Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

на правах рукописи

for

Симоненко Елизавета Петровна

# НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ТУГОПЛАВКИХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КАРБИДОВ И ОКСИДОВ И ПОЛУЧЕНИЮ УЛЬТРАВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА ГАФНИЯ

02.00.01 - неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

доктора химических наук

Научный консультант: Севастьянов Владимир Георгиевич доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН

<b>Оглавление</b> Введение
1. Обзор литературы по тематике исследований
1.1. Современное состояние дел в области создания перспективных
ультравысокотемпературных керамических материалов
1.1.1. Введение
1.1.2. Наиболее активно работающие в области создания и изучения материалов
ZrB2(HfB2)/SiC исследовательские группы28
1.1.3. О тепловом балансе в условиях взаимодействия деталей с острой кромкой с
гиперзвуковым потоком [13, 17, 39]32
1.1.4. Об особенностях процесса окисления ультравысокотемпературных
материалов на основе боридов металлов
1.1.5. Методы изготовления ультравысокотемпературных керамических
материалов состава ZrB2/SiC и HfB2/SiC, влияние дисперсности и введения
упрочняющих добавок44
1.1.6. Введение в состав керамических материалов ZrB2(HfB2)/SiC упрочняющих
волокнистых компонентов или наноразмерных форм углерода57
1.1.7. Получение композиционных порошков MB2/SiC и MB2/SiC-MC (M = Zr, Hf)
1.1.7.1. Получение из растворов (золь-гель метод, метод осаждения)
стартовых составов MO <sub>x</sub> -H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> -"C" с последующим
боротермическим/карботермическим синтезом композиционных порошков
$ZrB_2/SiC(-ZrC)$
$1.1.7.2.$ Получение композиционных порошков $MB_2$ /SiC(-MC) на основе $MSiO_4$
или МО2 посредством боротермического/карботермического восстановления 75
или М с помощью самораспространяющегося высокотемпературного
синтеза (СВС)

1.1	.7.4. Получение композиционных порошков MB2/SiC(-MC) на основе MSiO4 в
рез	ультате механохимического синтеза
1.1	.7.5. Получение композиционных порошков ZrB2/SiC на основе ZrSi2 с
ucn	ользованием модифицированного SPS метода
1.1	.7.6. Получение композиционных порошков ZrB2/SiC на основе ZrSiO4
мен	подом электроплавки
1.1	.7.7. Карботермический синтез SiC на основе микрокремнезема и
фен	нольной смолы как источника углерода в присутствии порошков диборидов
цир	жония и гафния
1.1	.7.8. Химическое модифицирование поверхности порошка ZrB2 карбидом
кре	емния путем пропитки поликарбосиланом96
1.1	.7.9. Перспективный прекурсор для синтеза высокодисперсного диборида
цир	окония – координационный полимер [Zr(C5H5)2BH4]n97
1.1	.7.10. Диспергирование керамики ZrB2/SiC и стабилизация наноразмерной
сус	пензии
1.1	.7.11. Сравнение различных методов синтеза композиционных
nop	рошков ZrB2(HfB2)/SiC98
1.1.8	. Испытания UHTC материалов, моделирующие условия, в которых
нахо	дятся сверхзвуковые летательные аппараты при проходе через атмосферу
•••••	
1.1	.8.1. Летные испытания104
1.1	.8.2. Наземные испытания105
1.1	.8.2.1. Испытания, в которых модели образцов имеют практически
пло	оскую переднюю сторону [6, 7, 10, 15, 32, 45, 46, 48, 49, 56]106
1.1	.8.2.2. Испытания, в которых модели образцов имеют радиус кривизны
0,5	–10 мм [1, 18, 26, 30, 38]115
1.1	.8.2.3. Испытания, в которых модели образцов имеют клиновидную форму с
pad	диусом кривизны менее 0,5 мм [7, 11, 16, 17, 40]121
1.2. N	Методы синтеза высокодисперсных тугоплавких карбидов
1.2.1.	Методы синтеза на основе оксидов металлов

1.2.2. Методы синтеза на основе солей металлов и полимерных прекурсоров 132
1.2.3. Газофазные методы синтеза
1.3. Методы синтеза высокодисперсных тугоплавких оксидов, в том числе
сложного состава
1.4. Заключение по главе 1
2. Использованные реактивы и оборудование
2.1. Использованные реактивы151
2.2. Использованное оборудование152
3. Изготовление с применением классического SPS-метода пористых
ультравысокотемпературных материалов состава HfB2/SiC (10÷45 об. % SiC) и
изучение их поведения под воздействием потока диссоциированного воздуха 159
3.1. Введение
3.2. Изготовление методом искрового плазменного спекания и исследование
керамических композиционных материалов HfB2/SiC159
3.3. Исследование поведения композиционных керамических материалов
состава HfB2/SiC в условиях нагрева потоком диссоциированного воздуха 162
3.4. Исследование элементного и фазового состава и микроструктуры UHTC
состава HfB <sub>2</sub> /SiC после плазмохимического воздействия
3.5. Заключение по главе 3
4. Разработка методов синтеза нанокрис таллического карбида кремния
4.1. Введение
4.2. Получение высокопористой наноструктурированной SiC-керамики из
полимерных композиционных материалов на основе диатомитового порошка 221
4.3. Синтез нанокристаллического карбида кремния с применением гибридного
метода, включающего стадию золь-гель получения высокодисперсного
химически активного стартового состава SiO <sub>2</sub> -C
- 4.3.1. Синтез с применением подходов золь-гель техники нанокристаллического
порошка карбида кремния

4.3.1.1. Синтез высокодисперсного стартового состава SiO2-C с применением
золь-гель метода
4.3.1.2. Карботермический синтез нанокристаллического порошка карбида
кремния
4.3.2. Апробация разработанного гибридного метода для получения
нан оструктурированных покрытий SiC245
4.3.3. Создание с применением золь-гель метода тугоплавкой
карбидокремниевой матрицы (в том числе с нитевидными кристаллами) в
объеме SiC-керамики
4.3.3.1. Тестовые исследования влияния концентрации катализатора на скорость
гелеобразования при гидролизе ТЭОС в присутствии полимерного источника
углерода
4.3.3.2. Синтез нанокристаллического карбида кремния (в том числе волокон) в
объеме SiC-керамики
4.3.4. Получение пористой карбидокремниевой керамики с применением золь-гель
метода и искрового плазменного спекания или горячего прессования
4.3.4.1. Золь-гель синтез высокодисперсной системы SiO2-C 255
$4.3.4.2.$ SPS-синтез SiC-керамики на основе высокодисперсной системы SiO $_2$ -C257
4.3.4.3. Получение пористой SiC-керамики методом горячего прессования
высокодисперсной системы SiO2-C, полученной золь-гель методом
4.3.4. О возможности повышения реакционной способности высокодисперсных
стартовых составов SiO2-C, получаемых золь-гель методом
<i>4.4. Заключение по главе 4</i>
5. Разработка методов синтеза нанокристаллических сверхтугоплавких карбидов
элементов IV и VБ групп
5.1. Введение
5.2. Термодинамическое моделирование возможностей протекания процесса
иолучения тугоплавких карбидов ири пониженном давлении 290
5.3. Синтез металлсодержащих прекурсоров для золь-гель синтеза
высокодисперсных составов МО-С 293

5.4. Получение нанокристаллических карбидов титана, циркония, гафния и
тан тала
5.5. Получение нанокристаллических сложных карбидов тантала-циркония Ta4ZrC5
и тан тала-гафния Та4HfC5298
5.5. Апробация разработанной методики для получения тонких пленок и
тугоплавких матриц состава МС композиционных материалов
5.5.1. Нанесение наноструктурированного покрытия карбида тантала на
поверхности полированного кремния 306
5.5.2. Создание матрицы карбида титана в объеме С <sub>f</sub> /С-композита
5.6. Заключение по главе 5
6. Разработка методов синтеза тугоплавких нанокристаллических оксидов элементов Ш
и IV групп как компонентов высокотемпературных композиционных материалов 310
6.1. Введение
6.2. Гликоль-цитратный синтез высокодисперсных порошков Y3Al5O12, Ln2Hf2O7 (Ln
– Nd, Gd) и 15 мол. % Y2O3-60 мол. % ZrO2-25 мол. % HfO2, исследование изменения
микроструктуры и размера частиц при термической обработке
6.2.1. Синтез иттрий-алюминиевого граната и исследование его поведения при
термической обработке
6.2.2. Синтез высокодисперсных оксидов Nd2Hf2O7 и Gd2Hf2O7 и исследование их
поведения при термической обработке315
6.2.3. Синтез высокодисперсного тугоплавкого оксида состава 15 мол. % Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -
60 мол. % ZrO <sub>2</sub> -25 мол. % HfO <sub>2</sub> , исследование процесса его спекания
6.3. Исследование особенностей парообразования тугоплавких соединений Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> ,
Ln <sub>2</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (Ln – Nd, Gd) и Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> -HfO <sub>2</sub> (15:60:25 мол. %)
6.3.1. Исследование процесса парообразования системы Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> состава
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> при температуре 2200-2800 К 329
6.3.2. Исследование процесса парообразования Ln <sub>2</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (Ln – Nd, Gd)331
6.3.2.1. Парообразование Nd <sub>2</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
6.3.2.2. Парообразование Gd <sub>2</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>7</sub>

6.3.2.3. Сравнение особенностей парообразования Nd2Hf2O7 и Gd2Hf2O7 при
высоких температурах
6.3.3. Исследование процесса парообразования состава
15 мол. % Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 60 мол. % ZrO <sub>2</sub> – 25 мол. % HfO <sub>2</sub>
6.3.4. Исследование парообразования керамического материала состава
15 мол.% Y2O3 – 60 мол.% ZrO2 – 25 мол.% HfO2 при температуре 2773 К в
условиях, промежуточных между равновесным состоянием и испарением с
открытой поверхности
6.4. Разработка золь-гель технологии получения нанокристаллических оксидов
металлов в виде высокодисперсных порошков, тонких пленок и модифицирующих
матриц композиционных материалов
6.4.1. Разработка золь-гель технологии получения нанокристаллических порошков
оксидов металлов: 8%Y2O3–92%ZrO2, 15%Y2O3–60%ZrO2–25%HfO2, Y3Al5O12 и
ZrTiO <sub>4</sub>
6.4.1.1. Синтез и исследование высокодисперсного оксида состава 8%Y2O3–
92% <i>LrO</i> <sub>2</sub>
92%2rO <sub>2</sub>
92%ZrO <sub>2</sub>
92%2rO <sub>2</sub>
92%ZrO <sub>2</sub>
92%2rO <sub>2</sub>
92%ZrO <sub>2</sub>
92%ZrO2
92%2rO2
92%2r02

