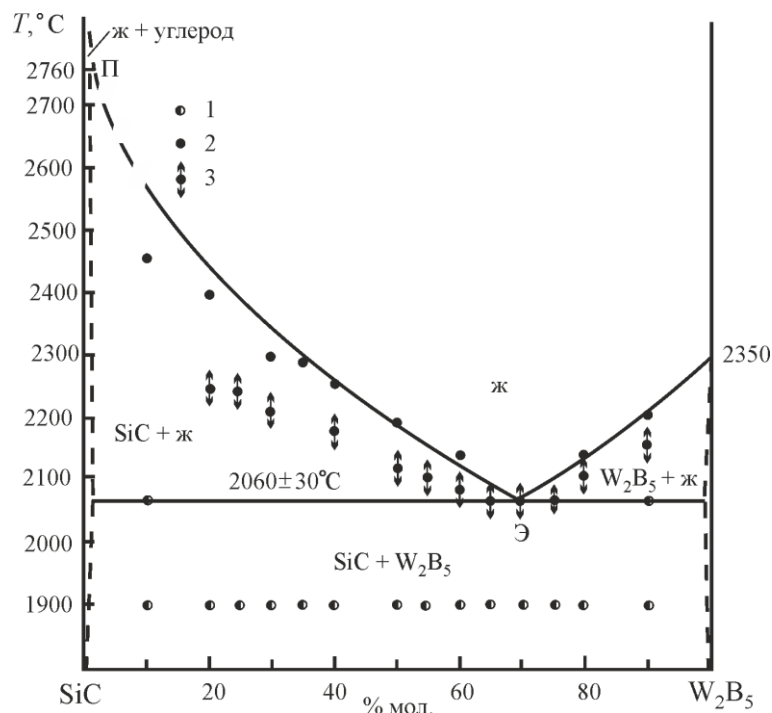


Рисунок 1 – Квазибинарные разрезы в системе Me–C–B–Si

Рентгенографически обе фазы идентифицированы как гексагональные (α -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 различным содержанием W_2B_5 из которых прессовали призматические образцы $3 \times 3 \times 30$ мм и спекали в среде высокочистого аргона при 1900°C . В центре (по длине) спеченных образцов с помощью электроэрозии были получены

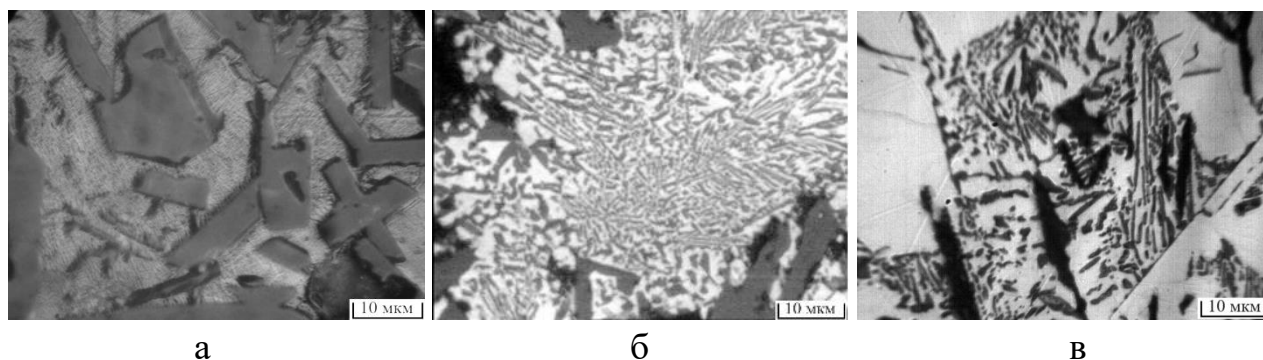
отверстия $\varnothing = 0,5$ и $l = 1,5$ мм для измерения в них температуры оптическим микропирометром ЛМП-014 в приближении модели излучения абсолютно черного тела (метод Пирани-Альтертума). Термообработку, включая плавление, проводили на специальной установке в среде аргона при избыточном давлении $0,2$ МПа, осуществляя нагрев прямым пропусканием тока через электропроводный образец или косвенным нагревом 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 2) следует отметить наличие минимума у состава с 70% мол. W_2B_5 и практическое равенство температуры «разрыва» и каплеобразования (2060°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 3).

Рентгеноструктурный анализ сплавов 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 (микротвердость SiC = $31,7$ ГПа, W_2B_5 = $24,6$ ГПа).



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

Рисунок 2 – Строение политермического разреза системы SiC–W₂B₅



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

Рисунок 3 – Микроструктура сплавов системы SiC–W₂B₅

Зафиксировано снижение твердости эвтектики в сравнении с ее аддитивной величиной. Микротвердость эвтектики составляет $24 \pm 0,5$ ГПа, тогда как состав, содержащий 70 мол. % SiC и 30 мол. % W₂B₅ должен характеризоваться твердостью 25,5 ГПа.

Таким образом, политермический разрез SiC–W₂B₅ четверной системы В–С–Si–W описывается эвтектической диаграммой состояния с $T_{\text{эвт}} = 2060 \pm 30$ °C и составом 30 % мол. SiC 70 % мол. W₂B₅ с практически пренебрежимой взаимной растворимостью этих фаз.

Аналогичным образом изучали 29 квазибинарных разрезов. Проведенные исследования взаимодействия компонентов при повышенных температурах в 30 двойных системах (таблица 1), позволили установить, что указанные

квазибинарные политермические разрезы SiC-LnB_6 , $\text{SiC-W}_2\text{B}_5$, SiC-MeSi_2 , $\text{MoSi}_2\text{-MeB}_2$, $\text{WSi}_2\text{-MeB}_2$, $\text{MeSi}_2\text{-MeC}$, $\text{B}_4\text{C-LnB}_6$, $\text{LaB}_6\text{-W}_2\text{B}_5$ описываются эвтектическими диаграммами состояния без существенного растворения компонентов друг в друге.

Таблица 1 – Экспериментально установленные параметры эвтектик изученных двойных систем

Система	Координаты эвтектики, мол. %	$T_{\text{эвт}}, ^\circ\text{C}$	$H_{\mu}/H_{\text{адл}}, ^\circ\text{ГПа}$
SiC-HfB_2	75 SiC – 25 HfB ₂	2360	24,5/30,5
$\text{SiC-W}_2\text{B}_5$	70 SiC – 30 W ₂ B ₅	2060	24,0/25,5
SiC-LaB_6	74 SiC – 26 LaB ₆	2110	23,2/28,6
SiC-YB_6	79 SiC – 21 YB ₆	2200	25,8/31,7
SiC-CeB_6	55 SiC – 45 CeB ₆	2020	–
SiC-GdB_6	60 SiC – 40 GdB ₆	2040	–
SiC-VSi_2	6 SiC – 94 VSi ₂	1680	9,4/10,4
SiC-NbSi_2	15 SiC – 85 NbSi ₂	1880	11,0/12,3
SiC-TaSi_2	25 SiC – 75 TaSi ₂	2000	12,6/14,1
SiC-MoSi_2	20 SiC – 80 MoSi ₂	1910	14,4/16,2
SiC-WSi_2	27 SiC – 73 WSi ₂	2110	16,5/18,4
$\text{LaB}_6\text{-W}_2\text{B}_5$	30 LaB ₆ – 70 W ₂ B ₅	2220	22,5/24,3
$\text{WSi}_2\text{-ZrB}_2$	95 WSi ₂ – 5 ZrB ₂	2140	12,7/13,5
$\text{WSi}_2\text{-HfB}_2$	97 WSi ₂ – 3 HfB ₂	2150	12,8/13,7
$\text{WSi}_2\text{-VB}_2$	65 WSi ₂ – 35 VB ₂	1940	15,7/17,5
$\text{WSi}_2\text{-NbB}_2$	80 WSi ₂ – 20 NbB ₂	1980	13,7/15,1
$\text{WSi}_2\text{-TaB}_2$	85 WSi ₂ – 15 TaB ₂	2020	13,3/14,7
$\text{MoSi}_2\text{-TiB}_2$	85 MoSi ₂ – 15 TiB ₂	1880	13,8/15,0
$\text{MoSi}_2\text{-ZrB}_2$	90 MoSi ₂ – 10 ZrB ₂	1900	13,7/14,6
$\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2$	93 MoSi ₂ – 7 HfB ₂	1940	13,6/15,6
$\text{MoSi}_2\text{-NbB}_2$	80 MoSi ₂ – 20 NbB ₂	1870	13,7/15,6
$\text{MoSi}_2\text{-TaB}_2$	86 MoSi ₂ – 14 TaB ₂	1910	13,6/15,5
$\text{WSi}_2\text{-TiC}$	92 WSi ₂ – 8 TiC	2080	13,2/14,0
$\text{WSi}_2\text{-ZrC}$	95 WSi ₂ – 5 ZrC	2130	13,2/13,95
$\text{WSi}_2\text{-HfC}$	97 WSi ₂ – 3 HfC	2140	13,4/13,7
$\text{W}_2\text{B}_5\text{-TiC}$	70 W ₂ B ₅ – 30 TiC	2210	24,7/26,7
$\text{W}_2\text{B}_5\text{-ZrC}$	80 W ₂ B ₅ – 20 ZrC	2240	23,2/26,2
$\text{W}_2\text{B}_5\text{-HfC}$	90 W ₂ B ₅ – 10 HfC	2270	24,7/26,7
$\text{W}_2\text{B}_5\text{-VC}$	50 W ₂ B ₅ – 50 VC	2150	23,9/26,0
$\text{W}_2\text{B}_5\text{-TaC}$	95 W ₂ B ₅ – 5 TaC	2290	23,8/24,5

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 также позволяют провести модельные расчеты поверхностей ликвидуса и установить

минимумы температур появления жидкой фазы в тройных системах, для которых исследованные квазибинарные системы являются граничными. Полученная информация об эвтектическом характере взаимодействия в системах $\text{MoSi}_2\text{--Me}^d\text{B}_2$ позволяет утверждать эвтектический характер строения квазитройных систем $\text{MoSi}_2\text{--Me}^d\text{B}_2\text{--SiC}$; 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.

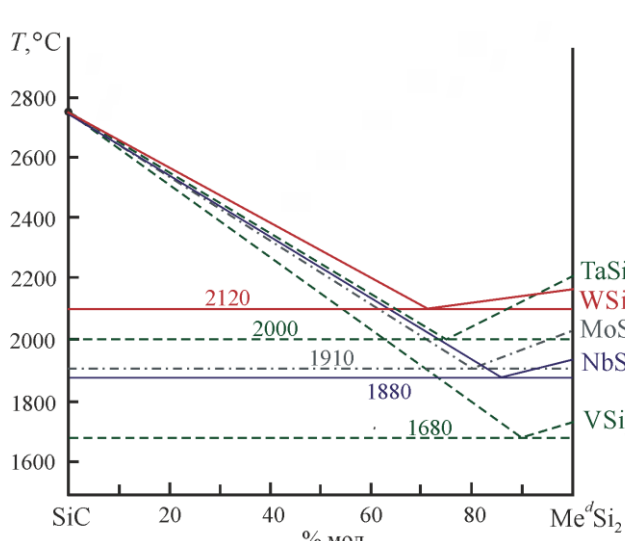
Снижение микротвердости закристаллизованных эвтектик в сравнении с аддитивными величинами, связано с формированием развитой сети межфазных границ при кристаллизации, по которым преимущественно осуществляется пластическая деформация при индентировании.

Полученные результаты можно представить в виде графических схем (рисунок 4) и выявить взаимосвязь между температурами плавления компонентов и концентрацией компонентов в эвтектике (рисунок 5).

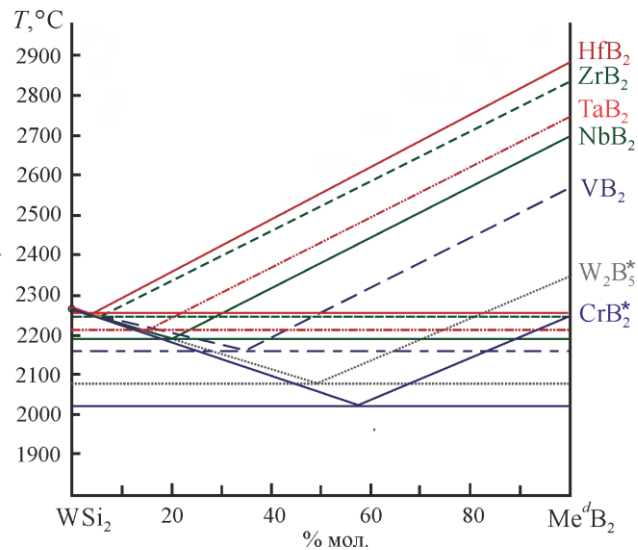
Существенное различие в $T_{\text{пл}}$ компонентов, особенно в системах $\text{WSi}_2\text{--Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$, приводит к такому строению ряда изученных эвтектических систем, в которых эвтектика «вырождается» в связи с минимизацией содержания $\text{Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ в эвтектике и приближением $T_{\text{эвт}}$ к $T_{\text{пл}}$ WSi_2 (рисунок 4 б).

Для технологии спечённых композиционных материалов важным является тот факт, что они относятся к эвтектическим системам, это позволяет осуществить процесс спекания в присутствии жидкой фазы, т.е. при $T_{\text{сп}} > T_{\text{эвт}}$, что для рассматриваемых систем может быть реализовано в современных печных устройствах. В эвтектических композициях активация процессов диффузионного массопереноса имеет место и при $T_{\text{сп}} < T_{\text{эвт}}$ 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.