8	
6.5. Заключение по главе 6	)
7. Разработка методов получения композиционных порошков	И
ультравыс окотемпературных материалов $HfB_2/xSiC$ (x = 10÷65 об. %) на основе систем	M
HfB <sub>2</sub> /(SiO <sub>2</sub> -C), полученных золь-гель технологией	8
7.1. Введение	8
7.2. Разработка метода получения композиционных порошков состава HfB $_2$ /xSiC (x	r
= 10÷65 об. %) путем химического модифицирования порошка HfB2 40.	1
7.2.1.Синтез композиционных порошков HfB2/xSiC ( $x = 10 \div 65$ об. %) путем	
нагрева в токе аргона до 1500°С без выдержки	2
7.2.2. Синтез композиционных порошков HfB2/xSiC (x = 10÷65 об. %) в условиях	
динамического вакуума (P ~ $1\cdot 10^{-5}$ $\div 1\cdot 10^{-6}$ МПа) при температуре 1400°C с	
выдержкой в течение 4 ч 400	8
7.3. Разработка метода изготовления ультравысокотемпературных керамически	ĸ
композиционных материалов состава HfB2/xSiC (x = 10÷65 об. %) путем горячего	
прессования систем HfB2/x(SiO2-C)	5
7.3.1. Изучение влияния условий горячего прессования состава HfB2/(SiO2-C) на	
характеристики получаемых керамических материалов HfB2/SiC410	5
7.3.2. Изучение влияния состава HfB2/x(SiO2-C) на характеристики получаемых	
керамических материалов HfB2/xSiC (x=10-65 об. %)	3
7.4. Заключение по главе 7	3
Заключение	)
Выводы	4
Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы	7
Список опубликованных работ	9
Статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК:	9
Патенты:	3
Статьи в иных научных журналах и в сборниках трудов научных конференций:	
	4
Тезисы докладов на научных конференциях:	8

Список сокращениц и условных обозначений 489
Список литературы
Приложения
Приложение А Режимы воздействия потока диссоциированного воздуха (мощность анодного питания и давление в барокамере плазмотрона) на поверхность полученных материалов HfB2/SiC и ее средняя температура
( <i>пирометр</i> )
Приложение Б–Микроструктура поверхности и шлифов образцов HfB2/SiC,
подвергнутых длительному воздействию потока диссоциированного воздуха
(оптической микроскопя, СЭМ, рентгеновская компьютерная томография). 535
БЛАГОДАРНОСТИ

#### Введение

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. В настоящее время развитие авиакосмической отрасли и техники специального назначения выявило чрезвычайно острую проблему отсутствия материалов, работоспособных при аэродинамическом нагреве высокоскоростными потоками воздуха до температур, превышающих 2000÷2500°С. Это связано с необходимостью повышения скорости, маневренности, подъемной силы и снижения аэродинамического сопротивления перспективных летательных аппаратов, которые должны иметь радиус кривизны кромок крыльев и острых носовых частей не единицы и десятки сантиметров, как это характерно для действующих на сегодняшний день изделий, а десятые доли миллиметров, что вызывает нагрев деталей вблизи точек или линий полного торможения потока до температур 2000÷2700°С. При этом традиционные высокотемпературные материалы на основе C//C-, C//SiC- и C//C–SiC-композитов не выдерживают столь жесткого воздействия.

Известно, что основными компонентами ультравысокотемпературных керамических материалов (UHTC – ultra-high-temperature ceramic) для применения при высокоскоростном аэродинамическом нагреве в деталях с острыми кромками являются бориды металлов, прежде всего, дибориды циркония и гафния, которые помимо своих высоких температур плавления (3000÷3250°C) и достаточно хороших для керамических материалов механических свойств обладают повышенной теплопроводностью при температурах до 2000÷3000°C, что позволяет отводить тепло от перегретых кромок. Основным недостатком таких материалов является низкая окислительная стабильность в кислородсодержащих средах, что в мировом научнотехническом сообществе нивелируется за счет введения в состав материалов компонентов, образующих при окислении с оксидом бора вязкие стекла, которые препятствуют диффузии кислорода в более глубокие слои материала. Прежде всего, это – карбид кремния, то есть состав материалов указанного выше назначения представляет собой преимущественно композиты ZrB<sub>2</sub>/SiC и HfB<sub>2</sub>/SiC.

Для улучшения свойств этих материалов (увеличения окислительной стабильности и трещиностойкости, оптимизации механических характеристик, предотвращения отслоения окисленной части материала под воздействием потока диссоциированного воздуха) предлагается введение в их состав других компонентов: ультратугоплавких карбидов TiC, ZrC, HfC, TaC, ZrC–TaC, HfC–TaC и тугоплавких оксидов, прежде всего, на основе оксидов циркония, гафния и РЗЭ.

Необходимо отметить, что ряд вышеназванных соединений или не производится на территории Российской Федерации, или существует производство крупнодисперсных порошков, поэтому создание научных основ технологии тугоплавких оксидов и карбидов как компонентов высоко- и ультравысокотемпературных материалов и покрытий имеет и аспект импортозамещения.

Отдельной задачей является получение указанных компонентов, в первую очередь, карбида кремния, в высокодисперсном, нанокристаллическом состоянии, что позволит как сделать более энергоэффективными существующие технологии получения материалов за счет снижения температуры и времени спекания керамики, улучшить свойства получаемых материалов, так и создать принципиально новые технологии, например, в результате модифицирования порового пространства уже изготовленных материалов путем шликерного заполнения нанопорошками или *in situ* создания тугоплавких модифицирующих матриц с применением золь-гель техники.

Таким образом, задача разработки новых методов создания ультравысокотемпературных материалов на основе диборидов гафния или циркония, модифицированных карбидом кремния, с улучшенными характеристиками, новых подходов, позволяющих снизить температуры их изготовления с обычно применяющихся 2000÷2200°C до 1700÷1900°C, а также разработки методов синтеза высокодисперсных тугоплавких карбидов и оксидов металлов, перспективных для усовершенствования свойств материалов состава HfB<sub>2</sub>/SiC (включая окислительную стойкость под воздействием высокоскоростного потока диссоциированного воздуха) путем высокотехнологичного введения в их состав данных модифицирующих компонентов, является чрезвычайно **актуальной.** 

Целью данной работы являлась разработка научных основ синтеза высокодисперсных тугоплавких карбидов и оксидов металлов как компонентов перспективных ультравысокотемпературных материалов на основе диборидов гафния и циркония, модифицированных карбидом кремния, апробация новых подходов к созданию материалов данного типа, изучение поведения полученных ультравысокотемпературных керамических материалов в том числе и под воздействием высокоэнтальпийных потоков воздуха.

Учитывая комплексный характер работы, сочетающей необходимость осуществления неорганического синтеза и задействования подходов коллоидной химии, высокотемпературного синтеза, в том числе при пониженном давлении, разработку методик изготовления ультравысокотемпературных материалов (горячее прессование, искровое плазменное спекание) и их испытания в условиях, моделирующих аэродинамический нагрев высокоэнтальпийными потоками воздуха, для решения основной фундаментальной проблемы, над которой в настоящее время работают коллективы практически из всех регионов мира, необходимо выделить ряд конкретных объемных, взаимосвязанных и трудозатратных задач:

1) Изготовление на основе коммерчески доступных порошков методом искрового плазменного спекания модельных ультравысокотемпературных керамических материалов состава HfB<sub>2</sub>/SiC, содержащих от 10 до 45 об. % карбида кремния, обладающих достаточно высокой пористостью (до 40 %). Изучение их поведения под воздействием потока диссоциированного воздуха при температурах поверхности до 2700°C с использованием индукционного плазмотрона. Выявление особенностей процесса их окисления для целенаправленного поиска путей улучшения характеристик.

2) Развитие методов синтеза нанокристаллического карбида кремния как необходимого компонента ультравысокотемпературных керамических композиционных материалов, прежде всего, с применением золь-гель технологией.

3) Разработка методов синтеза сверхтугоплавких нанокристаллических индивидуальных (TiC, ZrC, HfC и TaC) и сложных карбидов (Ta<sub>4</sub>ZrC<sub>5</sub> и Ta<sub>4</sub>HfC<sub>5</sub>)

при относительно низких температурах (≤1500°С) как перспективных компонентов ультравысокотемпературных материалов.

4) Развитие методов синтеза высокодисперсных оксидов металлов, введение которых в состав ультравысокотемпературных материалов может значительно модифицировать образующийся под воздействием высокоэнтальпийных потоков воздуха защитный стекловидный слой и снизить скорость окисления объемной части материала, а также способствовать стабилизации в тетрагональной модификации образующегося диоксида гафния или циркония, предотвращая разрушение окисленной области и существенное изменение геометрии детали.

5) Разработка методов изготовления ультравысокотемпературных керамических материалов состава HfB<sub>2</sub>/SiC с нанокристаллической фазой карбида кремния, позволяющих снизить температуру получения изделий до 1700÷1900°C, но обеспечивающих достижение плотности до 90÷95% от теоретической, в результате *in situ* карботермического синтеза SiC непосредственно в ходе горячего прессования или искрового плазменного спекания системы HfB<sub>2</sub>/(SiO<sub>2</sub>–C). При этом высокодисперсный химически активный состав SiO<sub>2</sub>–C наносится на микродисперсный порошок HfB<sub>2</sub> путем гидролиза тетраэтоксисилана в присутствии полимерного источника углерода с применением золь-гель метода, обеспечивающего максимальную равномерность распределения кремний- и углеродсодержащих компонентов и наибольшую однородность получаемых материалов.

Научная новизна работы состоит в:

1) Создании новых энергоэффективных способов изготовления ультравысокотемпературных керамических композиционных материалов состава HfB<sub>2</sub>/SiC, объединяющих стадии карботермического синтеза нанокристаллического карбида кремния и горячего прессования керамики, что в контексте формирования композитов с равномерным распределением компонентов позволяет избежать дополнительных стадий получения высокодисперсного порошка SiC, смешения и совместного помола порошков HfB<sub>2</sub> и SiC; определении зависимости структуры и термического поведения в токе воздуха при нагреве до 1400°C от пористости и содержания карбида кремния (10÷65 об. %).

2) Выявлении особенностей поведения модельных материалов HfB<sub>2</sub>/SiC (10÷45 об. %) с пористостью 20÷39 % при длительном (40÷42 мин) высокоэнтальпийном воздействии потока воздуха, в том числе при температуре поверхности 2500÷2700°C.

3) Получении новых данных о влиянии пористости и соотношения  $HfB_2$ :SiC (содержание SiC от 10 до 65 об. %) на структуру и термическое поведение при нагреве до 1400°C в токе воздуха керамических композиционных материалов  $HfB_2/SiC$ , изготовленных с применением золь-гель метода и горячего прессования композиционных порошков  $HfB_2/(SiO_2-C)$ .

4) Разработке новых подходов к синтезу нанокристаллических карбидов (SiC, TiC, ZrC, HfC, TaC, Ta₄ZrC<sub>5</sub> и Ta₄HfC<sub>5</sub>) при относительно низких температурах (≤1500°С) через золь-гель стадию получения высокодисперсных и химически активных стартовых составов MO<sub>x</sub>-C, где M – Si, Ti, Zr, Hf, Ta.

5) Разработке метода получения окислительно стойкого композиционного порошка HfB<sub>2</sub>/SiC, где карбид кремния является нанокристаллическим и наносится на поверхность микродисперсного порошка HfB<sub>2</sub> с применением золь-гель метода.

6) Разработке новых методик синтеза высокодисперсных тугоплавких оксидов металлов – иттрий-алюминиевого граната (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>), стабилизированного диоксида циркония (8 мол. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 92 мол. % ZrO<sub>2</sub>), оксида циркония-гафнияиттрия (15 мол. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 60 мол. % ZrO<sub>2</sub> – 25 мол. % HfO<sub>2</sub>), соединений со структурой пирохлора (Nd<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и Gd<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub>); определении для трех последних составов особенностей парообразования при температурах выше 2000°С.

7) Разработке методов получения тонких наноструктурированных пленок состава  $Y_3Al_5O_{12}$ , 8 мол. %  $Y_2O_3 - 92$  мол. %  $ZrO_2$  и 15 мол. %  $Y_2O_3 - 60$  мол. %  $ZrO_2 - 25$  мол. %  $HfO_2$ , перспективных для модифицирования порошков карбидов и боридов металлов, и для создания тугоплавких оксидных матриц высокотемпературных композиционных материалов заданного состава.

8) Создании нового метода получения пористой SiC-керамики, включающего карботермический синтез непосредственно в ходе изготовления материала при искровом плазменном спекании или горячем прессовании высокодисперсного химически активного состава SiO<sub>2</sub>–C, полученного золь-гель методом.

9) Разработке нового метода изготовления пористой карбидокремниевой керамики с применением полимерной технологии на основе природного сырья – диатомитового порошка, позволяющего получать изделия сложной формы и варьировать значение пористости.

Практическая значимость работы определяется потребностями современной промышленности в компонентной базе ультравысокотемпературных материалов – высокодисперсных и химически чистых порошках тугоплавких карбидов и оксидов, а также авиационной и ракетно-космической отрасли в материалах, работоспособных при температурах 2000°С и выше под длительным воздействием потока диссоциированного воздуха. Разработанные методики получения наноструктурированных порошков могут быть масштабированы и внедрены в производство.

**Теоретическую значимость** имеют выявленные зависимости реакционной способности прекурсоров класса алкоксоацетилацетонатов металлов при взаимодействии с водой (с образованием связнодисперсных систем) от соотношения лигандов в их координационной сфере.

Полученные данные по процессам парообразования оксидов  $Y_3Al_5O_{12}$ , 15 мол. %  $Y_2O_3 - 60$  мол. %  $ZrO_2 - 25$  мол. % HfO<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и Gd<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> с массспектрометрическим анализом газовой фазы могут быть использованы для прогнозирования высокотемпературного поведения композиционных материалов и термобарьерных покрытий с их участием.

### Методология и методы исследования

При синтезе прекурсоров использовались методы неорганической и координационной химии. Для их идентификации применялись элементный C,H,N,S-анализ (ЦКП ИОНХ РАН), УФ- и ИК-спектроскопия. Процесс гидролиза прекурсоров с последующей поликонденсацией и образованием связнодисперсных систем изучался *с использованием ротационной вискозиметрии*. Синтез нанокристаллических карбидов и оксидов осуществлялся с использованием, преимущественно, золь-гель технологии, гликоль-цитратного метода и карботермического восстановления в условиях динамического вакуума или инертной атмосферы. Получение наноструктурированных пленок заданного состава проводилось методом dip-coating. Термическое поведение реагентов, ксерогелей, получаемых нанопорошков и материалов исследовалось с применением совмещенного ДСК/ТГА/ДТА в интервале от 20 до 1500°C в токе воздуха или аргона. Фазовый состав порошков, пленок и объемных материалов исследовался с применением рентгенофазового анализа (преимущественно, ЦКП ИОНХ РАН). Микроструктура продуктов изучалась с применением атомно-силовой, сканирующей (преимущественно, ЦКП ИОНХ РАН) и просвечивающей электронной микроскопии (АО «НИИЭИ», МГУ им. М.В. Ломоносова). Удельная площадь поверхности и распределение пор по размерам определялись по данным низкотемпературной сорбции азота и ртутной порометрии (Институт химии ДВО РАН, Дальневосточный федеральный университет). Гидродинамические диаметры частиц в суспензиях определялись с применением метода динамического рассеяния света (ИБХ РАН). Изучение мезоструктуры, размеров кристаллитов и фрактальной размерности для ряда объектов выполнено с применением малоуглового и ультрамалоуглового рассеяния нейтронов (МУРН и УМУРН), а также малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МУРР). Изготовление керамических материалов проводилось с использованием методик горячего прессования и искрового плазменного спекания (Институт химии ДВО РАН, Дальневосточный федеральный университет), а также с применением полимерной технологии (совместно с МТУ). Изучение объемной микроструктуры материалов осуществлялось с применением рентгеновской компьютерной микротомографии (МГУ им. М.В. Ломоносова). Исследование поведения образцов под воздействием потока диссоциированного воздуха выполнено на высокочастотном индукционном плазмотроне BГУ-4 (ИПМех РАН), при этом состав газовой фазы пограничного слоя над образцом изучался с использованием эмиссионной спектроскопии.

### Положения, выносимые на защиту:

1) Новые методы получения нанокристаллических карбидов (карбида кремния, сверхтугоплавких карбидов TaC, TiC, ZrC, HfC и сложных карбидов тантала-циркония Ta<sub>4</sub>ZrC<sub>5</sub> и тантала-гафния Ta<sub>4</sub>HfC<sub>5</sub>) при относительно низких температурах ( $\leq 1500^{\circ}$ C) через золь-гель стадию получения высокодисперсных и химически активных составов MO<sub>x</sub>–C, где M – Si, Ti, Zr, Hf, Ta, позволяющие получать высокодисперсные порошки, тонкие пленки и тугоплавкие матрицы композиционных керамоматричных материалов заданного состава.

2) Новый метод изготовления ультравысокотемпературных керамических композиционных материалов состава HfB<sub>2</sub>/SiC, объединяющий стадии карботермического синтеза нанокристаллического карбида кремния и горячего прессования керамики, позволяющий понизить температуры спекания до 1700÷1900°C, избежать дополнительных стадий получения высокодисперсного порошка SiC, смешения и совместного помола с порошком HfB<sub>2</sub>, повысить однородность соответствующих материалов.

3) Новый метод получения пористой SiC-керамики, включающий карботермических синтез непосредственно в ходе изготовления материала при искровом плазменном спекании или горячем прессовании высокодисперсного химически активного состава SiO<sub>2</sub>–C, полученного золь-гель методом.

4) Новые методики синтеза высокодисперсных тугоплавких оксидов металлов – иттрий-алюминиевого граната ( $Y_3Al_5O_{12}$ ), стабилизированных оксидов циркония (8 мол. %  $Y_2O_3 - 92$  мол. %  $ZrO_2$ ) и циркония-гафния (15 мол. %  $Y_2O_3 - 60$  мол. %  $ZrO_2 - 25$  мол. % HfO<sub>2</sub>), соединений со структурой пирохлора (Nd<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и Gd<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Данные об особенностях парообразования  $Y_3Al_5O_{12}$ , Nd<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Gd<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и 15 мол. %  $Y_2O_3 - 60$  мол. %  $ZrO_2 - 25$  мол. % HfO<sub>2</sub> при температурах выше 2000°C.

5) Результаты исследования поведения и деградации под воздействием потока диссоциированного воздуха керамических композиционных материалов HfB<sub>2</sub>/SiC (содержание SiC от 10 до 45 об. %), изготовленных методом искрового плазменного спекания на основе коммерчески доступных порошков HfB<sub>2</sub> и SiC.

6) Данные об изменении состава, окислительной стойкости и микроструктуры композиционных порошков HfB<sub>2</sub>/SiC (где карбид кремния является нанокристаллическим и наносится на микродисперсный порошок HfB<sub>2</sub> с применением золь-гель метода) в зависимости от соотношения компонентов и условий получения.

Личный вклад автора. Лично автором проведен обзор литературных источников по тематике диссертации, поставлены цели и задачи работы, сформулированы подходы к решению конкретных проблем, разработаны экспериментальные методики, осуществлены эксперименты по синтезу высокодисперсных оксидов и карбидов, а также выполнен анализ данных физико-химических методов исследований, совместно с консультантом чл.-корр. РАН В.Г. Севастьяновым проведено обобщение результатов и сформулированы выводы. Термодинамическое моделирование процессов синтеза карбидов выполнено совместно с д.х.н. Ю.С. Ежовым (ОИВТ РАН). Часть экспериментальных работ по синтезу сверхтугоплавких карбидов и оксидов металлов под руководством автора проведена аспирантами Н.А. Игнатовым, Н.П. Симоненко, А.В. Дербеневым, В.А. Николаевым, К.А. Сахаровым, А.С. Мокрушиным и студентом Ф.Ю. Горобцовым. Часть рентгенограмм записана к.х.н. Ю.А. Великодным (МГУ). Термический анализ и получение изображений сканирующей электронной микроскопии выполнены к.х.н. Н.П. Симоненко. Изображения просвечивающей электронной микроскопии получены при содействии к.т.н. В.И. Перепеченых (АО «НИИЭИ»). Исследование мезоструктуры нанопорошков методами МУРН, УМУРН и МУРР проведено Г.П. Копицей (ПИЯФ НИЦ «КИ»). Раман-спектры записаны М. Хаддажем (РУДН, ИОНХ РАН). Разработка методов получения карбидокремниевой матрицы композиционных материалов проводилась совместно с ФГУП «ВИАМ», научной группой под руководством акад. Е.Н. Каблова и к.т.н. Д.В. Гращенкова. Исследование особенностей парообразования некоторых оксидных систем при температурах ≥2000°C осуществлено чл.-корр. РАН В.Л. Столяровой и С.И. Лопатиным (СПбГУ). Применение полимерной технологии для получения пористой карбидокремниевой керамики проведено

совместно с д.т.н. И.Д. Симоновым-Емельяновым и к.т.н. Н.Л. Шембель. Эксперименты по изготовлению керамических материалов методом искрового плазменного спекания проведены совместно с чл.-корр. РАН В.А. Авраменко, к.х.н. Е.К. Папыновым и студентом О.О. Шичалиным. Эксперименты по воздействию на ультравысокотемпературные образцы потока диссоциированного воздуха выполнены д.ф.м.н. А.Ф. Колесниковым и к.ф.-м.н. А.Н. Гордеевым.

Степень достоверности и апробация результатов работы. Использование в работе широкого ряда современных методов исследования, данные которых не противоречат друг другу, обсуждение результатов на Всероссийских и международных научных конференциях позволяет судить о высокой степени их достоверности. Основные результаты работы представлены на 10th International Conference on Silicon Carbide and Related Materials- 2003, ICSCRM 2003 (2003, Lyon, France), High Temperature Ceramic Matrix Composites 5: Proceedings on the 5th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites, HTCMC-5 (2004, Seattle. Washington, USA), Международной школе-конференции SPACE'2006: «Космический вызов XXI века. Новые материалы и технологии для ракетно-космической техники» (2006, Украина, Севастополь), II, III и IV Молодежных научнотехнических конференциях «Наукоемкие химические технологии» (2007, 2009, 2011, Москва), XX, XXI и XXII Всероссийских совещаниях по температуроустойчивым функциональным покрытиям (2007, 2010, 2012, Санкт-Петербург), International Conference on Organometallic and Coordination Chemistry (2008, N. Novgorod, Russia), XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии и молодежной конференции-школе «Физико-химические методы в химии координационных соединений - от молекул до наноматериалов» (2009, Санкт-Петербург), 14th European Conference on Composite Materials ECCM 14 (2010, Budapest, Hungary), IX Международном Курнаковском совещании по физико-химическому анализу (2010, Пермь), 7th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites, HT-CMC 7 (2010, Bayreuth, Germany), Первой Всероссийской Конференции «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем, «Золь-гель-2010» (2010,

Санкт-Петербург), I-VI Конференциях молодых ученых по общей и неорганической химии (2011-2016, Москва), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (2011, Волгоград), Международной научно-технической конференции "Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России" (2012, Москва), 15th Scientific Youth School "Physics and technology of micro- and nanosystem. Silicon Carbide and Related Materials" (2012, Saint-Petersburg), Второй конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель-2012» (2012, Севастополь, Украина), VII и VIII Всероссийских школах-конференциях молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" (Крестовские Чтения) (2012, 2013, Иваново), І и ІІ Всероссийских научных конференциях «Практическая микротомография» (2012, 2013, Казань), XLVII и XLVIII Школах ФГБУ «ПИЯФ» по физике конденсированного состояния ФКС-2013 и ФКС-2014 (2013, 2014, Санкт-Петербург), Конференции «Современные высокотемпературные композиционные материалы и покрытия» (2013, Москва), XIX International Conference on Chemical Thermodynamic in Russia (2013, Moscow), X Международном Курнаковском Совещании по физико-химическому анализу (2013, Самара), The 19th International Conference on Composite Materials (2013, Montreal, Canada), XVII International Sol-Gel Conference (2013, Madrid, Spain), VIII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества» (2014, Иваново), Третьей международной конференции стран СНГ «Зольгель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2014» (2014, Суздаль), V Международной Конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (2014, Суздаль), Конференции «Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия» (2014, Москва), 7-ой Международной конференции «Космический вызов XXI века. Новые материалы, технологии и приборы для космической техники.