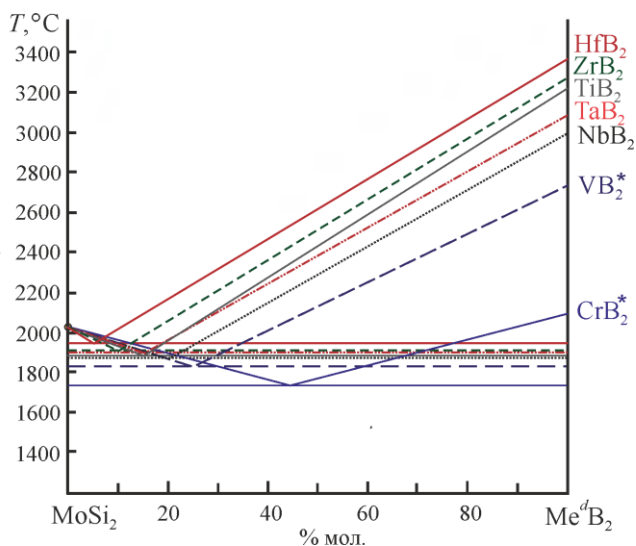
Применительно к перспективам создания жаростойких керамик на основе дисилицидов MoSi_2 , с учётом данных настоящего исследования, следует выделить такие многокомпонентные системы (помимо указанных выше), как четверные $\text{Mo(W)Si}_2\text{--SiC--Me}^d\text{B}_2\text{--Me}^{\text{IV-V}}\text{C}$.



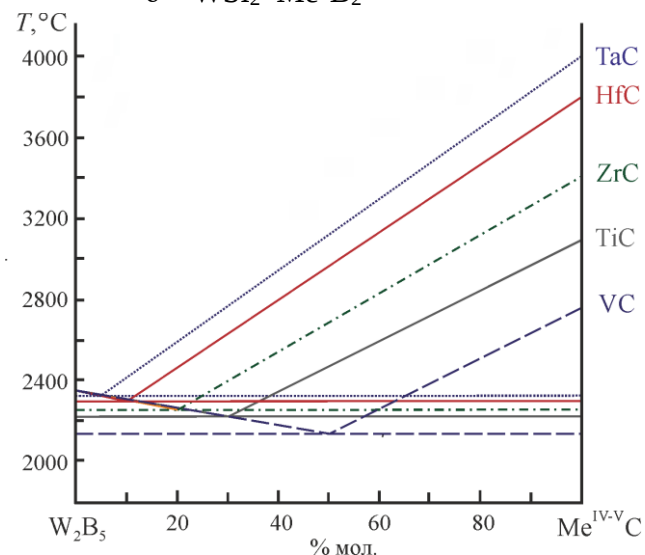
а – SiC–Me^dSi₂



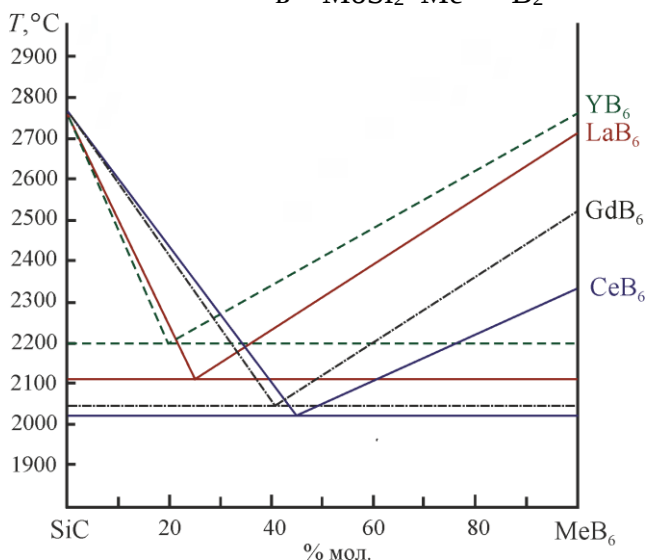
б – WSi₂–Me^dB₂



в – MoSi₂–Me^{IV-V}B₂



г – W₂B₅–Me^{IV,V}C



д – SiC–MeB₆

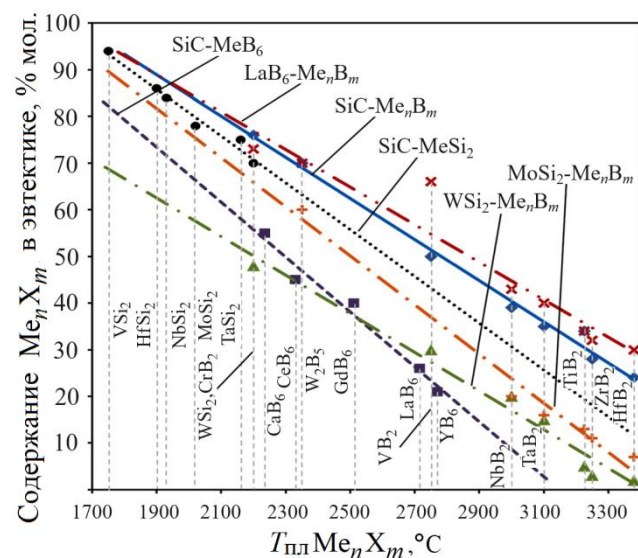


Рисунок 5 – Зависимость состава эвтектики SiC–Me_nX_m температуры плавления Me_nX_m (X = Si, B)

Рисунок 4 – Схемы диаграмм состояния исследованных двойных систем,
* – расчетные данные

Таблица 2 – Состав и основные свойства опытных образцов системы SiC–B₄C–W₂B₅

№ состава	Содержание компонентов, мол. %			$T_{пл}, ^\circ\text{C}$
	SiC	B ₄ C	W ₂ B ₅	
1 (E_p)	21,0	22,6	56,4	2030±20
2	12,0	29,0	59,0	2120±20
3	25,0	10,0	65,0	2160±30
4	26,0	31,0	43,0	2180±30
5	33,0	33,0	34,0	2220±30
6	60,0	20,0	20,0	2350±30
7	20,0	60,0	20,0	2230±30
8	80,0	10,0	10,0	2460±30
9	10,0	80,0	10,0	2260±30
10	10,0	10,0	80,0	2200±20
11	20,0	14,0	66,0	2080±20
12	35,0	45,0	20,0	2150±20
13	40,0	20,0	40,0	2190±30
14	9,0	40,0	51,0	2200±30
15	20,0	66,0	14,0	2280±20

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.

Металлографические исследования образцов проводили в отраженном потоке электронов и в фазовом контрасте на электронном микроскопе *TESCAN VEGA 3 SBH*. Анализ структуры (рисунок 7) показывает, что в материалах фиксируются крупные кристаллы первично кристаллизующихся фаз, эвтектические колонии (двойные и тройные). Черные области – B₄C и поры, сероватые – SiC, белые – W₂B₅. 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.

Учитывая реологическую сложность гомогенного формирования капли расплава и погрешность оценки ее температуры, следует считать полученные данные адекватными расчетным оценкам температуры поверхности ликвидуса в объеме тройной системы.

Важно отметить, что расчетная температура эвтектики 1927 °C отличается от минимальной экспериментально определенной 2030±20 °C. Уровень температур 2000–2050 °C определяет температуры спекания перспективных керамик в

рассматриваемой системе и верхний температурный предел их эксплуатации. Также следует отметить, что координаты эвтектики сдвинуты в область с содержанием компонентов (мол. %) $W_2B_5 \leq 64$, 15–18 SiC и 18–21 B_4C , лежащую между двойной эвтектикой $B_4C-W_2B_5$ и собственно W_2B_5 . Это связано, с одной стороны, со сложным реологическим поведением расплава, содержащего компоненты с очень большим различием по плотности, с другой стороны, сказывается влияние примесей углерода в карбиде бора и испарением карбида кремния, что, в конечном итоге, приводит к сдвигу состава расплава от рассчитанного.

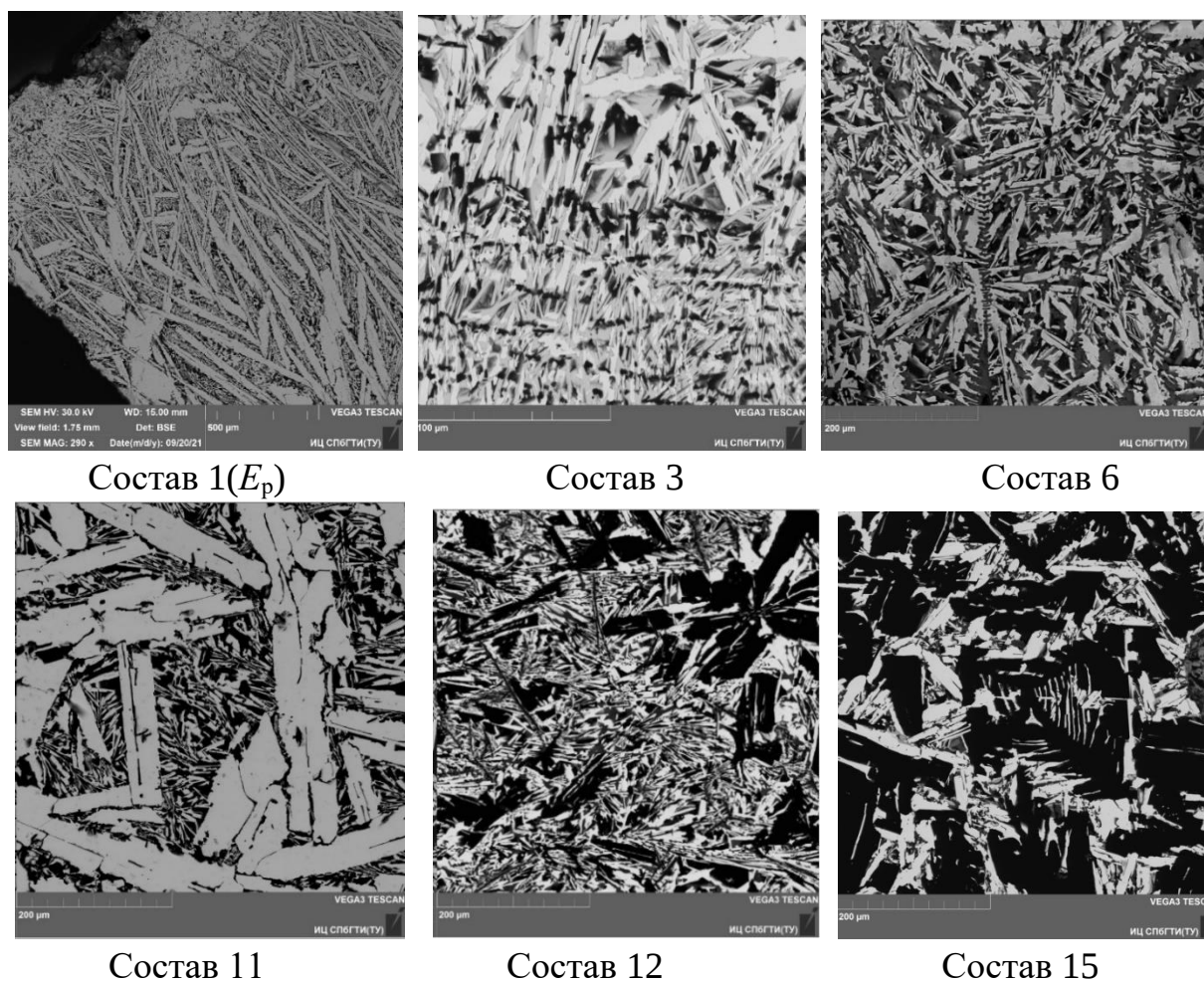


Рисунок 7 – Микроструктуры образцов системы SiC– B_4C – W_2B_5 (таблица 2)

Результаты исследования 9 квазитройных систем представлены в таблице 3.

Экспресс-оценкой взаимодействия компонентов при плавлении установлено, что квазитройные системы SiC– B_4C – LaB_6 , SiC– B_4C – Gd_2B_6 , SiC– B_4C – W_2B_5 , SiC– B_4C – CrB_2 , SiC– $MoSi_2$ – ZrB_2 , SiC– $MoSi_2$ – HfB_2 , SiC– LaB_6 – W_2B_5 описываются эвтектическими диаграммами состояния без существенного взаимного растворения компонентов.

Таблица 3 Экспериментально установленные параметры эвтектик изученных тройных систем

Система	Содержание компонентов в эвтектике, мол. %	$T_{эвт}, ^\circ\text{C}$	
		расчетная	экспериментальная
SiC–B ₄ C–LaB ₆	55 SiC – 34 B ₄ C – 11 LaB ₆	1920	2000
SiC– B ₄ C–GdB ₆	36 SiC – 36 B ₄ C – 28 GdB ₆	1863	1930
SiC– B ₄ C–CrB ₂	16 SiC – 12 B ₄ C – 72 CrB ₂	1949	1960
SiC–B ₄ C–W ₂ B ₅	16,5 SiC – 19,5 B ₄ C – 64 W ₂ B ₅	1927	2030
SiC–MoSi ₂ –ZrB ₂	17,5 SiC – 75 MoSi ₂ – 7,5 ZrB ₂	1780	1920
SiC–MoSi ₂ –HfB ₂	17 SiC – 79 MoSi ₂ – 4 HfB ₂	1810	1930
SiC–W ₂ B ₅ –ZrB ₂	28 SiC – 65 W ₂ B ₅ – 7 ZrB ₂	1883	2180
SiC–W ₂ B ₅ –HfB ₂	20 SiC – 68 W ₂ B ₅ – 12 HfB ₂	1935	2280
SiC–W ₂ B ₅ –LaB ₆	42 SiC – 46 W ₂ B ₅ – 12 LaB ₆	1885	1900

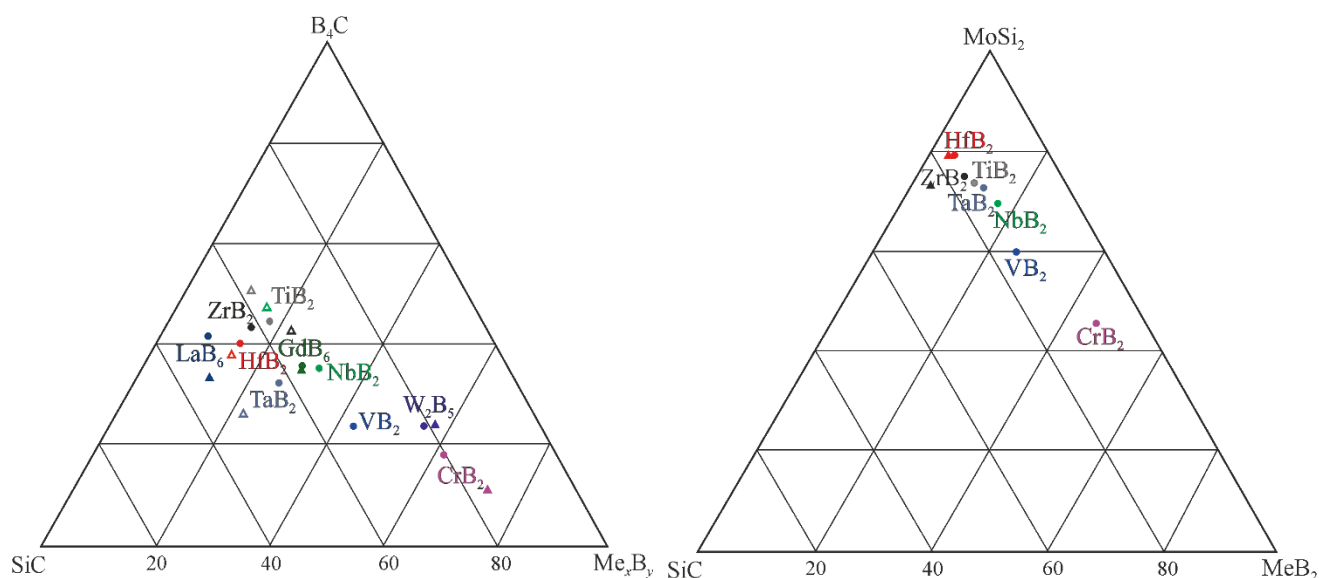
В системах SiC–W₂B₅–ZrB₂, SiC–W₂B₅–HfB₂, которые также можно отнести к квазитройным эвтектическим, потенциально возможно образование ограниченных твердых растворов между соответствующим диборидом и пентаборидом дивольфрама (например в процессе длительной службы при температурах более 1500 °C), однако, 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.