SPACE 2015» (2015, Севастополь, Россия), Всероссийской молодёжной конференции с международным участием "Химическая технология функциональных наноматериалов" (2015, Москва), Конференции «Современные достижения в области создания перспективных неметаллических композиционных материалов и покрытий для авиационной и космической техники» (2015, Москва) и других научных мероприятиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований, Президента Российской Федерации, Президиума и Отделения Химии и Наук о Материалах Российской академии наук.

Работа удостоена Премии Президента РФ для молодых ученых в области науки и инноваций за 2010 г. за разработку конструкционных керамических композиционных материалов для перспективных двигательных установок и гиперзвуковых летательных аппаратов (в составе авторского коллектива).

Публикации. По результатам исследования опубликовано 32 статьи в рецензируемых журналах из перечня, рекомендованного ВАК Российской Федерации, 11 патентов РФ на изобретение, 22 статьи в сборниках трудов научных мероприятий и 127 тезисов докладов. Два патента (№ 2339574 и 2350580) отмечены Роспатентом в номинации «100 лучших изобретений России» (2009 г.).

Структура и объём диссертации. Диссертация изложена на 550 страницах, содержит 286 рисунков и 45 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы, методической главы, пяти экспериментальных глав, заключения и списка литературы (570 наименования).

### 1. Обзор литературы по тематике исследований

## 1.1. Современное состояние дел в области создания перспективных ультравысокотемпературных керамических материалов

### 1.1.1. Введение

Решение одной из наиболее остро стоящих проблем современного конструкционного материаловедения – разработки технологий материалов, работос пособных при сверхвысоких температурах в условиях аэродинамического нагрева, важных для осуществления прорыва в создании гиперзвуковых летательных аппаратов и ракетной техники – связано с фундаментальной проблемой направленного выбора составов и разработки методов получения ультравыс окотемпературных материалов. Для уменьшения аэродинамического сопротивления, увеличения подъёмной силы и маневренности сверхзвуковые летательные аппараты должны иметь профили с острыми передними кромками (радиус кривизны от десятых долей до нескольких миллиметров). Врезультате изделие подвергается воздействию мощных тепловых потоков в точке полного торможения (несколько MBт/м<sup>2</sup>), что в свою очередь приводит к тому, что температура поверхности достигает температуры >2000°С [1-20] (до 2500-2700°С), что превышает температуры эксплуатации стандартных материалов, таких как композиты с SiC матрицей, армированной углеродными волокнами (C/SiC). При столь высоких температурах защитный слой карбида кремния на C/SiC композитах становится активным [21-25], что определяет быструю абляцию материала и нивелирование защитных свойств SiC по отношению к армирующим углеродным волокнам. Использование материалов с высокой теплопроводностью обеспечивает быстрое перераспределение избытка тепла и способствует его отводу от линии полного торможения потока в случаекомпонентов с острыми передними кромками.

Таким образом, для применения в качестве компонентов UHTC вещества должны сочетать не только высокую температуру плавления, фазовую стабильность в широком интервале температур от комнатной до предполагаемой температуры эксплуатации, хорошие механические характеристики (в том числе и для продуктов их окисления), но и достаточно высокую теплопроводность – табл. 1. В литературных источниках особое внимание уделяют тугоплавким боридам переходных металлов (в первую очередь,  $ZrB_2$ , HfB<sub>2</sub>, имеющим наибольшую в ряду боридов переходных элементов стойкость к окислению) с добавлением карбидов (SiC [2-12, 14-20, 26-107], сверхтугоплавких карбидов TiC, ZrC, HfC, TaC [1, 3-5, 12, 44, 62, 79, 81, 86, 89, 92, 98, 104, 108-114]), силицидов (MoSi<sub>2</sub>, TaSi<sub>2</sub>, ZrSi<sub>2</sub> [1,2,15,17, 32, 48, 64, 89,91,95, 100, 111, 115-118]), боридов (TaB<sub>2</sub>, CrB<sub>2</sub>, LaB<sub>2</sub>, WB<sub>2</sub> [2, 10, 11, 19, 51, 57, 76, 80, 112, 109, 119]), нипридов [40, 70, 71, 84] и жаростойких металлов (в частности, Ir [2, 32, 120]), с целью увеличить окислительную стойкость материалов на основе ZrB<sub>2</sub> и HfB<sub>2</sub>.



Рисунок 1 – Распределение (%) публикаций, связанных с ультравысокотемпературными материалами, индексированных по указанным соединениям (по данным SciFinder, STNInternational, 2013 г.)

Поисковый библиографический запрос в системе SciFinder (CAS) по ключевым словам, характеризующим данную тематику, позволил получить распределение по частоте упоминания различных химических соединений – рис. 1. Как видно, чаще всего упоминаются ZrB<sub>2</sub> и HfB<sub>2</sub>, а также SiC, которые являются основными компонентами ультравысокотемпературных материалов (UHTC). Несмотря на то, что температуры плавления карбидов циркония и гафния существенно выше, чем таковые для соответствующих дибори-

дов, благодаря более высоким значениям теплопроводности, особенно, высокотемпературной (см. табл. 1), последние считаются более перспективными для указанных применений – рис. 2. Кроме того, для материалов на основе  $ZrB_2$  и HfB<sub>2</sub> отмечаются очень хорошие механические характеристики – высокая твердость [121, 122], прочность (при комнатной температуре зафиксированы значения 500 МПа и выше [14, 17, 26, 65, 66, 68-70, 72, 73, 80, 81, 83, 117, 118]), модуль упругости обычно составляет прикомнатной температуре ~400-500 ГПа [14, 26, 68, 69, 76, 80, 117].

Таблица 1 – Некоторые свойства тугоплавких соединений – перспективных компонентов ультравысокотемпературных керамических композитов

Соединение	Температура	Плотность,	Теплопроводность,	Коэффициент термического расширения,
	плавления, °С	$\Gamma/cM^3$	Bт/(м·К)	1/K
HfC	3890 [123]	12.65 [124]	20 (323 K) [125]	6.19 × 10 <sup>-6</sup> (300-1273 K); [126]
	3960 [127-129]			7.10 × 10 <sup>-6</sup> (300-2273 K); [126]
				7.54 × 10 <sup>-6</sup> (300-2873 K) [126]
TaC	3880 [123]	14.64 [131]	22.2 (300 K) [123]	6.61 × 10 <sup>-6</sup> (300-1273 K) [126];
	3983 [130]	14.58 [124]		7.31 × 10 <sup>-6</sup> (300-2273 K) [126];
				7.80 × 10 <sup>-6</sup> (300-2873 K) [126]
ZrC	3427 [132]	6.54 [134]	20.5 (300 K) [123, 133]	6.73 × 10 <sup>-6</sup> (300-1373 К) [136]
	3500 [133]	6.60 [135]		
	3530 [123]			
	3540 [127-129]			
HfB <sub>2</sub>	3250 [137]	11.18 [139];	51.0 (300 K), [142]	6.3 × 10 <sup>-6</sup> (300-1300 К) [142];
	3380 [138] – pac-	11.21 [140];	60.0 (1300 K), [142]	6.8 × 10 <sup>-6</sup> (1300-2000 К) [142];
	четн.	11.20 [141]	143.0 (2300 K) [142]	6.64 × 10 <sup>-6</sup> (1100-1800 K, [100]) [143];
				6.89 × 10 <sup>-6</sup> (1100-1800 K, [001]) [143];

				$6.39 \times 10^{-6}$ (300-1000 K, [100]) [143];
				6.81 × 10 <sup>-6</sup> (300-1000 K, [001]) [143]
ZrB <sub>2</sub>	3040 [137]	6.09 [151];	58.0 (300 K) [142]	5.9 × 10 <sup>-6</sup> (300-1300 К) [142]
	3000 [144]	6.00 [147]	64.5 (1300 K) [142]	6.5 × 10 <sup>-6</sup> (1300-2000 К) [142]
	3245 [145] – pac-		134.0 (2300 K) [142]	5.92 × 10 <sup>-6</sup> (1100-1800 K. [100]) [143]
	четн.			8.62 × 10 <sup>-6</sup> (1000-2300 K, [100]) [143]
				$7.65 \times 10^{-6} (1000-2300 \text{ K}, [001]) [143]$
MoSi <sub>2</sub>	2030 [148]	6.27 rt [151]	32.7 (922 K) [154]	$8.2 \times 10^{-6}$ (300 K, [100]) [150]
	2088 [149]	6.28 rt [152]	14.4 (1478 K) [154]	9.4 × 10 <sup>-6</sup> (300 K, [100]) [150]
	2000 [150]	6.41 ht [153]		
TaSi <sub>2</sub>	2399 [154]	9.07 [151, 155]		8.5 × 10 <sup>-6</sup> (300-1750 К) [154]
	2400 [123]			
ZrSi <sub>2</sub>	1620 разл. [156]	4.88 [157]	-	-
Ir	2450 [158]	21.52 [159]	147.5 (289.2 K) [162]	9 × 10 <sup>-6</sup> [158]
		22.57 [160]	138.5 (492.2 K) [162]	
		22.56 [161]	139 (500 K) [162]	
SiC	2824 [163]	3.2 [164, 165]	-	(4,7-5,5)× 10 <sup>-6</sup> (300-1773°C) [164]
				5,12× 10 <sup>-6</sup> (300-1300 K) [166]
	•			



Рисунок 2 – Фазовые диаграммы Hf-B [138] (a) и Zr-B [145] (б) (расчетные), а также Hf-C (в) и Zr-C (г) [137-129]

Немаловажным является и тот факт, что при окислении материалов  $ZrB_2(HfB_2)/SiC$  помимо жидких при температуре выше 800-1200°C продуктов (образующих боросиликатное стекло, препятствующее быстрой диффузии кислородав объем материала) формируются также и тугоплавкие оксиды ( $t_{n,n}$  для  $ZrO_2 \sim 2700^\circ$ [167, 168], для  $HfO_2 - 2800-2850^\circ$ C [169, 170]), обладающие низким давлением пара (давление пара MO(g) при t=2160°C для  $ZrO_2$  составляет ~2,88·10<sup>-7</sup>, для  $HfO_2 \sim 1,15\cdot10^{-7}$  атм [171]) и достаточной для предполагаемых условий эксплуатации механической прочностью, что должно обеспечить максимально возможное сохранение геометрии изделия, влияющей на аэродинамические характеристики.

В целом, в области создания ультравысокотемпературных материалов в настоящее время можно выделить два существенно отличающихся, прежде всего приориетными целями, направления. Первое из них связано с модифицированием классических высокотемпературных материалов – C<sub>f</sub>/C- и C<sub>f</sub>/SiC-композитов – тугоплавкими соединениями в виде керамических матриц и/или защитных (антиокислительных) покрыпий, с целью ощутимо увеличить их окислительную стойкость без значимой потерипревосходных термомеханических характеристик базовых материалов [3, 4, 51, 57-64, 88, 108-110, 116, 119, 172-176].

Альтернативным направлением является создание чисто керамических практически беспористых материалов (в последние годы, при некотором их упрочнении путем введения наноразмерных компонентов [33, 90, 97, 102, 103, 177, 178] иликоропких волокон [50, 65, 66, 70-73, 96, 97]) на основе веществ с высокой теплопроводюстью. Это позволит, как уже было сказано выше, осуществить отвод тепла отобластейвблизи точек или линий полного торможения потока, которые будут работать в составе сложносоставной детали – рис. 3 [11, 20, 180-182], различные части которой будут нести разные виды нагрузки – тепловая, окислительная, ударная, сдвиговая и т.д. Дополнительным аргументом выбора дизайна термонагруженных частей летательных аппаратов в виде набора нескольких сегментов является то, что UHICC представляют собой хрупкие керамические материалы (вероятность их разрушения может быть описана при помощи статистики Вейбулла), поэтому с точки зрения ремонтопригодностипредпочтительными являются такие структуры, которые ограничивают размер или объём детали и, следовательно, уменьшают вероятность возникновения дефектов, снижающих прочность.



Рисунок 3 – Конструкция передней кромки крыла, изготовленной из UHTC [11, 20, 180-182]

Детали малого размера легче изготовить, особенно с использованием меюдов горячего прессования или искрового плазменного спекания (spark plasmasuintering, SPS). Если размер отдельных деталей составляет около нескольких сантиметров, то такие компоненты, как передние кромки крыльев или носовые обтекатели, должны состояњ из сегментов. Поверхности раздела между сегментами и места соединения с другими компонентами являются очень важными с точки зрения конструкции [179]. Сегментные структуры разработаны в процессе выполнения программы НАСА «Технология систем выведения следующего поколения» (NGLT) [20], примеры сегментных компонентов передней кромки крыла приведены на рис. 3 и 4.



Рисунок 4 – Сегментные компоненты передней кромки крыла, изготовленные из UHTC [20, 180-182]

Несмотря на бросающуюся в глаза разницу подходов, и для керамических материалов, и для защитных покрытий Ct/Cили Ct/SiC-композитов основную роль играют одни и те же неорганические соединения – сверхтугоплавкие бориды и карбиды циркония, гафния, тантала, некоторые силициды. В

данной работе внимание уделено актуальным вопросам создания ультравысокотемпературных керамических материалов (ultra-high-temperature ceramic, UHTC).

### 1.1.2. Наиболее активно работающие в области создания и изучения материалов ZrB<sub>2</sub>(HfB<sub>2</sub>)/SiC исследовательские группы

Следует отметить огромный вклад советских и российских [136, 183], европейских и американских ученых [184] в дело становления направления создания ультравысокотемпературных материалов для экстремальных условий эксплуатации, однако в последние десятилетия все большую роль начинают играть китайские, иранские и индийские исследователи.

Одним из наиболее активно и давно работающих является коллектив итальянских исследователей из нескольких плотно сотрудничающих организаций – Institute of Science and Technology for Ceramics, National Research Council и CNR ISTEC подруководством F. Monteverde, S. Guicciardi и A. Bellosi, чьи исследования продолжаютразвиваться следующим поколением – L.Silvestroni, D. Sciti, R. Savino, и другими. Работы этой группы являются одними из наиболее разносторонних и касаются как разработки технологии изготовления керамических материалов на основе ZrB<sub>2</sub> и HfB<sub>2</sub> [185], так и их испытаний в условиях, моделирующих аэродинамический нагрев высокоскоростными потоками воздуха [30, 38]. Этот коллектив первым начал проработку возможностей упрочнения получаемой керамики путем введения волокон – коротких углеродных волокон, нанотрубок, оксидных волокон или SiC-вискеров и волокон по типу H-Nicalon (например, [186-187]) что позволяет значительно улучшить их механические свойства.

Еще одной из старейших научных групп является коллектив американских ученых из Missouri University of Science and Technology и University of Missouri Rolla под руководством G.E. Hilmas, W.G. Fahrenholtz, J.W. Zimmermann и в последних работах E.W. Neuman, которые работают в тесном сотрудничестве с I.G. Talmy и J.A. Zaykoski из Naval Surface Warfare Center, Carderock Division. Преимущественно, исследования посвящены изучению механических характеристик и теплофизических свойств получаемых керамических материалов при повышенных температурах [188-189], а также моделированию тепловой и механической нагрузки на керамические материалы на основе диборидов циркония и гафния [190]. W.G. Fahrenholtz внес большой вкладв развитие теоретических основ применения такого рода материалов, опубликовав рядработ по термодинамическому моделированию, в частности, [53].

Помимо этого, активно работали и американские коллеги из NASA Glenn Research Center – на ранних этапах коллектив Q-G. N. Nguyen, E.J. Opila, R.C. Robinson [41, 50, 89, 191], а далее M.Singh, R. Asthana [192]. Следует отметить, что в последние годы в открытой печати работы этих авторов встречаются не часто. Сотрудница NASA Ames Research Center S.M. Johnson систематически выступает с полными обзорными сообщения об основах технологии и современном состоянии области создания ультравысокотемпературных материалов [20, 27, 32, 181, 182].

Совместно с группой Фаренхольща созданием и испытанием ультравыс околемпературных материалов с применением плазмотронов занимаются в SRI International (США–J. Marschall, D.A. Pejakovic) и von Kármán Institute for Fluid Dynamics (Бельгия – D.G. Fletcher и др.) [34, 45, 46, 49, 193]. Внушительный вклад в развитие данных исследований в настоящее времявносят работы группы исследователей из Imperial College London (Великобритания), в первую очередь, группа W.E. Lee, D.D. Jayaseelan, E. Zapata-Solvas, C.M. Carney, P. Brown, в которых подробно рассматриваются вопросы формирования окисленного слоя и изъккиваются возможности его модифицирования для увеличения прочности и стойкостик термоудару [194-197].

Очень большой объем исследований в различных, но смежных направлениях проводится в Harbin Institute of Technology (Китай), преимущественно под руководством W. Han, X. Zhang, P. Hu, J. Han и других, которые помимо создания и изучения термического поведения керамических композиционных материалов (например, 198, 199]) основное внимание уделяют созданию защитных слоев на основе ZrB<sub>2</sub>(HfB<sub>2</sub>)/SiC, в том числе и модифицированных сверхтугоплавкими карбидами, на графиювых депалях или углерод-углеродных композитах [200-201], исследованию механических характеристик и термостойкости при циклировании и под воздействием ацетиленовых горелок. Среди других китайских организаций, работающих в этой области, можно отметить: Northwestern Polytechnical University, Shanghai Institute of Ceramics, Dalan University of Technology, National University of Technology, Zhengzhou University и др.

К точкам роста необходимо отнести появившиеся с 2013 г. исследования коллег из Ирана, в первую очередь, из University of Tabriz–M. Shahedi Asl, M. Jaberi Zamharir, M. Ghassemi Kakroudi (например, [202-206]).

Получением композиционного порошка для изготовления керамики на основе диборидов циркония и гафния (как со спекающими добавками, так и приболее жестких условиях прессования) активно занимаются индийские ученые, в первую очередь из Defence Metallurgical Research Laboratory, Indian Institute of Technology *и*CSIR-CGCRI. Из ученых необходимо выделить К.К. Ray, V. Jayaram, M. Mallik, V.V. Bhanu Prasad, S. Chakrabarty, R. Mitra [207-208].

Достаточно большое количество публикаций по указанной тематике принадлежит японским ученым (большинство – патенты), что связано с работой крупных промышленных компаний, например, Hitachi Ltd или Asahi Glass Co Ltd. Украинские коллеги продолжают традиции, заложенные Г.В. Самсоновым, в частности, в работах А.Д. Панасюка, О.Н. Григорьева и О.В. Коротеева из Института проблем материаловедения НАНУ [209].

Из российских коллег необходимо отметить научную группу из Всероссийского института авиационных материалов (ВИАМ) под руководством Д.В. Гращенкова [210], проводящих исследования по созданию методом искрового спекания и испыпаниям материалов состава HfB<sub>2</sub>/SiC. Традиционно продолжаются работы научной группы из Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН под руководством ИБ. Баньковской, продолжающие ее совместные работы с чл.-корр. РАН В.А. Жабревым и изучающие возможности повышения окислительной стойкости покрытий на основе диборидов циркония и гафния на графите [211].



Помимо этого, некоторые исследования в рамках близкой тематики осуществляются в Пермском национальном исследовательском политехническом университете, в «Технология» ΟΗΠΠ им. А.Г.Ромашина и в Санкт-Петербургском государственном технологическом инсти-

Рисунок 5 – Распределение публикаций по ультравысокотемпературным материалам UHTC ZrB<sub>2</sub>(HfB<sub>2</sub>)/SiC по странам (SciFinder, STNInternational, 2016 г.)

туте (Техническом университете).

В целом, как видно из рис. 5, исследования по данной стратегической тематике, связанной с разработкой и исследованиями ультравысокотемпературных материалов на основе диборидов циркония и гафния, модифицированных карбидом кремния, наиболее интенсивно протекают в Китае (по различным направлениям), продолжаются

на высоком научном и техническом уровне в США, Японии и Европе (включая проработку новых идей), начинаются в Иране и Индии. Работы ученых и технологов из Российской Федерации в настоящее время несколько запаздывают, что свидетельствуето необходимости их активной поддержки.

# 1.1.3. О тепловом балансе в условиях взаимодействия деталей с острой кромкой с гиперзвуковым потоком [13, 17, 39]

Наиболее ясно и лапидарно процесс перераспределения тепла при аэродинамическом нагреве деталей с острой кромкой описан в работах [13, 17, 34, 39]. Прежде всего, следует отметить, что термин «острая передняя кромка» относится к изделиям, радиус кривизны которых существенно меньше основных габаритов: для так называемых «затупленных» кромок многоразовых аппаратов типа Буран или Шаттл характерны радиусы кривизны порядка десятков сантиметров, а для современных иперспективных концепций гиперзвуковых летательных аппаратов предполагаются радиусы кривизны от миллиметров до долей миллиметров. Затупление краевых поверхностей применялось для смягчения тепловой нагрузки, связанной с преодолением атмосферы. На рис. 6 проиллюстрирован случай отклонения части тепла за счетсформировавшейся ударной волны, в результате с учетом траектории движения максимальная температура носовых частей и передних кромок аппарата ограничивается ~1650°С, однако такая конструкция ограничивает также и маневренность, и скорость.



Рисунок 6 – Взаимодействие высокоскоростных воздушных потоков с затупленными (радиус кривизны десятки сантиметров) и острыми (радиус кривизны от единиц до долей единиц миллиметров) краями конструкции [39]



Рисунок 7 – Результаты моделирования распределения температуры по образцу состава ZrB<sub>2</sub>/SiC с радиусом кривизны 0,14 мм и высотой 0,5 мм, H<sub>0</sub>=16 МДж/кг (в предположении существенног о окисления материала и роста пористости за счет отг онки SiO) [17]

Для гиперзвуковых летательных аппаратов улучшение маневренности связаю с обеспечением ламинарного потока по всей поверхности, что требует применения острых кромок, предполагающих осуществление прежде всего конвективного нагрева локальных областей до температур ≥2000°С (на рис. 7 приведен результат моделирования нагрева детали с остройкромкой высокоэнтальпийным потоком диссоциированного воздуха H<sub>0</sub>=16 МДж/кг с учетом частичного окисления исходного материала ZrB<sub>2</sub>-SiC [17]).