Рентгенофазовый анализ композитов систем SiC–W₂B₅–Zr(Hf)B₂, 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, не установлено, положение характеристических пиков отдельных фаз совпадают с эталонными, отклонение параметров a и c в пределах 0,003–0,005 нм по обеим осям гексагональной ячейки как для образцов полученных спеканием, так и для образцов полученных горячим прессованием. Расхождение с литературными данными – отсутствие образования твердых растворов между боридами, можно объяснить малым временем высокотемпературной экспозиции изучаемых материалов.

Стоит отметить, что рентгенографически установлено разложение SiC для образцов составов, температура плавления которых находится в интервале 2300–2600 °C, в плавленных образцах с помощью микроскопа обнаружены следы графита. Таким образом, выше 2200 °C данные системы из-за разложения карбида кремния перестают быть квазитройными. Этот факт ограничивает применение материалов на основе изученных тройных систем с высоким содержанием SiC в области сверхвысоких температур (более 2300 °C).

Полученные данные позволили провести сравнение модельного расчета координат и температур эвтектик тройных систем SiC–B₄C–Me_xB_y, SiC–W₂B₅–

Me_xB_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 4 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 рисунке 8 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 данным¹.



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

Рисунок 8 – Схема расположения расчетных и определенных опытным путем эвтектик в системах $\text{SiC-B}_4\text{C-Me}_x\text{B}_y$ и $\text{SiC-MoSi}_2\text{-Me}^d\text{B}_2$

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.

¹ $\text{SiC-B}_4\text{C-Zr(Hf)B}_2$: Chen W.-T., White R.M., Goto T., Dickey E.C./J. Am. Ceram. Soc.–2016.–V.99, I. 6; $\text{SiC-B}_4\text{C-NbB}_2$: M. Upatov, J. Vleugels, Y. Koval, V. Bolbut, I. Bogomol / J. Eur. Ceram. Soc.–2021.–V. 41.; $\text{SiC-B}_4\text{C-TaB}_2$: M.I. Upatov, M.Yu. Yefimenko, D. Vleguels, Yu.I. Bogomol / J. Superhard Mater.– 2022.–V.44, №.1; $\text{SiC-B}_4\text{C-TiB}_2$: С.С. Орданьян, Д.Д. Несмелов, Д.П. Данилович, Ю.П. Удалов / Изв. вузов. ПМиПФ. – 2016.

Таблица 4 – Температура плавления тройных эвтектик, $T_{\text{эвт}}$ °C, в системах SiC–Mo(W)Si₂–Me^dB₂

Системы \ Me ^d B ₂	CrB ₂	VB ₂	NbB ₂	TaB ₂	TiB ₂	ZrB ₂	HfB ₂
SiC–MoSi ₂ –Me ^d B ₂	1620	1700	1736	1760	1740	1780	1810
SiC–WSi ₂ –Me ^d B ₂	1665	1730	1853	1830	1910	1950	1970

В пятой главе настоящего диссертационного исследования был осуществлен подбор оксидных добавок-модификаторов к керамике на основе дисилицида молибдена и композиционных материалов в системе карбид кремния–дисилицид молибдена. Алюминаты редкоземельных элементов и алюминат магния при нагревании характеризуются эвтектическим типом контактного взаимодействия, и в температурном интервале 1700–1940 °C образуют жидкую фазу, что позволяет при соответствующих режимах спекания получать высокоплотную керамику на основе тугоплавких силицидов и карбида кремния без применения дополнительных способов уплотнения. 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.

Проведено моделирование поверхности ликвидуса для систем Y₂O₃–La₂O₃–Al₂O₃, Y₂O₃–Gd₂O₃–Al₂O₃, Y₂O₃–Nd₂O₃–Al₂O₃, Nd₂O₃–Gd₂O₃–Al₂O₃, Y₂O₃–SiO₂–AlO₃, Gd₂O₃–SiO₂–Al₂O₃, Nd₂O₃–SiO₂–Al₂O₃. В граничных двойных системах присутствуют соединения гранатового и шпинельного структурных типов с высокой температурой плавления (1880–2200 °C). В системах с участием оксидов РЗЭ MgO–Al₂O₃–Ln₂O₃ (Ln = La, Nd, Gd) часть разрезов являются квазибинарными и относятся к эвтектическому типу. При высоком содержании оксидов РЗЭ методами РФА, ДТА и РЭМ установлено формирование сложных оксидов гранатовой и перовскитовой структуры (температуры плавления 1850–1930 °C), характеризующихся низкими значениями упругости паров в вакууме. Этот факт приводит к меньшим потерям за счёт испарения в процессе спекания композита SiC–MeSi₂–сложный оксид и позволит получать высокоплотную керамику, а также увеличит стойкость материала в процессе эксплуатации при высоких температурах по сравнению с материалами типа SiC–MeSi₂–оксид.

На основе термодинамического расчёта с использованием программного комплекса *HSC Chemistry 5.1* проведена оценка термодинамической совместимости компонентов систем SiC–Al₂O₃–Y₂O₃(Ln₂O₃) и MoSi₂–Al₂O₃–Y₂O₃(Ln₂O₃) в нейтральной среде. Сравнение температурных зависимостей концентрации компонентов в системах на основе MoSi₂ и SiC (без учёта кинетических факторов) показывает, что MoSi₂ менее стоек к взаимодействию с

исследуемыми оксидами. При температурах выше 1000 °С 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_3 , SiO, NdO. В ряду $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ усиливается взаимодействие с SiC и MoSi_2 , особенно при температурах выше 1300 °С.

На основе расчета температур эвтектик двойных оксидных систем редкоземельных элементов, для синтеза добавок были выбраны системы $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и приготовлены 18 смесей различного состава. Методами РФА, ДТА, РЭМ установлено, что удастся получить сосуществующие друг с другом $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ с NdAlO_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ с LaAlO_3 , YAlO_3 с NdAlO_3 , GdAlO_3 с NdAlO_3 и LaAlO_3 , GdAlO_3 с $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Для ряда составов зафиксировано образование твердых растворов оксидов неодима и лантана в оксиде иттрия.

Эксперименты показали, что оксидные добавки заданного состава можно как предварительно синтезировать при 1700–1800 °С и вводить в шихту в виде соединений или эвтектик, так и вводить в смеси простые оксиды, из которых в процессе термической обработки *in situ* образуются алюминаты планируемого состава. Синтез и взаимодействие добавок с матрицей MoSi_2 и $\text{MoSi}_2 - \text{SiC}$ изучали на образцах трёх серий: смеси с добавкой одного сложного оксида – алюмината (состав образцов указан в таблице 5); смеси с добавкой двойных оксидных эвтектик (таблица 6); образцы, полученные осаждением на поверхности MoSi_2 и SiC водным раствором аммиака гидроксидов магния, алюминия и РЗЭ из растворов нитратов соответствующих металлов, в соотношениях, необходимых для синтеза как моноалюминатов, так и двойных оксидных эвтектик (таблица 7).

Определение оптимального количества оксидной связки, условий измельчения, спекания, проводили на системах $\text{MoSi}_2 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $\text{MoSi}_2 - \text{SiC} - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Экспериментально установлено, что оптимальное количество оксидной связки составляет 15 об. %, при этом достигается относительная плотность керамики более 90 %, сохраняются высокие показатели предела прочности при изгибе, проводимость на уровне спеченного дисилицида молибдена, относительно высокая теплопроводность материала и реализуется возможность образования на поверхности материала прочного защитного оксидного слоя необходимой толщины. Сравнение режимов измельчения в атриторе и вибромельнице позволяет рекомендовать для помола шихт атритор, в котором за короткое время измельчения, равное 6 часам, дисперсность частиц уменьшается с исходных 10–30 мкм до 2–4 мкм, причем окисления дисилицида молибдена минимально и намот материала рабочих органов несущественен. В качестве среды спекания предпочтительнее использовать аргон ($P = 0,17$ МПа), особенно для смесей с SiC, значительно снижающий потери материалов на испарение и тормозящий процесс диссоциации оксидов.

Таблица 5 – Параметры структуры и свойства керамик на основе системы SiC–MoSi₂ с добавками сложных оксидов (15 об. %, кроме *)

Наименование состава	Условия спекания			$\rho_{\text{отн}}, \%$	$P_{\text{откр.}}, \%$	$d_{\text{ср}}$ зерен, мкм	$d_{\text{ср}}$ пор, мкм	$E, \text{ГПа}$	$\sigma_{\text{изб}}, \text{МПа}$			$H_V, \text{ГПа}$
	$T_{\text{спек}},$ °C	$P_{\text{гп}},$ МПа	$\tau,$ мин						20 °C	1000 °C	1200 °C	
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	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 –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 –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–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–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	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 6 – Параметры структуры и свойства керамик на основе системы SiC–MoSi₂ с добавками двойных оксидных эвтектик, полученных свободным спеканием при 1760°C, τ = 60 мин

Наименование состава	Обозначение добавки	ρ _{отн} , %	П _{откр.} , %	d _{ср} зерен, мкм	d _{ср} пор, мкм	E, ГПа	σ _{изб} , МПа			H _V , ГПа
							20°C	1000°C	1200°C	
MoSi ₂ –SiC–GdAlO ₃ –Y ₃ Al ₅ O ₁₂	GYA5	95,4	0,2	3,7	1,2	395±20	280±15	250±20	200±10	16,9±0,2
MoSi ₂ –SiC–LaAlO ₃ –Y ₃ Al ₅ O ₁₂	LYA4	98,5	0,3	4,2	2,1	430±20	345±20	310±20	280±20	17,9±0,2
MoSi ₂ –SiC–LaAlO ₃ –YAlO ₃	LYA2	97,3	0,4	5,7	3,2	350±20	265±20	210±10	180±10	17,4±0,2
MoSi ₂ –SiC–Nd ₄ Al ₂ O ₉ –Y ₃ Al ₅ O ₁₂	NYA5	94,2	2,5	7,5	3,6	290±20	195±10	175±10	140±10	14,6±0,2
MoSi ₂ –SiC–Nd ₄ Al ₂ O ₉ –GdAlO ₃	NGA1	96,6	1,1	7,5	3,6	310±20	230±20	200±10	170±10	18,7±0,2

Таблица 7 – Параметры структуры и свойства керамик, полученных методом совместного осаждения

Наименование состава	Условия спекания			ρ _{отн} , %	П _{откр.} , %	d _{ср} зерен, мкм	d _{ср} пор, мкм	E, ГПа	σ _{изб} , МПа			H _V , ГПа
	T _{спек} , °C	P _{гп} , МПа	τ, мин						20°C	1000°C	1200°C	
MoSi ₂ –Y ₃ Al ₅ 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
MoSi ₂ –MgAl ₂ O ₄	1450	30	15	92,3	1,3	5,7	1,6	330±20	265±20			11,9±0,2
MoSi ₂ –Y ₃ Al ₅ O ₁₂ – MgAl ₂ O ₄	1800	0	60	98,4	0,4	7,1	2,1	420±20	290±15	270±15	240±15	13,4±0,2
MoSi ₂ –SiC–Y ₃ Al ₅ 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
MoSi ₂ –SiC– Y ₃ Al ₅ O ₁₂ –MgAl ₂ 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

Образцы на основе измельченных смесей формовали при давлении 75–100 МПа, материалы с соосажденными добавками дополнительно подвергали холодному изостатическому прессованию при $P = 1$ ГПа. Температуру выбирали на основании данных об усадке соответствующих материалов (рисунок 9). При температурах выше 1700 °С в образцах, содержащих относительно низкотемпературные алюминаты (неодима, лантана, иттрия) наблюдается пластическая деформация и переход пиропластичное состояние. Образцы, содержащие алюмомагниевою шпинель и алюминат гадолиния, до 1850 °С не проявляют признаков пластической деформации.