В результате поступившее тепло от нагретого потока газа (q<sub>conv</sub>) и тепловых эф-

фектов протекающих на поверхности химических процессов (окисление материалов и осуществление катализируемых поверхностью процессов рекомбинации аюмов кислорода и азота – q<sub>chem</sub>) может быть потрачено при теплопереносе от наиболее нагретых частей к менее нагретым, где может осуществиться обратное излучение (q<sub>rad</sub>), и путем передачи его вглубь материала за счет теплопроводности для задействования активной системы охлаждения [212].



Рисунок 8 – Отвод тепла от перегретых острых кромок в случае высокой теплопроводности материалов – так называемый «тепловой насос» [13]

В случае достаточно высокой теплопроводности материала при резком повышении температуры в локальных областях не будет происходить разрушение от теплового удара и керамический композит сможет пропускать тепло через себя, в итоге выводя его из системы – рис. 8. В работе [13] подробно изложены некоторые аспекты взаимодействия гиперзвуковых потоков (числа Maxa >5) с острыми кромками крыльев или носовыми частямис точки зрения аэротермодинамики. Так, на рис. 9 показано, что непосредственно перед острой носовой частью и кромками крыла формируется ударная волна, проходя через которую газы резко нагреваются и частично подвергаются диссоциации и ионизации, т.е. молекулы O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> распадаются на атомарные кислород (этот процесс пролекаетпреимущественно – за счет более слабой связи в O<sub>2</sub> по сравнению с N<sub>2</sub>) и азот. Реакции каталитической рекомбинации на поверхности за счет своей экзотермичности могут вносить существенный вклад в нагрев поверхности помимо основной доли конвективного нагрева в точке полного торможения. Радиационный нагрев от горячих ионизированных газов в потоке зачастую тоже играет некоторую роль в повышении температуры наиболее термонагруженной локальной области.



Рисунок 9–Особенности гиперзвукового потока(а) и энерг етический баланс поверхности (b) [13]

Конвективная составляющая поглощаемого поверхностью тепла (q<sub>conv</sub>) зависиг от скорости, давления и температуры набегающего потока, состава газа, геометриитела и того, является ли поток ламинарным или турбулентным. Создание турбулентности в результате высокой шероховатости поверхности может значительно увеличиь конвективный нагрев.

В набегающем потоке достаточно высокое содержание диссоциированных газов (на рис. 10 показаны относительное содержание O, O<sub>2</sub>, N, NO и N<sub>2</sub> при температуре поверхности ~1800-2000 (L) и 2300-2600°C (H) [10]), которые кроме участия в химических реакциях с материалом (при его окислении) могут также участвовать в реакциях каталитической рекомбинации с образованием молекул O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и NO.





Вработе [48] показано, что атомарный кислород существенно более химически активный – толщина окисленного слоя при равных содержаниях кислорода в случае О выше по сравнению с  $O_2$  (по данным [52], при температуре 1500°С и равных парциальных давлениях – в 1,5 раза). Все названные процессы являются экзотермическими, в результате может быть передана дополнительная энергия на поверхность. В первом приближении соответствующий тепловой

поток q<sub>chem</sub> пропорционален коэффициенту  $\gamma$  (может варьироваться от 0 до 1), описывающему общую каталитическую активность в реакциях рекомбинации. Кроме того, при количественном моделировании процессов следует учитывать концентрацию и молярные массы реагентов, энергию диссоциации молекул O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и NO.

Отвод энергии от перегретых областей также можно разделить на две составляющие – за счет повторного излучения с относительно холодных боковых поверхностей q<sub>rad</sub> (в некоторых источниках q<sub>rerad</sub>) и за счет переноса вглубь материала за счет тепло-проводности q<sub>cond</sub>.

Излучательная компонента ( $q_{rerad}$ ) является функцией температур окружающей среды и стенки, коэффициента Стефана-Больцмана  $\sigma$  и коэффициента излучения  $\epsilon$ , который зависит от температуры и может изменяться от 0 до 1 ( $\epsilon$ =1 для абсолютно черного тела).

Кондуктивный теплоперенос ( $q_{cond}$ ) зависит от местного градиента температури теплопроводности материала ( $\lambda$ ).

Обобщая вышесказанное, следует выделить некоторые характеристики материалов, которые позволяли бы обозначить их в качестве перспективных для использования в гиперзвуковых летательных аппаратах: кроме высоких температур плавления и фазовой стабильности в широком интервале температур материалы должны иметь достаточно высокую окислительную устойчивость, в том числе и в реакциях с атомарным кислородом, минимальную каталитическую активность в экзотермических реакциях поверхностной рекомбинации, высокую теплопроводность, за счет которой может быть отведено тепло от сильно перегретых областей, и высокий коэффициент излучения для улучшения процесса переизлучения полученного тепла с относительно холодных боковых поверхностей.

### 1.1.4. Об особенностях процесса окисления ультравысокотемпературных материалов на основе боридов металлов

Процессы окисления материалов на основе тугоплавких боридов, преждевсего, циркония и гафния с добавлением карбида кремния описаны довольно подробно имногосторонне [2, 8, 10, 35, 36, 38-42, 49, 52-55, 75-77, 87, 89-94, 103, 107, 111, 118, 213, 214], поэтому детально на данном вопросе останавливаться не имеет смысла, необходимо лишь коротко обозначить наиболее важные моменты.

Как известно, несмотря на присутствие в системах ZrB<sub>2</sub>/SiC и HfB<sub>2</sub>/SiC эвтектик с температурами плавления существенно ниже, чем температуры плавления индивидуальных компонентов (23-27 мол. % ZrB<sub>2</sub> – 77-73 мол. % SiC: T<sub>пл</sub> = 2270°C[215]; 25 мол. % HfB<sub>2</sub> – 75 мол. % SiC: T<sub>пл</sub> = 2360°C [216], рис. 11), деструкция материалов указанного состава начинается при еще меньших температурах из-за окисления компонентов кислородом воздуха.

Окисление материалов Zr(Hf)B<sub>2</sub>–SiC при температуре ниже ~1000-1200°C (взависимости от состава атмосферы и давления) происходит по реакции:

$$ZrB_{2(c)} + 5/2O_{2(g)} = ZrO_{2(c)} + B_2O_{3(l)}$$
(1)

При температурах выше 450°С оксид бора является жидким; за счет большого краевого угла смачивания на оксиде циркония или гафния он распределяется в образу-


Рисунок 11 – Схема диаграмм состояния систем SiC-Me<sup>IV-VI</sup>B<sub>2</sub>; T<sub>пл</sub> – в<sup>°</sup>С, содержание MB<sub>2</sub> – в мольных процентах

ющихся порах, заполняя их и затрудняя дальнейшую диффузию кислорода вглубь материала.

Повышение температуры до ~1100°С существенно уменьшает защитные свойства слоя жидкого В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> вследствие его активного испарения с поверхности образца.

$$B_2 O_{3(1)} = B_2 O_{3(g)}$$
(2)

Для решения этой проблемы в состав высокотемпературного материала добавляется карбид кремния, который при тем-

(3)

пературах выше 1000-1200°С (в зависимости от дисперсности SiC, давления, состава атмосферы) также подвергается окислению:

$$SiC_{(c)} + 3/2O_{2(g)} = SiO_{2(l)} + CO_{(g)}$$

Выделяющийся диоксид кремния образует с оксидом бора вязкое боросиликатное стекло с высокой температурой кипения, что способствует затруднению диффузии кислорода к неокисленным областях материала (в соответствии с уравнением Сюкса-Эйнштейна, коэффициент диффузии обратно пропорционален вязкости среды, в которой происходит транспорт). Это препятствует развитию процесса дальнейшего окисления, а также приводит к подавлению перехода B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в газовую фазу за счетуменьшения его активности *а* в составе системы SiO<sub>2</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

На рис. 12 приведена диаграмма состояния системы SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [217], имеющиеся источники свидетельствуют о присутствии эвтектики с содержанием SiO<sub>2</sub> 7,6÷9,4 мол. % и температурой плавления  $417 \div 456^{\circ}$ C. Термодинамические свойства оксидов бораи кремния в расплавах и стеклах, в том числе изменения активностей в зависимости от состава, а также состав газовой фазы, исследовались в работах [218-221]. На рис. 13 приведено изменения активностей при температурах 1202 (рис. 13а [218]) и 1450°C (рис. 13б [219-220]). Как видно, в данных условиях активность оксидаборапри образовании системы SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> значительно снижается.







Рисунок 13 – Активности B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> в стеклах и расплавах SiO<sub>2</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температурах 1202 [218] и 1450°C [219-220]

Масс-спектральные исследования (эффузионный метод Кнудсена, глубокий вакуум) показали, чю при температурах 1177-1227°С в газовой фазе не обнаружены кремнийсодержащие ионы [218], в то время как при температурах 1530-1730°С в газовой фазе над расплавами стекол обнаружены B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO, O и O<sub>2</sub> [221].

Возвращаясь к окислению ультравысокотемпературных керамических материалов ZrB<sub>2</sub>(HfB<sub>2</sub>)/SiC необходимо отметить, что упомянутые масс-спектральные исследования согласуются с экспериментальными данными по испытаниям образов в плазмотроне. На рис. 14 [45] показаны результаты исследования поведения образца ZrB<sub>2</sub>/SiC, выполненные в Kármán Institute for Fluid Dynamics, Belgium: как видно, при формировании при ~1400-1550°С вязкого SiO<sub>2</sub>-содержащего расплава, обедненного В2О3 в результате его испарения, дальнейшее окисление ZrB<sub>2</sub> затруднено барье-

38

ром борос иликатного стекла, переход борсодержащих форм в газовую фазу практически прекращается.



Рисунок 14—Интенсивности полос газообразных В, ВО и ВО<sub>2</sub> в эмиссионном спектре в пограничном слое над образцом ZrB<sub>2</sub>/30об.%SiC(плазмотрон Kármán Institute for Fluid Dynamics, Belgium [45]; сверху - температурный режим

Большинство исследователей отмечают, при что окислении Zr(Hf)B<sub>2</sub>/SiC-материалов происходит формирование слоистой структуры окисленной области, при этом боросиликатное стекло преимущественно концентрируется на поверхности материала, ниже расположен слой пористого ZrO<sub>2</sub> или HfO<sub>2</sub>, частично заполненного стеклом, далее в некоторых случаях наблюдается образование слоя  $ZrB_2(HfB_2)$ , имеющего пористую структуру и обедненного по SiC, ниже которого располагается неокисленный материал – рис. 15 [53].

Объяснение сложившейся ситуации дано в работах [8, 53, 55] и последующих [35, 36, 42]. В результате образования диффузионных затруднений для транспортакислорода в объем материала на границе раздела фаз создается пониженное парциальное давление кислорода, недостаточное для осуществления окисления ZrB<sub>2</sub>(HfB<sub>2</sub>), но обеспечивающее при повышенных температурах (>1500°C) переход к активному окислению карбида кремния по реакции:

$$SiC_{(c)} + O_{2(g)} = SiO_{(g)} + CO_{(g)}$$
 (4)

Окисленный ранее ZrB<sub>2</sub>(HfB<sub>2</sub>) создает пористую каркасоподобную структуру, заполненную жидким борос иликатным стеклом, которое за счет образующихся газообразных продуктов начинает выдавливаться наружу, но не отрывается от поверхности благодаря сцеплению капиллярными силами со стенками тонких каналов в ZrO<sub>2</sub> или HfO<sub>2</sub>. Таким образом, в пористом (зачастую с цилиндрическими порами, хотя и далеко



Рисунок 15 – Микроструктура (а) среза материала ZrB<sub>2</sub>– 30об.%SiC и карта распределения элементов O (b), Si (c) и Zr (d) после его окисления при 1500 °C в течение 30 мин [53]

не всегда) массиве тугоплавких ZrO<sub>2</sub>(HfO<sub>2</sub>), обеспечивающем механическую прочность окисленному слою (так называемых «solid pillars»), дополнительно усиленном за счет взаимодействия с жидким стеклом, частично находящимся в порах, а частично покрывающим каркас и образующий так называемую «liquid roof», образуются полости, наполненные газами: диф-

фундирующими от зоны реакции к поверхности продуктами активного окисления карбида кремния (SiO и CO) и поступившим после транспортировки через боросиликатюе стекло кислородом, который и реагирует на нижней границе стекла с монооксидом кремния, наращивая толщину жидкого слоя:



(5)

Схематически ЭТОТ процесс наглядно изображен в [35] – рис. 16. Подобное распределение слоев достаточно выгодно с точки зрения теплообмена при аэродинамическом нагреве, поскольку известно, что каталитичность стекловидных покрытий в реакциях поверхностной рекомбинации существенно ниже, чем

Рисунок 16 – Схематичное изображение формирования при окислении материала ZrB<sub>2</sub>/SiC пористого каркаса ZrO<sub>2</sub>, верхнего слоя жидкого стекла, связанного с порами в ZrO<sub>2</sub> капиллярными силами, и зоны, обедненной SiC за счет его активного окисления [35]



Рисунок 17 – Схематическое изображение распределения слоев и протекающих процессов при температуре поверхности >1750 °C (а) [35] и данные эмиссионной спектроскопии при воздействии высокоэнтальпийног о воздуха на образец ZrB₂/30об.%SiC [10]: верхняя кривая – температурный режим, нижние – изменение содержания Si- и B-содержащих молекул в газовой фазе

для оксидов циркония или гафния, а коэффициент излучения определяется в большой мере материалом, расположенным под слоем стекла – (ZrB<sub>2</sub>(HfB<sub>2</sub>) и SiC, имеющими при различных температурах  $\varepsilon \sim 0.8-0.9$ ). В то же время для ZrO<sub>2</sub> и HfO<sub>2</sub> коэффициент излучения в высокотемпературной области может составлять и 0,5-0,6.

Однако при повышении температуры, связанной с заданным увеличением мощности набегающего теплового потока, наблюдается испарение с поверхности кроме борсодержащих соединений также и кремнийсодержащих – SiO, SiO<sub>2</sub>.

Это наглядно можно видеть на рис. 17 [8, 10]: при превышении температуры поверхности модельного образца состава ZrB<sub>2</sub>/30об.% SiC до значения 1700-1750°C (вторая ступень на кривой нагрева) произошло резкое увеличение количества борсодержащих молекул, а также появились сигналы от кремнийсо-

держащих соединений. На всем протяжении наиболее высокотемпературной стадии (~1 мин) поддерживается высокая концентрация оксидов кремния и бора в газовой

фазе, что значит их отгонку из стекловидного поверхностного слоя, появление на поверхности залегавшего ранее ниже пористого каркаса  $ZrO_2$  с совершенно другимикаталитическими и излучательными характеристиками, что приводит и к изменению химии поверхности. Подобная ситуация наблюдалась в работах [56, 222-224]: в результате выдерживания образца HfB<sub>2</sub>/35об.% SiC в потоке диссоциированного воздухапри температуре 2600-2650°C в течение 9 мин образовалась слоистая окисленная зона, которую можно условно подразделить на 4 области (рис. 18). Причем верхний слой по данным EDX-анализа почти исключительно состоит из HfO<sub>2</sub>.



Рисунок 18 – Морфология шлифа образца HfB<sub>2</sub>/35об.%SiC после плазмохимического воздействия, оптическая микроскопия [56]

Измеренная в работе [10] излучательная способность  $ZrB_2$ -SiC при жестких условиях нагрева понизилась с ~0,9 до ~0,8; каталитическая же активность поверхности изменилась кардинально: с ~3.10<sup>-3</sup> до 0,2-0,3. Это явление косвенно подтверждается данными [56, 221-223], т.к. отсутствие явной зависимости температуры поверхности от внешнего давления диссоциированного воздуха говорит именно о формировании высококатали-

тичного верхнего слоя. На поверхности в работе [10] также наблюдались частицы диоксида циркония, что, вероятно, способствует увеличению химической составляющей тепловых потоков и, соответственно, увеличению температуры поверхности, что может вести к разрушению острых кромок изделий.

Парциальное давление кислорода в газовой смеси высокоэтальпийного потока также оказывает существенное влияние на характер окисления композиционных материалов Zr(Hf)B<sub>2</sub>–SiC [42, 52]. В работе [52] выполнено систематическое исследование окислительной стойкости горячепрессованных образцов керамики ZrB<sub>2</sub>-20об.% SiC в установке разрядной плазмы с микроволновой ионизацией (microwave-discharge plasma apparatus) при температуре 1500°C и различных парциальных давлениях кислорода (60000, 20000, 4000, 1000, 100 и 10 Па). Показано, что при высоких давлениях O<sub>2</sub> (60

кПа) образуется практически гладкий стекловидный слой (по данным РФА, кристаллическая фаза, содержащаяся в его объеме, представляет собой моноклинный  $ZrO_2$ ), при  $p(O_2)$  20 кПа, а особенно, при 4 кПа над поверхностью начинают проступать частицы  $ZrO_2$  (рис. 19), за счет испарения SiO<sub>2</sub> и B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При более низких парциальных давлениях кислорода (1000, 100, 10 Па) образуется лишь пористый каркас  $ZrO_2$ ; SiC в этом случае подвергается активному окислению (этот факт подтверждается и микрофотографиями срезов образцов по данным СЭМ [52]). Изменение толщины окисленной областив зависимости от  $p(O_2)$  имеет экстремальный характер.



Рисунок 19 – Микроструктура поверхности образцов ZrB<sub>2</sub>/20 об. % SiC после окисления при 1500 °C (30 мин) при различных парциальных давлениях кислорода: (a) – 60000, (b) – 20000, (c) – 4000, (d) – 1000, (e) – 100, (f) – 10 Pa [52]

соответствии с вероятными уравнениями:

$$SiC_{(c)} + SiO_{2(s,l)} = 2 SiO_{(g)} + C_{(s)}$$

$$SiC_{(c)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = SiO_{(g)} + C_{(s)}$$
(6)
(7)

Таким образом, для прогнозирования окислительных процессов на поверхности и в объеме материалов Zr(Hf)B<sub>2</sub>/SiC чрезвычайно важно досконально разобраться в термодинамических и кинетических аспектах перехода от пассивного окисления SiC к активному [21-25], посколькувнекоторых экспериментальных работах [26, 42] в окисленном слое присутствуют и включения углерода, который по термодинамическим расчетам может образовываться при еще более низких парциальных давлениях О2 в

В целом, из-за того, что по мере увеличения расстояния от поверхности материала возникает существенная разница в составе твердой фазы и газообразных реагенюв, парциальном давлении различных компонентов, температуре (в результате низкойтеплопроводности ZrO<sub>2</sub> и HfO<sub>2</sub>) необходимо рассматривать все возможные реакции в этой сложной системе, даже самые маловероятные на первый взгляд, включая и процессы с участием элементарного кремния, оксикарбидов и оксиборидов кремния и циркония (гафния), образования циркона и гафнона.

## 1.1.5. Методы изготовления ультравысокотемпературных керамических материалов состава ZrB<sub>2</sub>/SiC и HfB<sub>2</sub>/SiC, влияние дисперсности и введения упрочняющих добавок

Поскольку химические свойства компонентов ультравысокотемпературной керамики не позволяют принципиально избежать процессов окисления и деградации, ведутся активные и разноплановые работы по поискам способов максимально нивелировать эти отрицательные изменения.

Подавляющее большинство работ в данной области направлено на создание наиболее плотных керамических материалов (оптимально с нулевой пористостью), что не только оптимизирует механические характеристики материала Zr(Hf)B<sub>2</sub>/SiC(илиматериалов на основе сверхтугоплавких карбидов), но и затрудняет процесс проникновения кислорода вглубь UHTC. Для этих целей наиболее часто используются методы:

1) Прессования с последующим спеканием [1, 10, 84, 131, 183] (в данном случае, очевидно, не удается обойтись без применения спекающих компонентов, например, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, MoSi<sub>2</sub>).

2) Горячего прессования при температурах 1900-2100°С и нагрузках ~20-50 МГа – используется в подавляющем большинстве работ [5-9, 14-17, 19, 26, 30, 32, 34, 37, 38, 40, 42, 45, 47, 49, 52, 65-73, 75, 76, 83-87, 89, 90, 92, 93, 95, 106, 107, 117, 118, 224, 226].

3) Наиболее прогрессивным методом является искровое плазменное спекание (SPS, spark plasma sintering, puc. 20) [31, 43, 54, 56, 95-102, 114, 177, 178, 227], которое позволяет при меньших температурах получать плотные образцы даже наиболее туго-

плавких из известных карбидов [112, 113, 228-230], которые обладаютобъемным наюструктурированием в случае, если использовались наноразмерные исходные порошки, синтез которых является отдельной и сложной химико-технологической задачей [231-234].



Рисунок 20 – Принципиальная схема установки (а) и процесса SPS-получения керамики (б) [237]

Еще одним из используемых меюдов получения сверхвысокотемпературной керамики являются разные модификации высокотемпературного самораспространяющегося синтеза (СВС), который инициируется при приложении повышенной температуры и внешнего давления [44, 61, 81, 82, 103, 104]. В качестве исходных веществ используются порошки циркония или гафния, их гидриды, кремний, карбид кремния, оксиды циркония или гафния в реакциях с В<sub>4</sub>С и другие вариации.

В существенно меньшем масштабе и в основном для создания тугоплавких защитных матриц и покрытий на C<sub>f</sub>/C- и C<sub>f</sub>/SiC-композитах применяются методы пропитки полимерным прекурсором с последующим пиролизом (PIP, polymer im-

pregnation and pyrolysis) и химического осаждения из газовой фазы, а зачастую и комбинация этих подходов [3, 4, 58, 62, 63, 108-110, 119, 175, 176, 225]. Для эффективного применения данных методов необходима разработка прекурсоров и стартовых реагентов с заданными свойствами [235-236].

Подход к увеличению окислительной стойкости путем формирования максимально плотных материалов не лишен логики (особенно, имея в виду требования по механическим характеристикам). Однако в [56, 222-224] приводятся результаты изучения поведения под воздействием потока диссоциированного воздуха на индукционном плазмотроне при температурах более 2600°С (9 мин) для образцов  $HfB_2/SiC$  с высокой пористостью ~28-39 %. Образцы успешно выстояли при столь жестких условиях, толщина окисленного оксидного слоя составила 600-650 мкм, причем в результате 30-минного воздействия наблюдается не унос массы за счет, например, разрушения пористого верхнего слоя  $HfO_2$  и интенсивного испарения боросиликатного стекла, а происходиг рост массы на ~2 %. Возможно, тсутствие существенных механических повреждений образца связано с его геометрией в виде таблетки диаметром 15 мм, чю ближе к модели «тупой кромки», нежели «острой», подвергающейся максимальной нагрузке, но нельзя исключать также и того, что низкая пористость не обязательно приводит к наилучшим результатам.