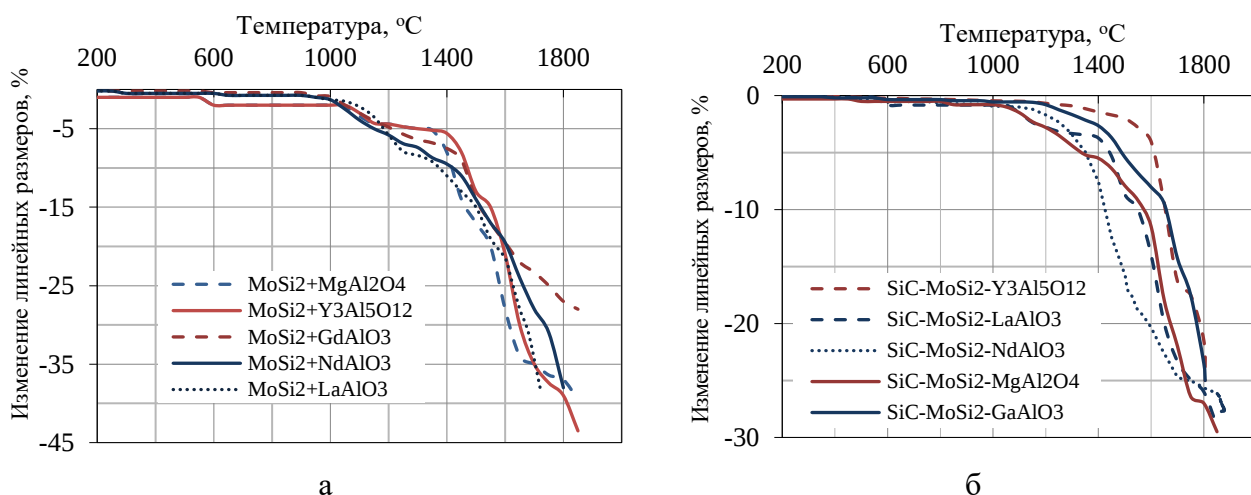


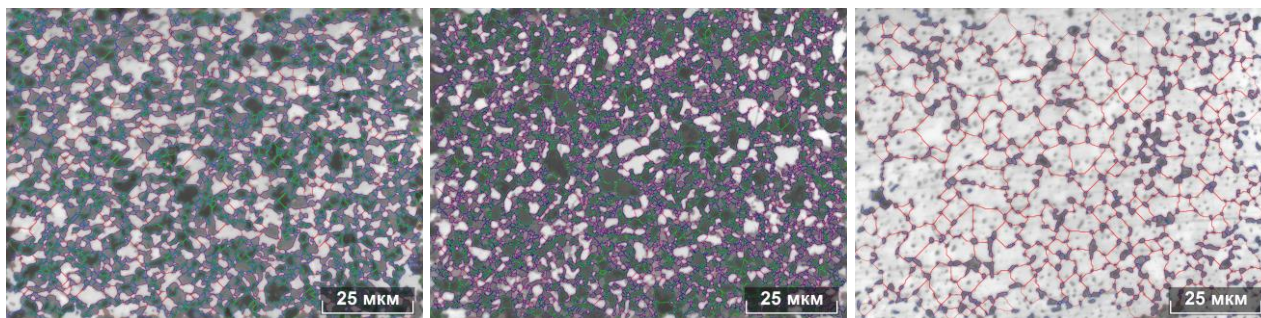
Рисунок 9 – Дилатометрические кривые составов MoSi_2 –сложный оксид (а) и MoSi_2 – SiC –сложный оксид (б), содержание оксидной добавки 15 об. %

С помощью РЭМ были точно изучены составы фаз в исследуемых образцах, 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 в некоторых случаях установлено образование продуктов взаимодействия дисилицида молибдена с оксидами, в частности, силикатов алюминия и РЗЭ, силицидов иттрия и гадолиния YSi_2 , Gd_xSi_x .

Материалы, на основе дисилицида молибдена с добавкой алюминатов РЗЭ и магниевого шпинели, получали как свободным спеканием, так и горячим прессованием. Горячее прессование выбирали при двух температурах (1450 °С и 1600–1850 °С) 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 в интервале 1650–1760 °С экспозицией при максимальной температуре 60 или 120 минут. Наилучшие результаты получены при 1760 °С (таблица 6).

Керамика из дисилицида молибдена характеризуется значительным ростом размера зерен при термообработке – с 3 мкм до 7–11 мкм, как при ГП при

температуре 1750 °С, так и при свободном спекании при 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 10. 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.



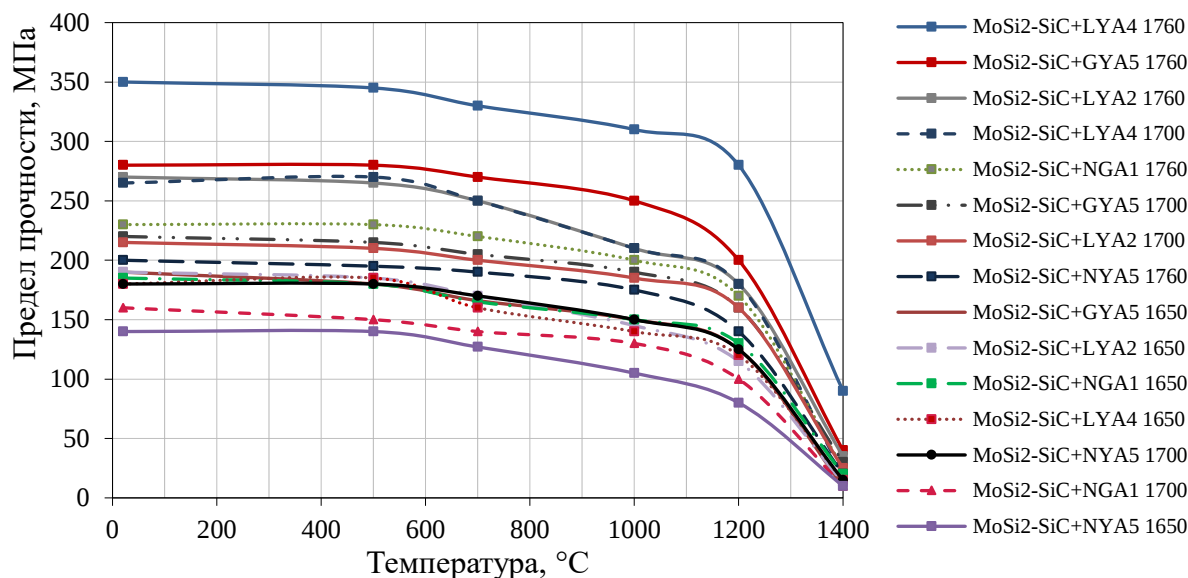
$MoSi_2-SiC-Y_3Al_5O_{12}$, 1450°С

$MoSi_2-SiC-Y_3Al_5O_{12}$, 1600°С
(осажд.)

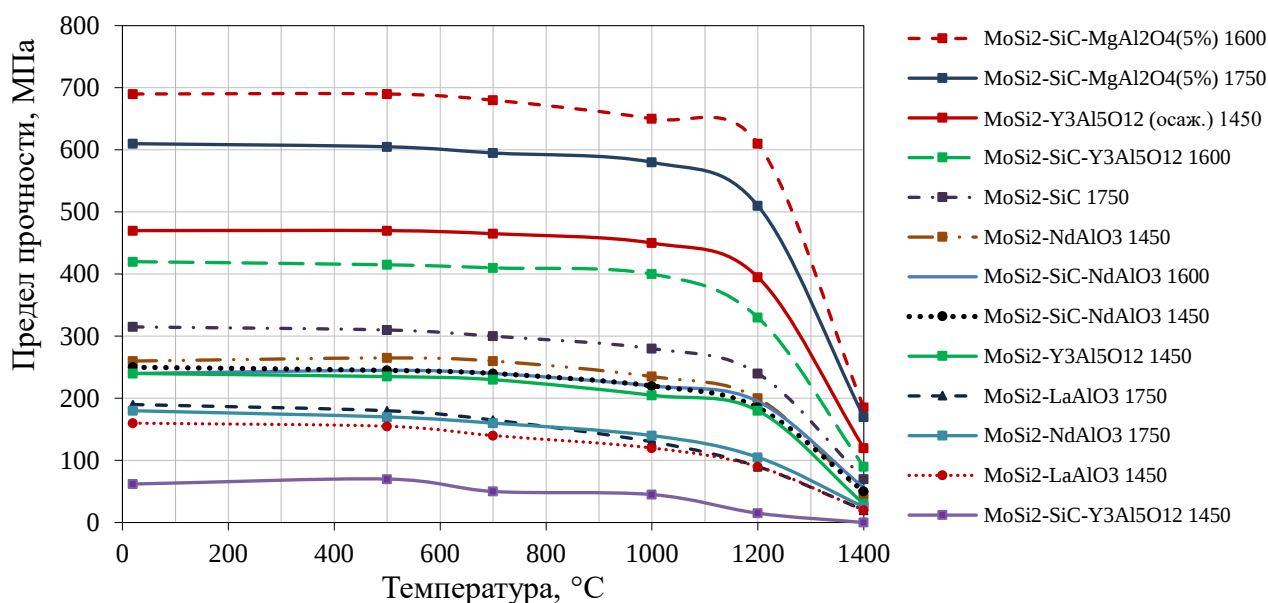
$MoSi_2-Y_3Al_5O_{12}$, 1450°С

Рисунок 10 – Микроструктура образцов материалов с добавками сложных оксидов (материалы получены методом горячего прессования)

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 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 $Y_3Al_5O_{12}$ и $MgAl_2O_4$. Материалы, которые удалось получить с плотностью 99 % от теоретической, обладают максимальной прочностью среди рассмотренных – 690 МПа, причем при $T = 1200$ °С их предел прочности при изгибе составляет более 600 МПа (состав $MoSi_2-SiC-(5 \text{ об. } \%) MgAl_2O_4$) (рисунок 11). 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, $P_{гп} = 30$ МПа) системы $MoSi_2-SiC-(15 \text{ об. } \%) Y_3Al_5O_{12}$, что, по-видимому, связано с минимизацией в данном материале размера зерен и пор.



а) добавки двойных оксидных эвтектик, материалы получены свободным спеканием



б) добавки алюминатов РЗЭ, материалы получены горячим прессованием

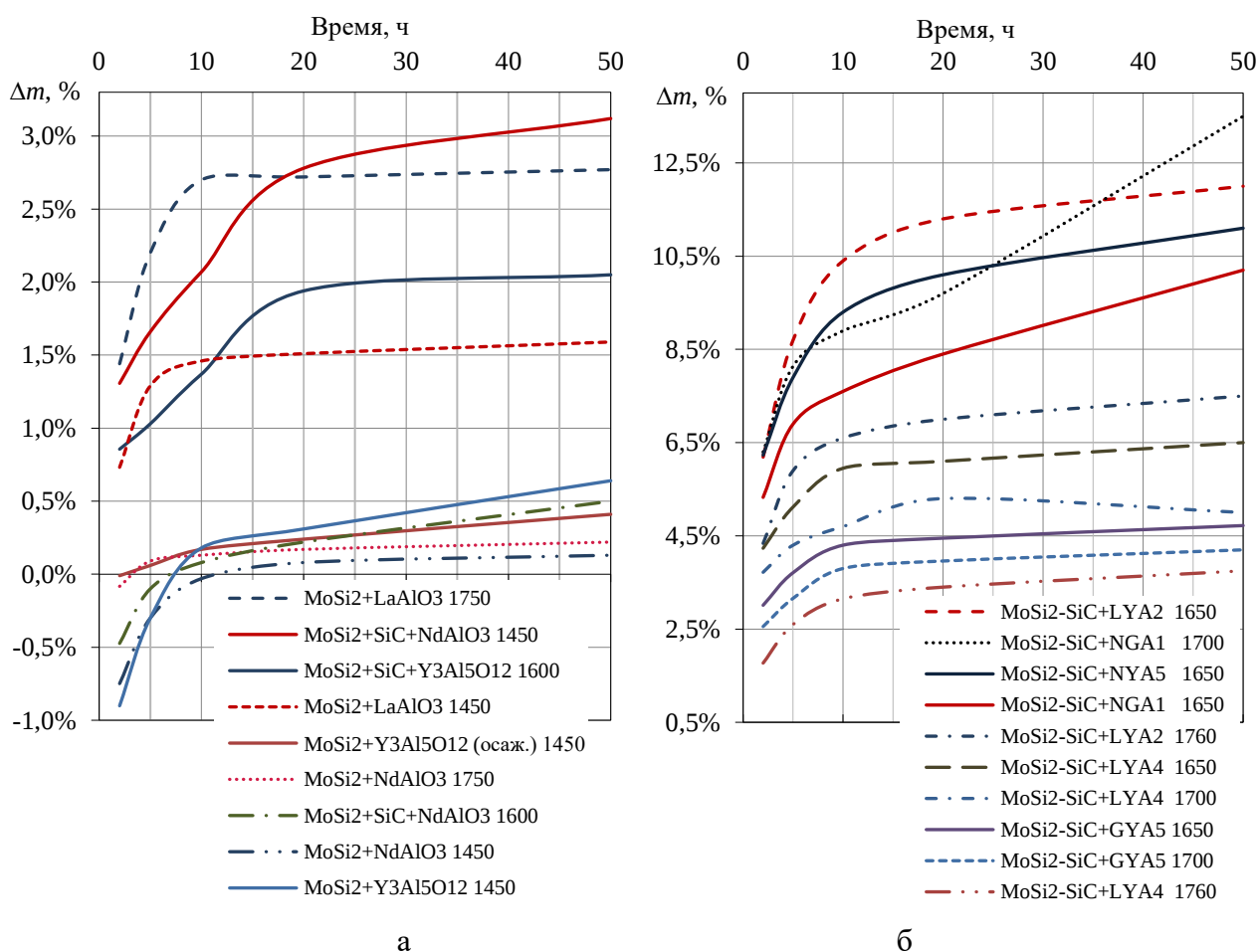
Рисунок 11 – Температурная зависимость предела прочности при изгибе

Введение связок сложного состава эвтектических смесей двух алюминатов (таблица 6) позволяет снизить температуру свободного спекания до 1760 °C. Однако для материалов, содержащих алюминат неодима, установлен средний размер зерен до 7,5 мкм, что приводит к закономерному уменьшению прочности. Наибольшими прочностными показателями характеризуются спеченные при максимальной температуре композиции $\text{MoSi}_2\text{-SiC-GdAlO}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $\text{MoSi}_2\text{-SiC-LaAlO}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($E = 395\text{--}430$ ГПа, $\sigma_{\text{изг}} 280\text{--}345$ МПа при 20 °C и 200–280 при 1200 °C).

Горячепрессованные материалы на основе MoSi_2 , эквивалентных смесей $\text{MoSi}_2\text{--SiC}$ с добавками алюминатов РЗЭ и шпинели (рисунок 11 б), демонстрируют схожую тенденцию изменения прочности. Большинство материалов, содержащих SiC , сохраняют приемлемую конструкционную прочность до 1200°C , а при 1400°C материалы $\text{MoSi}_2\text{--SiC}$ с добавками шпинели и осажденного граната характеризуются $\sigma > 200$ МПа. Дисилицидмолибденовая керамика имеет показатели механической прочности в 2 раза меньше.

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 (таблицы 7). Такие материалы превосходят материалы, полученные по традиционной технологии по основным физико-механическим свойствам.

Сравнительная оценка окислостойкости (рисунок 12) 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



а) добавки алюминатов РЗЭ (горячее прессование)

б) добавки двойных оксидных эвтектик (свободное спекание)

Рисунок 12 – относительное изменение массы материалов, содержащих различные оксидные добавки, при окислении при $T = 1400^\circ\text{C}$

1400 °С при длительных выдержках (до 50 часов) позволяет сделать вывод, что лучше всех окислению сопротивляется максимально уплотненные составы с иттрий-алюминиевым гранатом и алюминатами неодима и лантана из-за образования высоковязких стеклообразных пленок, защищающих MoSi_2 и $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$ от проникновения кислорода. РЭМ поверхности окисленной керамики показала формирование слоя силикатов РЗЭ под стеклофазой. На окисленных образцах определили остаточную прочность при трехточечном изгибе, после 50 часов окисления предел прочности материала уменьшается до 40–90 МПа.

Защитное покрытие на $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$ окончательно формируется в течение первых 5–7 часов окисления, далее окисление материалов переходит в диффузионную стадию и контролируется поступлением атомов кислорода через слой стеклообразных продуктов и ортосиликатов РЗЭ.

Теплопроводность всех исследованных материалов закономерно уменьшается с ростом температуры, и ее величина определяется в первую очередь наличием SiC (рисунок 13).

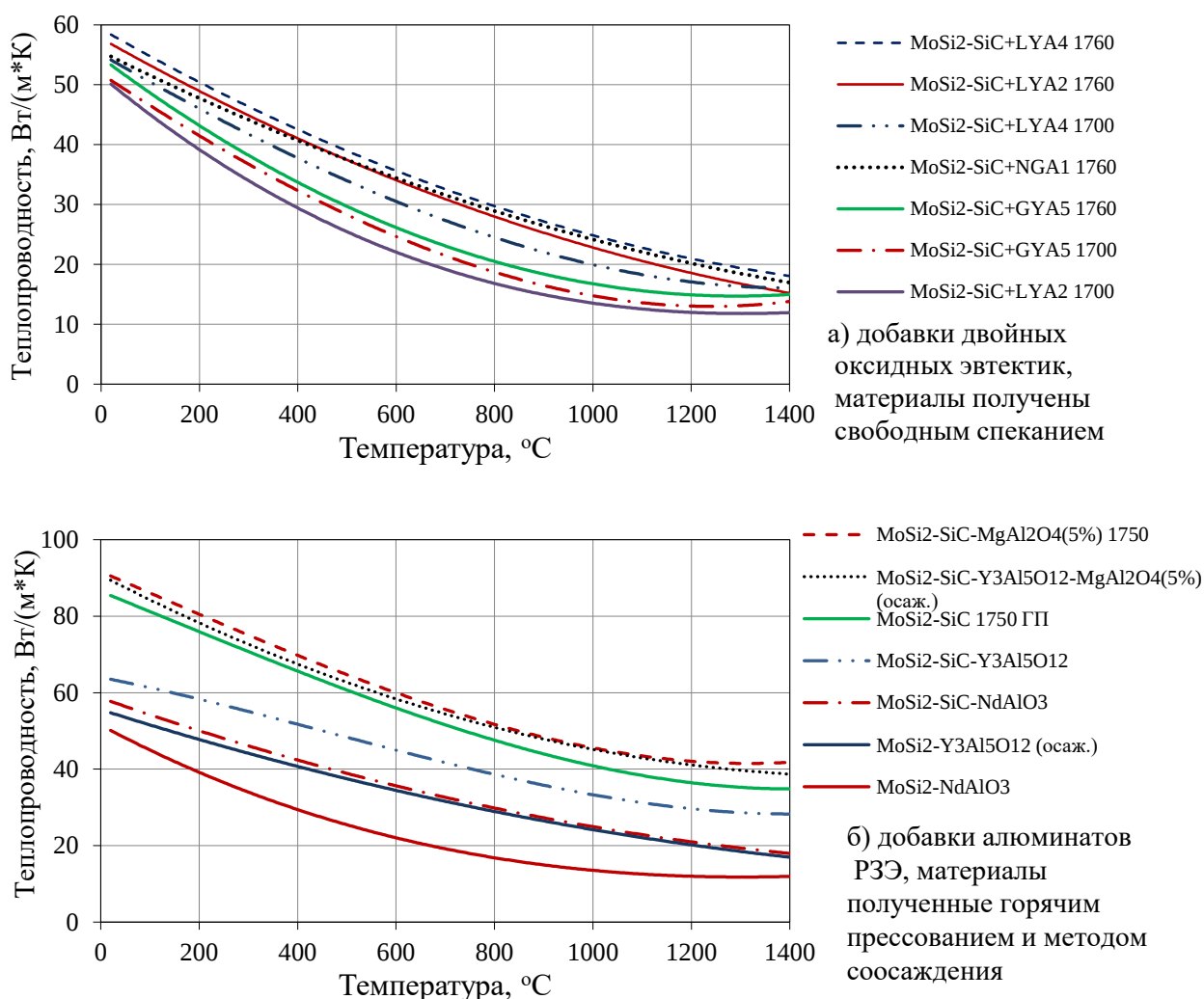


Рисунок 13 – Зависимость теплопроводности материалов от температуры

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.

Сравнение характеристик электропроводности материалов позволяет сделать следующие выводы: уровень электрического сопротивления материалов на основе дисилицида молибдена, спеченных при температуре 1700 °С, оказался на порядок ниже (0,4–0,7 Ом/мм), чем у схожих по составу горячепрессованных ($T_{ГП} = 1450$ °С), имеющих на 5 % меньшую пористость (4–8 Ом/мм), 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. Материалы, состоящие из смесей $MoSi_2$ –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.

В шестой главе разработаны подходы к получению окалиностойких материалов на основе $MoSi_2$ с добавлением армирующих частиц SiC и TiB_2 (ZrB_2 , HfB_2) методом твердофазного спекания, изучена структура и свойства полученных композитов.

Для получения спеченных композиционных материалов систем $MoSi_2$ –SiC, $MoSi_2$ –SiC– TiB_2 были приготовлены образцы по стандартной керамической технологии. Составы образцов представлены в таблице 8. Образцы спекали при температурах 1800, 1850, 1900 и 1950 °С в среде аргона в течение 1 ч.

Добавление TiB_2 (таблица 8) 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 ($T_{пл}(MoSi_2) = 2020$ °С), при контактном плавлении с SiC и TiB_2 , действует как источник жидкой фазы, которая активизирует процесс уплотнения материала.

Дальнейший нагрев выше температуры образования жидкой фазы (более 1950 °С) не рекомендуется, это может привести к значительному росту зерен $MoSi_2$, началу испарения SiC, потере дисилицидом молибдена кремния с частичным образованием Mo_5Si_3 , что подтверждается данными РФА.

Максимальное значение коэффициента $K_{1C} = 4,4$ МПа·м^{1/2} достигается при эквиобъемном содержании компонентов в материале – 33,4 об. % $MoSi_2$ + 33,3 об. % SiC + 33,3 об. % TiB_2 . Самая большая прочность ($\sigma_{изг} = 520 \pm 10$ МПа) достигается у композиций с высоким содержанием TiB_2 при температуре, обеспечивающей частичное плавление компонентов (и, в то же время, их незначительное испарение).

Далее в работе исследовались материалы, где в качестве диборида металла использованы диборид гафния и диборид циркония. Были приготовлены составы в перитектической области изучаемой системы, эквиобъемные, с различным содержанием каждого компонента (таблицы 9, 10).

С целью определения оптимальных режимов спекания (температуры, среды) было проведено исследование усадки материалов с различным соотношением компонентов. На первом этапе изучали влияние концентрации карбида кремния на спекаемость материалов. Образцы $73\text{MoSi}_2\text{--}18\text{SiC--}9\text{ZrB}_2$ и $50\text{MoSi}_2\text{--}15\text{SiC--}35\text{ZrB}_2$ характеризуются наибольшей усадкой порядка 18 %. Стоит отметить, что у материала состава $73\text{MoSi}_2\text{--}18\text{SiC--}9\text{ZrB}_2$ с наибольшим содержанием дисилицидного компонента усадка начинается раньше на 100 °С. Темп усадки у этого и эквивалентного образцов уменьшается при достижении 1550 °С, что связано с образованием каркаса из трудно спекаемого при указанных температурах карбида кремния. Увеличение концентрации диборидного компонента, при схожей концентрации карбида кремния, приводит к увеличению усадки и более плотному спеканию при температуре 1800 °С (рисунок 14).

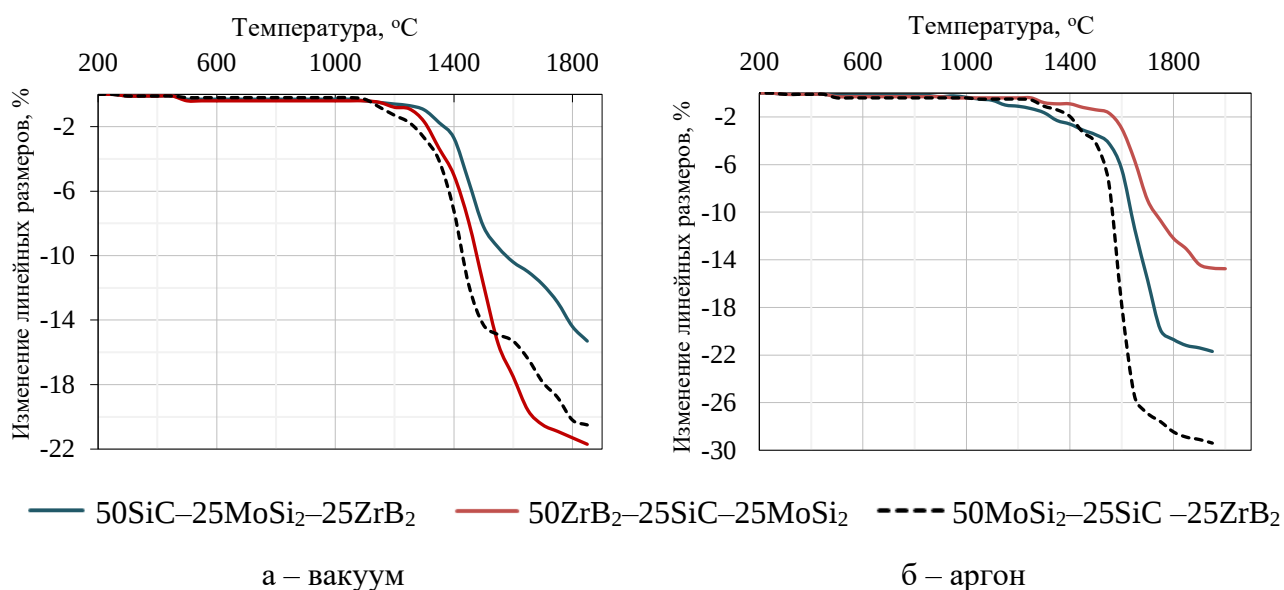


Рисунок 14 – Усадка образцов в системе $\text{SiC-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$ с различным преимущественным содержанием компонентов

Сравнительный анализ усадочных кривых в вакууме и аргоне (рисунок 14) позволяет сделать следующие выводы

1) Состав, обогащенный карбидом кремния, начинает спекаться при $T > 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ в вакууме и при $T > 1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ в аргоне, усадка материала имеет наименьший показатель среди изученных и заканчивается при $T \approx 1900\text{ }^{\circ}\text{C}$;

Таблица 8 – Усадка и свойства керамик на основе системы $\text{MoSi}_2\text{--SiC--TiB}_2$

Наименование состава (цифры указывают об. % компонента)	$T_{\text{спек}}, ^\circ\text{C}$	Усадка, %	$\rho_{\text{отн}}, \%$	$\Delta m, \%$	$\sigma_{\text{изб}}, \text{МПа}$	$E \pm 10, \text{ГПа}$	$H_V \pm 2, \text{ГПа}$	$K_{1C}, \text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$
75MoSi ₂ –25SiC	1850	11,2	96,8	0,1	380±15	415	16,0	3,2
60MoSi ₂ –40SiC	1900	9,8	97,4	0,3	405±20	420	18,7	3,4
80MoSi ₂ –10SiC–10TiB ₂	1850	14,7	98,1	0,3	430±20	445	15,8	3,7
33MoSi ₂ –33SiC–33TiB ₂	1950	18,7	99,0	0,3	505±15	470	25,0	4,4
50MoSi ₂ –15SiC–35TiB ₂	1900	18,4	98,7	0,4	465±15	440		
50MoSi ₂ –15SiC–35TiB ₂	1950	19,5	99,3	0,3	520±20	470	22,1	4,2
50MoSi ₂ –25SiC–25TiB ₂	1900	16,8	99,0	0,4	495±20	460	21,7	4,0
50MoSi ₂ –25SiC–25TiB ₂	1950	20,3	99,2	0,5	405±15	460	20,9	

Таблица 9 – Усадка и свойства керамик на основе системы $\text{MoSi}_2\text{--SiC--Zr(Hf)B}_2$, полученных горячим прессованием:
 $T = 1800 ^\circ\text{C}$, $P = 30 \text{ МПа}$, $\tau = 15 \text{ мин}$

Наименование состава (цифры указывают об. % компонента)	$d_{\text{ср}} \text{ зерен, мкм}$	Потк, %	$\rho_{\text{отн}}, \%$	$\sigma_{\text{изб}}, \text{МПа}$		$E \pm 10, \text{ГПа}$	$H_V \pm 2, \text{ГПа}$	КЛТР×10 ⁶	$\lambda, \text{Вт/(м} \cdot \text{К)}$
				20 °C	1200 °C				
90MoSi ₂ –5SiC–5HfB ₂	2,4	0,15	92,0	290±16	115±5	433±15	8,7±1,1	6,8	84,8
72MoSi ₂ –18SiC–10HfB ₂	1,8	0,1	95,4	521±35	175±10	479±11	11,4±1,4	6,3	93,8
70MoSi ₂ –12SiC–18HfB ₂	2,2	0,1	92,1	358±31	145±15	627±15	10,9 ±1,5	5,7	101,9
20MoSi ₂ –60SiC–20HfB ₂	2,3	0,0	94,0	398±30	215±15	472±14	10,5±1,1	5,5	90,6
20MoSi ₂ –40SiC–40ZrB ₂	1,55	0,1	95,5	320±14	240±20	293±5	9,7±1,1	5,3	69,8
10MoSi ₂ –45SiC–45ZrB ₂	2,09	0,0	99,5	408±34	260±20	346±6	11,2±1,5	4,9	68,5

Таблица 10 – Усадка и свойства керамик на основе системы $\text{MoSi}_2\text{--SiC--Zr(Hf)B}_2$

Наименование состава (цифры указывают об. % компонента и $T_{\text{спек}}$)	$d_{\text{ср}}$ зерен, мкм	Усадка, %	$\rho_{\text{отн}}$, %	$\sigma_{\text{изб}}$, МПа		$E \pm 10$, ГПа	$H_V \pm 2$, ГПа	КЛТР $\times 10^6$	λ , Вт/(м·К)
				20 °С	1200 °С				
80MoSi ₂ –10SiC–10ZrB ₂ , 1830 °С		17,1	99,1	390		328	11,0		
33MoSi ₂ –33SiC–33ZrB ₂ , 1880 °С	2,72	13,5	80,73	50±5		160	-		94,3
50MoSi ₂ –15SiC–35ZrB ₂ , 1830 °С		16,6	99,0	475±25	145	356	13,2		
50MoSi ₂ –15SiC–35ZrB ₂ , 1880 °С		17,5	98,1	400±17	130	345	13,0		80,0
50MoSi ₂ –25SiC–25ZrB ₂ , 1830 °С		13,5	90,8	215±10		240	11,5		
84MoSi ₂ –10SiC–6ZrB ₂ , 1820 °С	2,44	17,9	92,4	222±14	70	252±12	13,1±2,6	6,08	
66MoSi ₂ –26SiC–8ZrB ₂ , 1750 °С	3,17	13,3	86,4	230±10	179	219±5	10±0,8	6,07	
70MoSi ₂ –20SiC–10ZrB ₂ , 1820 °С	3,29	11,0	82	183±7	139	267±23	10±2,1	6,87	
78MoSi ₂ –5SiC–17ZrB ₂ , 1750 °С	2,04	13,0	91,6	248±5	108	266±4	9,9±1,5	5,53	
20MoSi ₂ –40SiC–40ZrB ₂ , 1750 °С	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	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	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	2,55	13,7	89,0	297±13	220	275±5	16,0±0,9	5,29	96,3
86MoSi ₂ –10SiC–4HfB ₂ , 1750 °С	1,70	11,9	91,8	105±12	154	269±10	8,4±0,5	5,76	
86MoSi ₂ –10SiC–4HfB ₂ , 1850 °С	2,70	14,9	95,8	196±12	184	289±10	8,8±0,5	5,74	
73MoSi ₂ –23SiC–4HfB ₂ , 1850 °С	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	1,44	12,7	91,7	227,0±1,6	217	326±24	9,6±0,4	6,58	
70MoSi ₂ –12SiC–18HfB ₂ , 1850 °С	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	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	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	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	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	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	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	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	2,67	11,1	89,5	295,9±6,4	188	390±23	6,8±1,7	5,76	86,3

2) Материал с преимущественным содержанием диборида циркония спекается практически одинаково и в вакууме и в аргоне, зафиксированы выходы на полку спекания при $T \approx 1700\text{--}1750\text{ }^{\circ}\text{C}$, 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 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ меньше;

3) В случае с 50 % содержанием дисилицида молибдена также отмечается более раннее уплотнение материала в вакууме ($\Delta T = 150\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$) по сравнению с аргонном, а величина усадки составила 21 и 28 %.

Для ряда составов в системе SiC–MoSi₂–ZrB₂ может наблюдаться эффект повышения пористости при несоблюдении оптимальной температуры спекания, что может быть связано с узким интервалом спекания и недостаточной смачиваемостью жидкой фазой тугоплавкой матрицы. В некоторых образцах (например, 33MoSi₂–33SiC–33ZrB₂, $1880\text{ }^{\circ}\text{C}$) зафиксирован выход жидкой фазы на поверхность, образование «корочки», при этом резко уменьшаются механические свойства материала. 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). Для составов керамик с большим содержанием HfB₂ требуется более высокая температура спекания для образования необходимого количества жидкой фазы или для достижения высокой плотности по механизму твердофазного спекания.

В технологии материалов системы MoSi₂–SiC–ZrB₂, в областях составов с высоким содержанием MoSi₂ и ZrB₂, при подготовке шихт может произойти окисление компонентов, приводящее при спекании к образованию карбосилицида состава Mo_{4,8}Si₃C_{0,6} – фазы Новотного. В исследовании показано, что это происходит при восстановлении частично окисленного дисилицида молибдена карбидом кремния, что коррелирует с информацией, приведенной в литературной части данной работы. 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.

Относительно высокие показатели предела прочности при поперечном изгибе 350–450 МПа наблюдаются у составов с относительно большим содержанием диборида циркония и небольшим – карбида кремния (таблица 10). Эвтектический состав 84MoSi₂–10SiC–6ZrB₂, спеченный при температурах 1750 и 1820 $^{\circ}\text{C}$, показал значения механических свойств существенно ниже. 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, спеченных при наибольших температурах $1880\text{ }^{\circ}\text{C}$. При анализе влияния температуры спекания для обеих систем выявлен относительно узкий интервал температур (около $50\text{ }^{\circ}\text{C}$), спеканием в котором удается получать керамики с плотностью более 95 % от теоретической (таблицы 9 и 10).

Горячим прессованием удалось получить керамику с относительной плотностью более 95 % (таблица 9), размером зерна фазовых составляющих 3–5 мкм. Однако в случае небольшого содержания карбида кремния в материале в некоторых образцах ($70\text{MoSi}_2\text{--}12\text{SiC--}18\text{HfB}_2$) было отмечено наличие относительно крупных (10–25 мкм) в поперечнике агломератов из спеченных частиц карбида кремния, что привело к уменьшению предела прочности на 100–200 МПа, по сравнению с материалом без агломератов, который характеризуется максимальными прочностными характеристиками ($72\text{MoSi}_2\text{--}18\text{SiC--}10\text{HfB}_2$). Это показывает важность соблюдения технологии при работе с составами, фазы которых существенно отличаются по плотности. Даже в лабораторных условиях при длительном перемешивании возможно «расслоение» шихты.

Средний размер пор горячепрессованных образцов составляет 2–4 мкм, они распределены равномерно. 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 борида молибдена и диоксида циркония, но 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.

Анализ КЛТР материалов в системах $\text{SiC--MoSi}_2\text{--ZrB}_2$ и $\text{SiC--MoSi}_2\text{--HfB}_2$ подтвердил закономерное его снижение при уменьшении концентрации дисилицида молибдена в материале, причем минимальными величинами характеризовался образец, содержащий 45 об. % карбида кремния ($\alpha_{\text{SiC}} = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и 45 об. % ZrB_2 . Анализируя результаты измерения теплопроводности материалов в системах $\text{SiC--MoSi}_2\text{--Zr(Hf)B}_2$ (рисунки 15, 16), можно выделить два основных фактора, влияющие на величину λ в порядке убывания их влияния: пористость, включая распределение пор по размерам; концентрация самого теплопроводящего компонента – SiC.

Анализ расчётных значений критериев термостойкости по Кингери для некоторых материалов позволяет сделать вывод, что наибольшей термостойкостью обладают материалы $10\text{MoSi}_2\text{--}45\text{SiC--}45\text{ZrB}_2$ и $20\text{MoSi}_2\text{--}30\text{SiC--}50\text{HfB}_2$. Оба этих материала в своем составе имеют менее 20 об. % MoSi_2 , при этом объемная доля карбида кремния не менее 30 %.

Образцы спеченных материалов были подвергнуты испытанию на предел прочности при поперечном изгибе при температуре 1200 °С на воздухе. Для ряда составов, особенно для системы $\text{SiC--MoSi}_2\text{--HfB}_2$, наблюдается повышение прочности в высокотемпературных условиях (таблица 10). При выдержке при температуре 1200 °С происходит самозалечивание поверхностных дефектов, которые присутствуют в образцах после спекания. Кроме того, при повышении температуры может происходить релаксация внутренних растягивающих напряжений. Также, в

увеличение прочности может вносить вклад реализация механизма микропластической деформации, отмеченной ранее для системы SiC–TiB₂. Снижение прочности при нагревании для образцов большинства составов системы SiC–MoSi₂–ZrB₂ можно объяснить ослаблением структурных связей при повышении температуры.

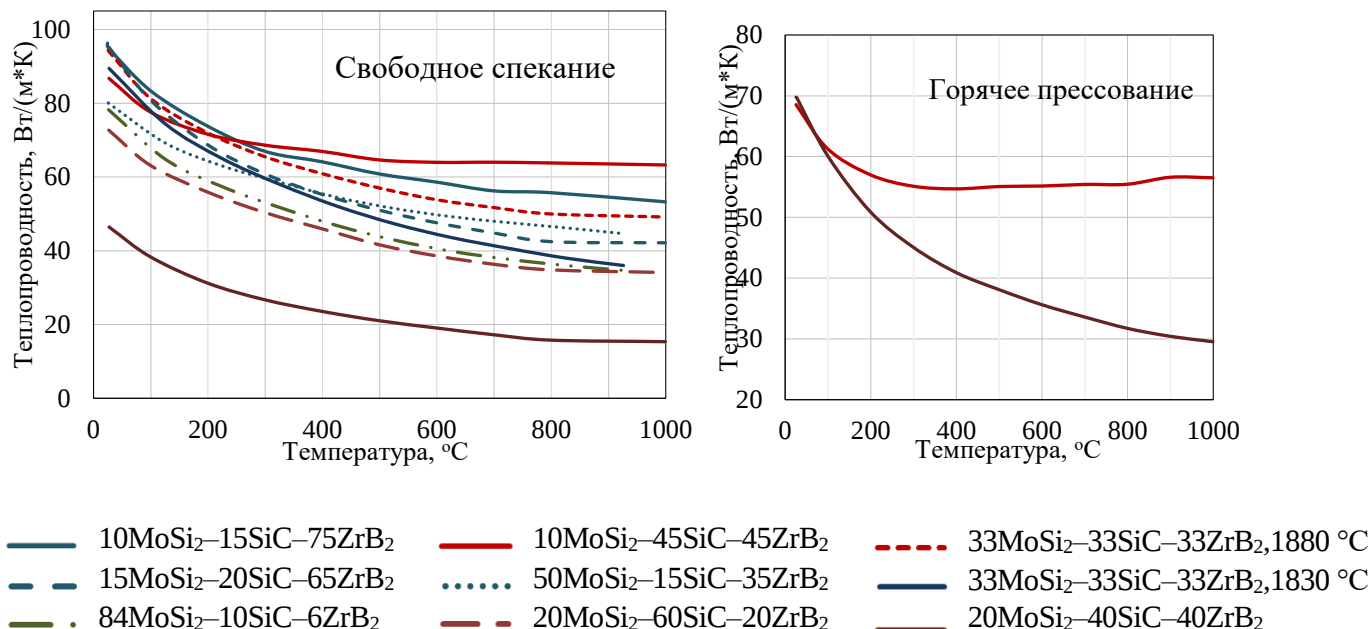


Рисунок 15 – Зависимость теплопроводности материалов в системе SiC–MoSi₂–ZrB₂ от температуры

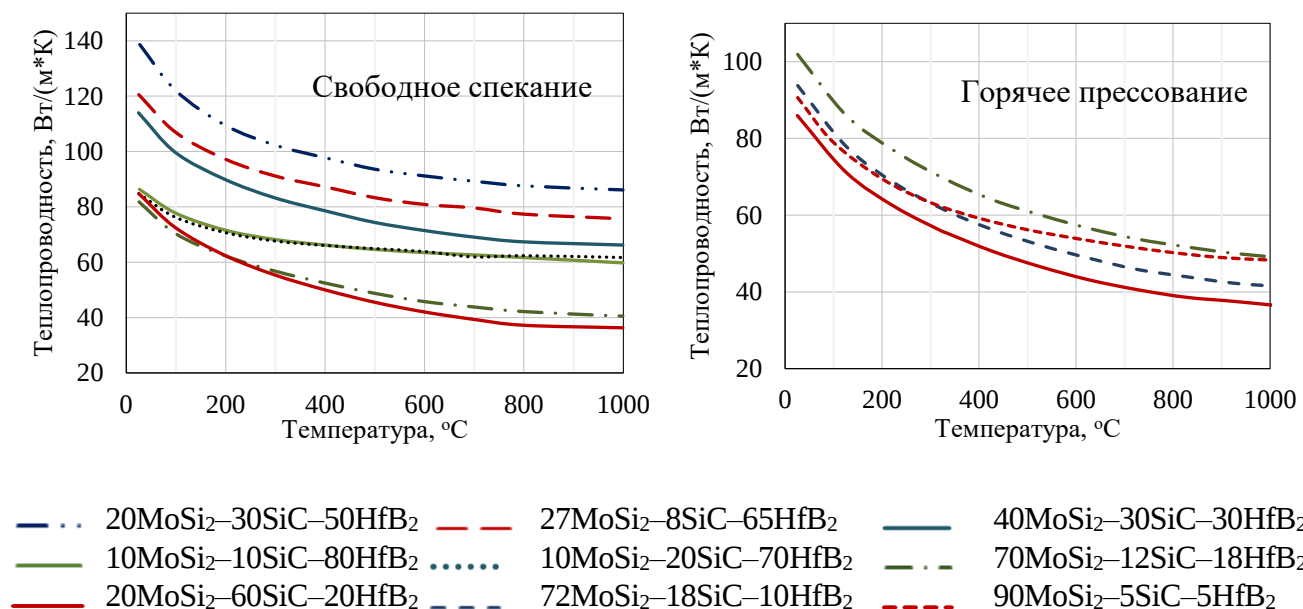


Рисунок 16 – Зависимость теплопроводности материалов в системе SiC–MoSi₂–HfB₂ от температуры

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. Указанные составы характеризуются высокими показателями теплопроводности и относительно низкими КЛТР, то есть являются потенциально более термостойкими. Относительные значения изменения массы образцов в зависимости от времени окисления при 1400 °С для материалов с различным характером окисления в системе $\text{SiC--MoSi}_2\text{--ZrB}_2$, приведены на рисунке 17.

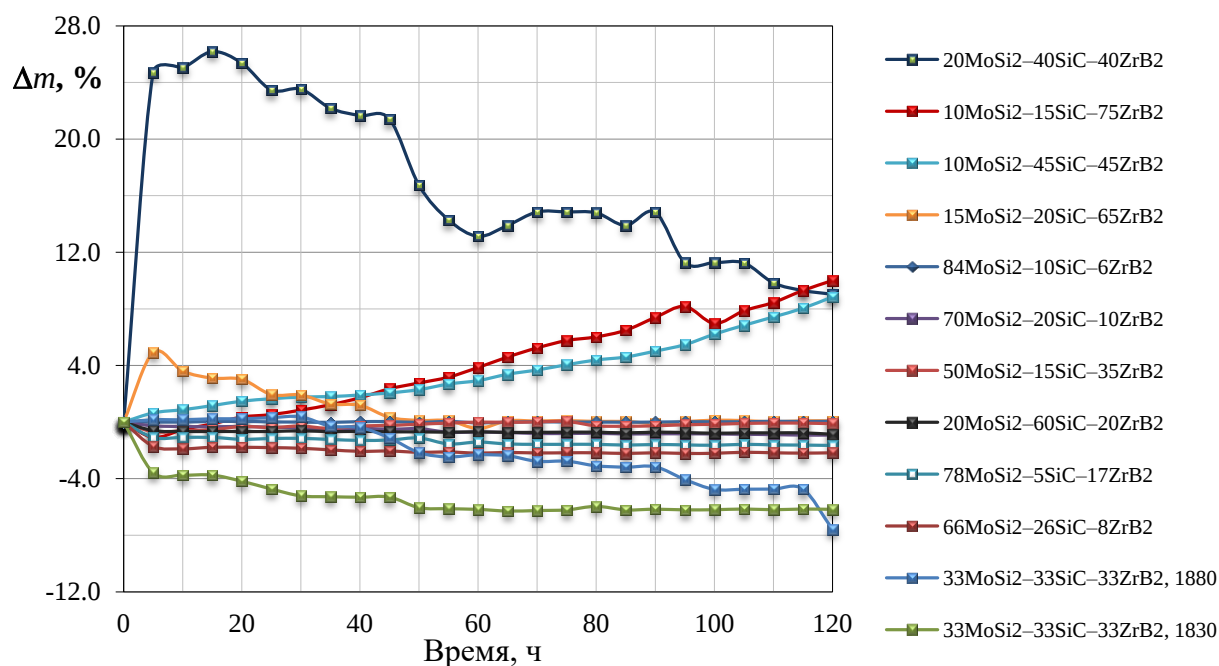


Рисунок 17 – Изменение массы образцов материалов в системе $\text{SiC--MoSi}_2\text{--ZrB}_2$ в процессе окисления при 1400°С

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 состава соотношения этих фаз, содержания оксида бора в боросиликатном стекле, структуры окисленных слоев материала и поверхности оксидной пленки. Типичные микрофотографии поверхности окисленного материала приведены на рисунке 18.

Анализируя полученные данные, было обнаружено несколько типов поведения материалов. Так, у составов $84\text{MoSi}_2\text{--}10\text{SiC--}6\text{ZrB}_2$, $66\text{MoSi}_2\text{--}26\text{SiC--}8\text{ZrB}_2$, $33\text{MoSi}_2\text{--}33\text{SiC--}33\text{ZrB}_2$, $70\text{MoSi}_2\text{--}20\text{SiC--}10\text{ZrB}_2$, $78\text{MoSi}_2\text{--}5\text{SiC--}17\text{ZrB}_2$ и $20\text{MoSi}_2\text{--}60\text{SiC--}20\text{ZrB}_2$ наблюдается потеря массы при первых часах окисления. Дальнейшее снижение массы, относительно первичного, незначительно.

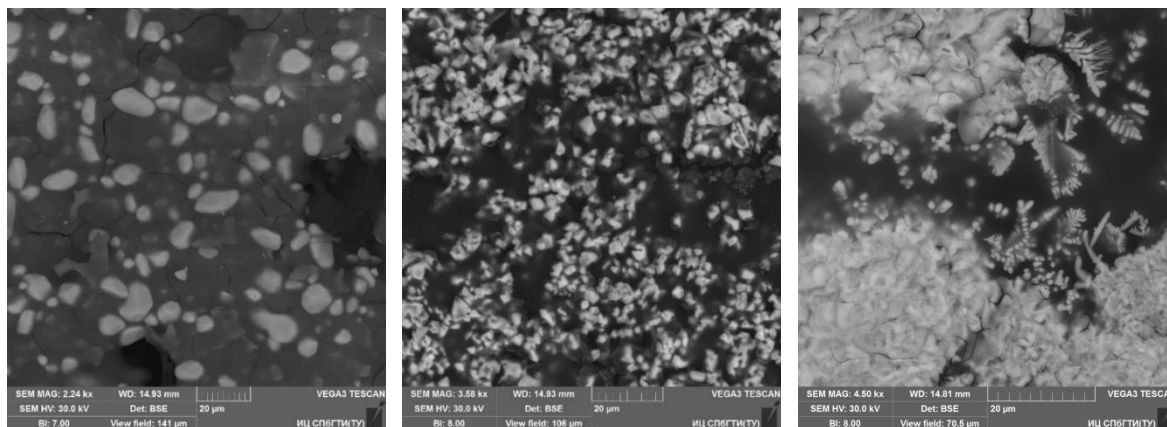


Рисунок 18 – Микрофотографии включений $ZrO_2/ZrSiO_4$ на поверхности окисляемых материалов

Составы $15MoSi_2-20SiC-65ZrB_2$, $15MoSi_2-20SiC-65ZrB_2$ и $10MoSi_2-15SiC-75ZrB_2$ продемонстрировали потерю массы в течение первых 5 часов окисления. Такая потеря массы связана с большим, чем у $20MoSi_2-40SiC-40ZrB_2$ и $10MoSi_2-15SiC-75ZrB_2$ содержанием $MoSi_2$, концентрация которого ограничивает предельное снижение массы. Дальнейший рост массы связан с обеднением окисляемых слоёв Мо и образованием достаточной толщины защитного слоя, препятствующего проникновению кислорода воздуха в толщу материала.

Составы $20MoSi_2-40SiC-40ZrB_2$, $10MoSi_2-45SiC-45ZrB_2$ и $10MoSi_2-15SiC-75ZrB_2$ 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 $20MoSi_2-40SiC-40ZrB_2$, частичное разрушение которого наблюдалось после 45 часов окисления.

Масса образца $84MoSi_2-10SiC-6ZrB_2$ 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.

При окислении образцов различных составов в системе $SiC-MoSi_2-HfB_2$ (рисунок 19) также выявлено несколько типов поведения материалов, причины которых аналогичны рассмотренным выше.

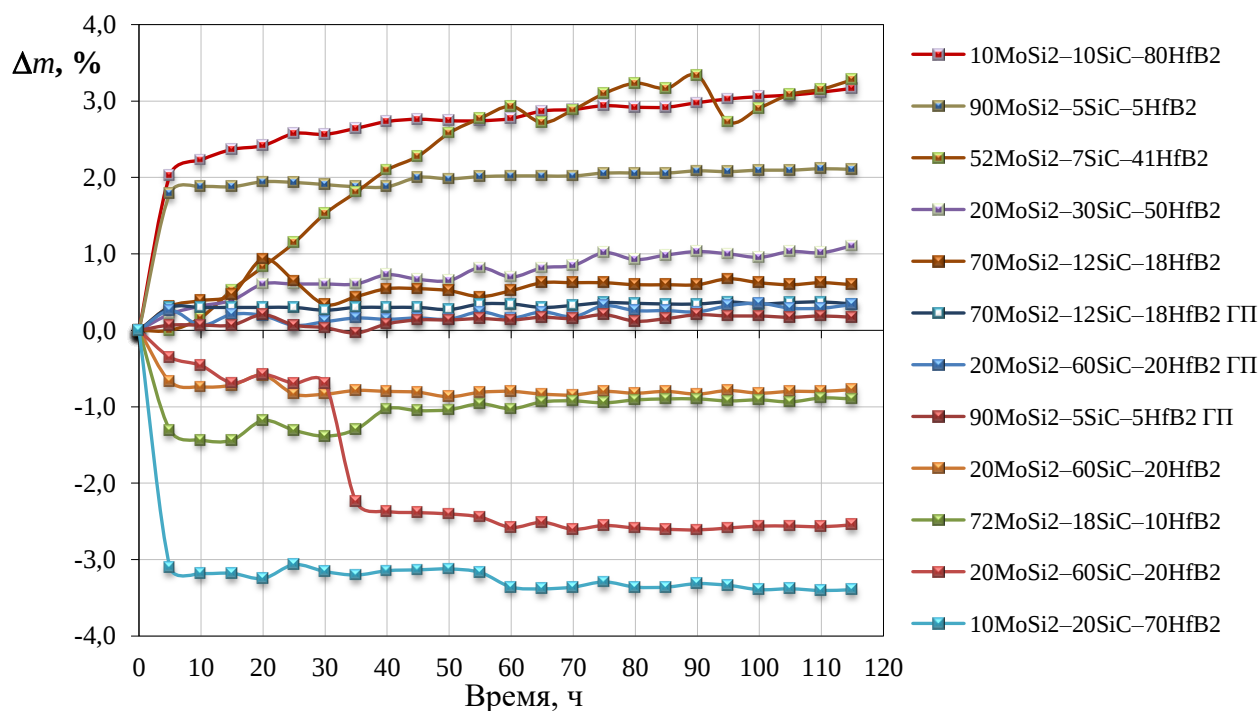
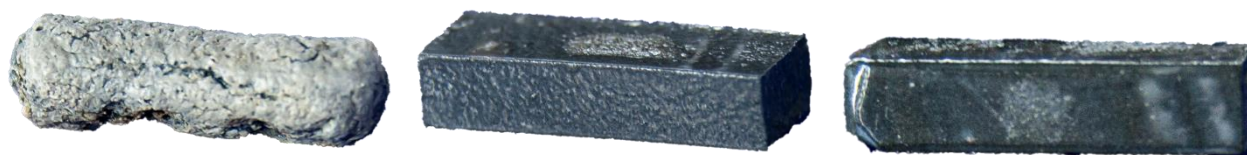


Рисунок 19 – Изменение массы образцов материалов в системе SiC–MoSi₂–HfB₂ в процессе окисления при 1400°C

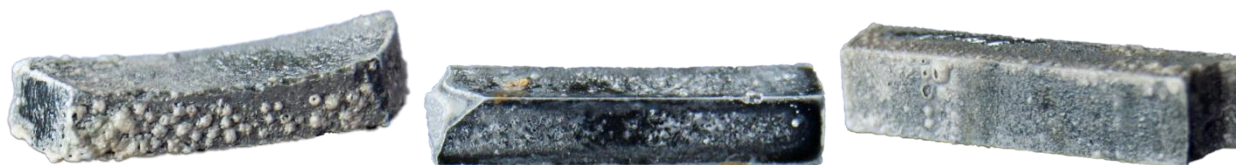
Фотографии наиболее характерных образцов после окисления в течение 120 часов приведены на рисунке 20.



84MoSi₂-10SiC-6ZrB₂, 1820°C 33MoSi₂-33SiC-33ZrB₂, 1830°C 20MoSi₂-60SiC-20ZrB₂, 1750°C



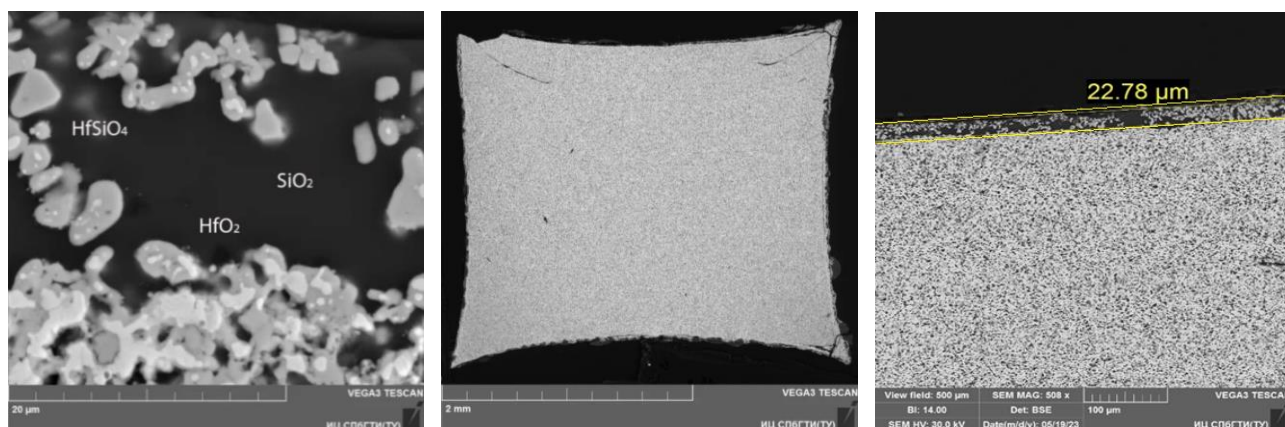
20MoSi₂-40SiC-40ZrB₂, 1750 °C 90MoSi₂-5SiC-5HfB₂ 72MoSi₂-18SiC-10HfB₂ ГП



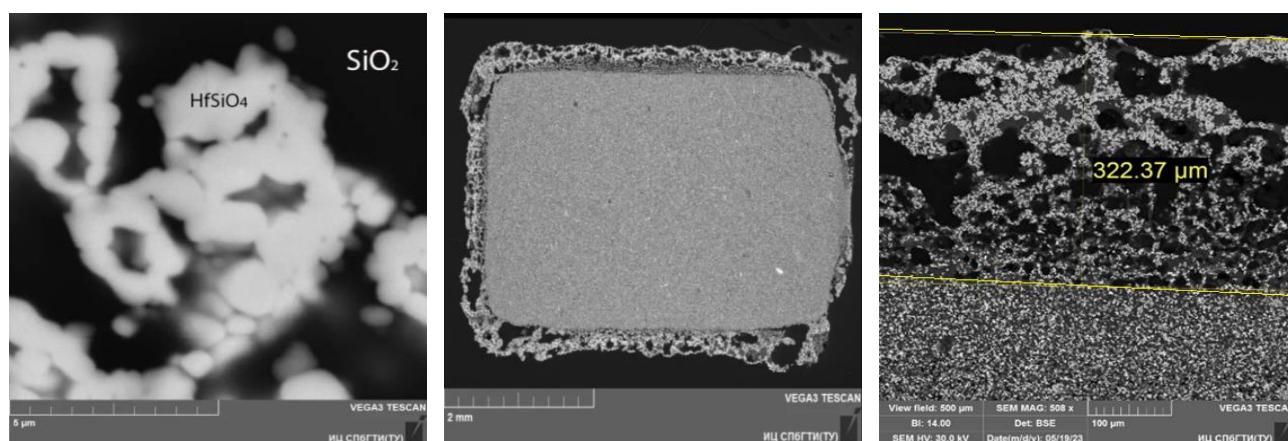
20MoSi₂-60SiC-20HfB₂ 20MoSi₂-30SiC-50HfB 10MoSi₂-20SiC-70HfB₂

Рисунок 20 – Фотографии образцов систем MoSi₂–SiC–Zr(Hf)B₂ после окисления в течение 120 ч

Отдельно можно отметить образец $10\text{MoSi}_2\text{--}20\text{SiC--}70\text{HfB}_2$, демонстрирующий незначительные изменения массы за весь период окисления из-за образования на начальном этапе защитного покрытия из стеклофазы. При этом изменению подвергся только тонкий внешний слой материала не более 23 мкм (рисунок 21).



$10\text{MoSi}_2\text{--}20\text{SiC--}70\text{HfB}_2$



$20\text{MoSi}_2\text{--}60\text{SiC--}20\text{HfB}_2$

Рисунок 21 – Поверхность и поперечный разрез окисленных образцов

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. Состав с большим содержанием карбида кремния $20\text{MoSi}_2\text{--}60\text{SiC--}20\text{HfB}_2$, в отличие от вышеуказанных характеризуется толщиной рыхлого окисленного слоя более 300 мкм.

Заключение

1. Исследованы политермические разрезы в двойных (квазибинарных) системах SiC-HfB_2 , $\text{SiC-W}_2\text{B}_5$, SiC-LnB_6 , $\text{W}_2\text{B}_5\text{-LaB}_6$, $\text{SiC-Me}^{\text{IV-VI}}\text{Si}_2$, $\text{Me}^d\text{B}_2\text{-Mo(W)Si}_2$, MeC-WSi_2 , $\text{W}_2\text{B}_5\text{-Me}^{\text{IV-V}}\text{C}$. Экспериментальным путем установлена их принадлежность к системам, описываемым эвтектическими диаграммами состояния, определены температуры двойных эвтектик и концентрации компонентов в них. На примере систем $\text{Me}^d\text{B}_2\text{-MoSi}_2$, MeC-WSi_2 с наиболее высокотемпературными боридами и карбидами, отличающимися по температуре плавления от силицидов более чем на 1000°C , установлена тенденция перехода соответствующих разрезов к диаграммам систем с вырожденной эвтектикой.

2. Исследовано взаимодействие компонентов в интервале температур $1700\text{--}2700^\circ\text{C}$ в квазитройных системах $\text{SiC-B}_4\text{C-LaB}_6$, $\text{SiC-B}_4\text{C-GdB}_6$, $\text{SiC-B}_4\text{C-W}_2\text{B}_5$, $\text{SiC-B}_4\text{C-CrB}_2$, $\text{SiC-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$, $\text{SiC-MoSi}_2\text{-HfB}_2$, $\text{SiC-LaB}_6\text{-W}_2\text{B}_5$, $\text{SiC-W}_2\text{B}_5\text{-ZrB}_2$, $\text{SiC-W}_2\text{B}_5\text{-HfB}_2$, определены концентрации компонентов и температуры тройных эвтектик. Минимальной температурой эвтектики из исследованных систем характеризуется система $\text{SiC-W}_2\text{B}_5\text{-LaB}_6 - 1900\pm 20^\circ\text{C}$, максимальной – система $\text{SiC-W}_2\text{B}_5\text{-HfB}_2 - 2280\pm 20^\circ\text{C}$.

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 $1700\text{--}1940^\circ\text{C}$. 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-MoSi_2 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 $\text{SiC-MoSi}_2\text{-TiB}_2$, $\text{SiC-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$, $\text{SiC-MoSi}_2\text{-HfB}_2$ свободным спеканием и горячим прессованием при температурах ниже эвтектической. Проведенные исследования структуры, комплекса физико-механических и теплофизических свойств в интервале температур до $1400\text{ }^\circ\text{C}$, кинетика и состав продуктов окисления, окалинотойкость на воздухе при $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 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 $\text{MoSi}_2\text{-SiC-ZrB}_2$ 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 $(4,97\text{--}6,87) \cdot 10^{-6}\text{ К}^{-1}$, 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 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 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 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.

8. Разработаны научно-технические подходы, заключающиеся в целенаправленном технологическом управлении составом и свойствами

материалов на основе систем $\text{MoSi}_2\text{--SiC--MeB}_2$ и $\text{MoSi}_2\text{--SiC--Me}_x\text{Al}_y\text{O}_z$, 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 основных работ, опубликованных автором по теме диссертации

1. Взаимодействие в системе SiC--HfB_2 / С.С. Орданьян, А.И. Дмитриев, **С.В. Вихман**, М.П. Честнокова // Журнал прикладной химии. – 1993. – Т. 66, № 5. – С. 1141–1143.
2. On the interaction in $\text{SiC--Me}^{\text{IV-V}}\text{C}$ systems / S.S. Ordan'yan, **S.V. Vikhman**, V.I. Unrod // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2000. – Т. 73, № 12. – С. 2009–2012.
3. 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.
4. Структура и свойства материалов системы SiC--TiB_2 / С.С. Орданьян, **С.В. Вихман**, Э.В. Прилуцкий // Порошковая металлургия. – 2002. – № 1/2. – С. 48–52.
5. Phase relations in the SiC--LaB_6 system / S.S. Ordan'yan, O.V. Yurchenko, **S.V. Vikhman** // Inorganic Materials. – 2004. – V. 40, № 6. – P. 600–603.
6. Строение политермического разреза $\text{SiC--W}_2\text{B}_5$ системы B--C--Si--W / С.С. Орданьян, **С.В. Вихман**, М.Н. Кузнецов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2004. – № 12. – С. 2–4.
7. Polythermic Section $\text{B}_4\text{C--LaB}_6$ 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.
8. Строение 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.
9. О строении системы $\text{SiC--B}_4\text{C--LaB}_6$ / С.С. Орданьян, Д.Д. Несмелов, **С.В. Вихман** // Огнеупоры и техническая керамика. – 2006. – № 6. – С. 2–5.
10. 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.
11. О строении разрезов $\text{WSi}_2\text{--Zr(Hf)B}_2$ системы W--Si--B--Zr(Hf) / С.С. Орданьян, **С.В. Вихман**, Е.Н. Булина // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 12. – С. 13–15.
12. О взаимодействии в системах $\text{SiC--Me}^{\text{V}}\text{Si}_2$ / С.С. Орданьян, **С.В. Вихман**, Е.Н. Булина // Огнеупоры и техническая керамика. – 2008. – № 5. – С. 14–17.

13. Composite $\text{WSi}_2\text{--Me}^{\text{V}}\text{B}_2$ materials in $\text{W--Si--Me}^{\text{V}}\text{--B}$ systems / S.S. Ordan'yan, **S.V. Vikhman**, Yu.S. Nagaeva // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2009. – V. 50, № 2. – P. 127–130.

14. О взаимодействии дисилицида вольфрама с тугоплавкими карбидами $\text{Me}^{\text{IV}}\text{C}$ / С.С. Орданьян, **С.В. Вихман**, А.В. Бойчук, А.О. Овсепян // *Известия национальной академии наук республики Армения и государственного инженерного университета Армении. Серия технических наук*. – 2009. – Т. 62, № 4. – С. 386–393.

15. The System $\text{SiC--W}_2\text{B}_5\text{--LaB}_6$ / S.S. Ordan'yan, D.D. Nesmelov, **S.V. Vikhman** // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2009. – V. 50, № 5. – P. 391–393.

16. 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.

17. 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.

18. 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.

19. О взаимодействии в системах $\text{MoSi}_2\text{--Me}^{\text{IV}}\text{B}_2$ / С.С. Орданьян, **С.В. Вихман**, Ю.В. Нагаева, А.О. Овсепян // *Известия национальной академии наук РА и государственного инженерного университета Армении. Серия технических наук*. – 2011. – Т. 64, № 1. – С. 36–43.

20. 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.

21. Interaction of W_2B_5 with $\text{Me}^{\text{IV--V}}\text{C}$ Carbides / S.S. Ordan'yan, A.N. Orekhov, **S.V. Vikhman** // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. – 2012. – Т. 53, № 1. – P. 91–94.

22. Политермический разрез $\text{B}_4\text{C--GdB}_6$ тройной системы Gd--B--C / С.С. Орданьян, Д.Д. Несмелов, **С.В. Вихман** // *Вопросы материаловедения*. – 2012. – Т. 71, № 3. – С. 43–46.

23. 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.

24. Взаимодействие в системе SiC--YB_6 / 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.

25. О строении системы $\text{SiC--B}_4\text{C--GdB}_6$ / С.С. Орданьян, Д.Д. Несмелов, **С.В. Вихман**, Ю.П. Удалов // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2012. – № 4–5. – С. 13–16.

26. Физико-химические основы получения электропроводной жаростойкой керамики в системах $\text{MoSi}_2\text{--Me}^d\text{B}_2$ / С.С. Орданьян, **С.В. Вихман**, В.И. Румянцев // Вестник СПбО АИН. Акад. инженер. наук им. А.М. Прохорова, С.-Петерб. отделение. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та. – 2012. – № 8. – С. 77–88.
27. Nonoxide High-melting Point Compounds as Materials for Extreme Conditions / S.S. Ordanyan, **S.V. Vikhman**, D.D. Nesmelov, D.P. Danilovich, I.B. Panteleev // Advances in Science and Technology. – 2014. – Т. 89. – Р. 47–56.
28. Системы $\text{SiC--Me}^d\text{B}_2$ – 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.
29. Principles of Technology and Mechanical Properties of Structural Ceramics Based on the Ternary System $\text{SiC--B}_4\text{C--CrB}_2$ / A.V. Chalgin, **S.V. Vikhman**, S.S. Ordanyan, D.P. Danilovich, M.V. Nechaeva // Materials Research Society Online Proceedings Library. – 2015. – V. 1765. – P. 11–16.
30. Prospects for creating materials in $\text{SiC--Me}^d\text{Si}_2$ systems / S.S. Ordanyan, **S.V. Vikhman**, D.D. Nesmelov // Refractories and Industrial Ceramics. – 2015. – V. 56, № 1. – P. 36–38.
31. О строении тройной системы $\text{SiC--B}_4\text{C--CrB}_2$ / С.С. Орданьян, **С.В. Вихман**, М.В. Нечаева, Ю.П. Удалов, Е.С. Мотайло // Огнеупоры и техническая керамика. – 2018. – № 10. – С. 41–44.
32. Preparation of $\text{MoSi}_2\text{--SiC--ZrB}_2$ structural ceramics by free sintering / M.A. Markov, S.S. Ordanyan, **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.
33. 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.
34. Synthesis of LaB_6 - and NbB_2 -Based Eutectic Structures via Carbothermic 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.
35. Crystallization of Eutectic Structures in the $\text{LaB}_6\text{--W}_2\text{B}_5\text{--NbB}_2$ System / D.D. Nesmelov, E.S. Novoselov, **S.V. Vikhman** // Glass Physics and Chemistry. – 2022. – V. 48, № 1. – P. 23–29.
36. Физико-механические свойства композиционной керамики в системе $\text{ZrB}_2\text{--SiC--MoSi}_2$ / Е.С. Мотайло, Л.А. Лисянский, **С.В. Вихман**, Д.Д. Несмелов // Физика и химия стекла. – 2022. – Т. 48, № 3. – С. 325–333.
37. 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.
38. Заявка № 2024105372 Российская Федерация, С04В 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.