Изменение содержания SiC со всей очевидностью должно оказывать большое влияние на окислительную стойкость UHTC, т.к. продукт его окисления (SiO<sub>2</sub>) и формирует диффузионный барьер для кислорода – боросиликатное стекло. Отмечается, что



Рисунок 21 – Остаточная прочность композитов состава ZrB<sub>2</sub>/20SiC<sub>p</sub> и ZrB<sub>2</sub>/20SiC<sub>np</sub> (с наночастицами SiC, черные маркеры) в зависимости от разности температур [238]

использование наноразмерного карбида кремния [29, 102, 114, 238] позволяеткак замедлить протекание процессов окисления по сравнению с крупнокристаллическим, так и улучшить механические характеристики материалов (рис. 21), однакосистематических исследований влияния введения высокодисперсных порошков (размерачастиц, количества, химической природы) на свойства керамики (в том числе ее поведение в потоках диссоциированного воздуха) не проводилось.

Тем не менее, в работе [239] рассмотрен вопрос о влиянии дисперсности и содержания карбида кремния на процесс уплотнения при холодном прессовании с последующим спеканием (2050, 2100, 2150 и 2200°С, 1 ч). К сожалению, не приведены подробности о конкретных размерах частиц SiC, образцы просто маркированы «наноразмерные» и «микроразмерные», а также характеристиках порошка ZrB<sub>2</sub>. Показано, что применение наноразмерного (содержание 10 масс. %) и микроразмерного SiC (15 масс. %) при температуре спекания 2200°C позволяет повысить относительную плотность до 98 и 96 %, соответственно, а также получить максимум по твердости по Виккерсу до 15.02 ГПа и 14,08 ГПа, соответственно – рис. 22.



Рисунок 22 – Относительная плотность (а) и твердость (б) для образцов, полученных при прессовании с последующим спеканием при температуре 2200°С (1 ч), в зависимости от содержания SiC: наноразмерный SiC – красные маркеры, микроразмерный – черные [239]



Рисунок 23 – Вклад отдельных проанализированных факторов на процесс уплотнения при горячем прессовании ZrB<sub>2</sub>/25 об. % SiC [240] по данным вариационного анализа (ANOVA)

В работе иранских исследователей [240] также проводились оценки влияния размера частиц SiC на процесс достижения максимальной плотности образцов ZrB<sub>2</sub>/25 об. % SiC при их горячем прессовании как один из четырех анализируемых по системе Тагучи параметров (помимо температуры и давления спекания, времени выдержки). Для этого использовались порошки карбида кремния с размерами 5 мкм, 200 и 20 нм. Как видно на рис. 23, выводы авторов говорятого-

раздо большем влиянии приложенного давления, использованной температурыспекания и времени выдержки.

Рекомендуемым в большинстве литературных источников является содержание SiC в UHTC 10-30 об.%. В ряде работ даются рекомендации по максимальному снижению доли карбида кремния, поскольку имеет место эффект образования SiCобедненных зон пористого ZrB2 или HfB2 при активном окислении в объеме материала. Однако и данные работы [56] по испытаниям образца  $HfB_2/3506.\%$  SiC, и выполненное в [106] систематическое исследование окислительного поведения материалов на базе ZrB<sub>2</sub>, содержащих 20, 35, 50, 65 и 80 об. % SiC, дают причины усомниться в полной правильности данного тезиса. Так, для образцов ZrB<sub>2</sub>/xSiC, полученных при одинаковых условиях методом горячего прессования, изучался процесс окисления (изотермическая выдержка) при температуре 1773 К в течение 50 часов. Установлено (табл. 2), что по мере роста содержания SiC (за исключением образца ZrB<sub>2</sub>/80 об. % SiC) наблюдается тенденция к снижению толщины слоя как боросиликатного стекла, так и области, обедненной SiC (для образцов с x = 65 и 80 об. % SiC ее образование не зафиксировано). Подобная картина зафиксирована и в ходе эксперимента по окислению материалов при 2073 К в течение 20 мин. Таким образом, авторами [106] сделан вывод о том, что содержание  $10 \div 30$  об. % карбида кремния в составе UHTC на базе ZrB<sub>2</sub> или HfB<sub>2</sub> не обязательно является оптимальным с точки зрения окислительной стойкости.

Таблица 2 – Толщина слоев, образовавшихся в результате окисления ZrB <sub>2</sub> /	xSiC
(х = 20, 35, 50, 65 и 80 об. %) при 1773 К в течение 50 ч [106]	

Наименование образца	Толщина слоя на ос-	Толщина слоя, обеднен-	
	нове SiO <sub>2</sub> , мкм	ного SiC, мкм	
S80Z20 (ZrB <sub>2</sub> -80об. % SiC)	490±50	нет	
S65Z35 (ZrB <sub>2</sub> -65об. % SiC)	65±10	нет	
S50Z50 (ZrB <sub>2</sub> -50of. % SiC)	100±10	80±20	
S35Z65 (ZrB <sub>2</sub> -3506. % SiC)	120±10	170±10	
S20Z80 (ZrB <sub>2</sub> -2006. % SiC)	120±10	260±75	

Другим подходом к увеличению устойчивости материалов к воздействию кислорода, как молекулярного, так и атомарного, является применение альтернативных допирующих добавок, окисление которых приведет к образованию диоксида кремния, а в итоге – боросиликатного стекла. В качестве примера таких соединений можно привести нитрид кремния [40, 84], многие силициды, например, молибдена [1, 48, 111, 115, 117], циркония [91], тантала или ниобия [15, 32, 89, 95, 100]. Последние кроме SiO<sub>2</sub> образуют также и сравнительно тугоплавкие оксиды металлов, которые при растворении в боросиликатном стекле должны увеличивать его вязкость при повышенных температурах, снижая потери при уносе жидкой фазы и испарении ее компонентов.

Оригинальной является концепция роста окислительной стойкости путем направленного модифицирования стеклообразного слоя, которую выдвинули авторы [2]. Предлагается вводить в состав исходного порошка VB<sub>2</sub>, NbB<sub>2</sub>, TaB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub> или CrB<sub>2</sub>, несмотря на то, что окислительная устойчивость этих соединений существенно ниже, чем ZrB<sub>2</sub> или HfB<sub>2</sub>. Суть этого метода основана на том, что введение в состав борапных и силикатных стекол оксидов переходных металлов IV-VI групп Периодической Системы Д.И. Менделеева вызывает фазовое расслоение, что приводит к значительному увеличению температур ликвидуса, повышению вязкости системы, и, как следствие, к снижению скорости диффузии кислорода и подавлению процессов испарения B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из стекла.

Степень фазового расслоения стекловидных составов в верхнем защитном слое тем выше, чем больше отношение  $z/r^2$ , где z – степень окисления, а r – ионный радиус переходного металла. Для всех металлов, входящих в состав перечисленных вышедиборидов, это отношение выше, чем для катиона циркония или гафния, поэтому их введение будет способствовать фазовому расслоению борос иликатного стекла, образующегося на поверхности керамики, например, ZrB<sub>2</sub>/SiC [2]. Модифицирование выполнялось путем частичного замещения соответствующим диборидом ZrB<sub>2</sub> (2-20 мол. %)с фиксацией содержания карбида кремния. Сравнительная эффективность определялась в результате изотермического выдерживания образцов, полученных при одинаковых условиях, при температурах 1200-1600°С в газовой смеси кислород-аргон, имипирующей воздух. Для оценки фиксировались изменения массы в результате окисления, толщина окисленного слоя, исследовалась микроструктура и состав поверхности ипоперечного среза образцов. Эксперимент при температуре 1300°С показал (рис. 24), что среди образцов, содержащих 10 мол. % CrB<sub>2</sub>, NbB<sub>2</sub>, TaB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub> и VB<sub>2</sub>, наименьший прирост массы наблюдался для керамического материала, в состав которого входил TaB<sub>2</sub>, толщина окисленного слоя составляла менее половины от таковой для базового материала ZrB<sub>2</sub>/SiC. Последовательность набора массы для образцов с различными допирующими компонентами соответствовала последовательности уменьшения  $z/r^2$  для Ta<sup>+5</sup>, V<sup>+4</sup>, Nb<sup>+5</sup>, Ti<sup>+4</sup>, Cr<sup>+3</sup>.



Рисунок 24 – Результаты изотермического (1300 °С) окисления образцов ZrB<sub>2</sub>/SiC, модифицированных 10 мол.% CrB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>, NbB<sub>2</sub>, VB<sub>2</sub> и TaB<sub>2</sub>, в условиях изотермической выдержки в атмосфере O<sub>2</sub>-Ar [2]

СЭМ поверхности подтвердила присутствие фазового расслоения: в частично кристаллизованной стеклообразной матрице (обогащенной цирконием и танталом) наблюдается наличие крупных вкраплений боросиликатного стекла. РФА показал, что присутствуют два типа кристаллических фаз – ZrO<sub>2</sub> и небольшое количество TaZr<sub>2,75</sub>O<sub>8</sub>. Действенность возможности управлять окислительной стойкостью ZrB<sub>2</sub> путем создания

условий для фазового расслоения в защитном поверхностном слое стекла было успешно показано на примере керамик на основе  $CrB_2$ ,  $TiB_2$ ,  $TaB_2$ ,  $NbB_2$ ,  $ZrB_2$ - $Si_3N_4$ ,  $Ti_3SiC_2$ ,  $Si_3N_4$  [2].

В целом, при введении боридов металлов IV-VIБ-групп наблюдается некоторое улучшение окислительных свойств UHTC [10, 73, 80, 118], очевидно, что темиже причинами вызвано наличие расслоения стекла при введении в состав исходной шихты TaSi<sub>2</sub> и NbSi<sub>2</sub>, и в некоторых случаях модифицирования карбидом тантала, однако не следует забывать, что окислительное поведение образцов в печах существенно отличается от такового в условиях аэродинамического нагрева.

Одной из существенных проблем материалов Zr(Hf)B<sub>2</sub>/SiC является то, что в результате окисления образуются хоть и очень тугоплавкие оксиды с низким давлением пара вплоть до сверхвысоких температур, однако для них характерны фазовые переходы, сопровождающиеся большим изменением объема, а коэффициенты линейного термического расширения сильно отличаются от таковых для компактной частиобразцов. Поэтому в большинстве случаев при изучении микроструктуры шлифов после окислительных тестов наблюдается отслоение окисленной части образца от основной. Зачастую процесс отслаивания происходит еще на стадии испытаний, моделирующих высокоэнтальпийный поток воздуха. С целью стабилизировать  $ZrO_2(HfO_2)$  в тетрагональной или кубической модификациях, или в составе соединения с фазовой стабильностью во всем интервале температур от комнатной до предполагаемых условий эксплуатации в состав исходных порошков шихты вводятся соединения редкоземельных элементов, чаще всего лантана и гадолиния в виде или  $Ln_2O_3$  [51, 83], или $LaB_6$ [19,51]. Тестирование в пламени кислородно-ацетиленовой горелки (~2400°С) показало улучшение адгезии окисленного слоя в объемной части образца; РФА свидеельствует(рис. 25 [19], рис. 26 [241]) о том, что наряду с образованием моноклинной модификации  $ZrO_2$  образуется также тетрагональная фаза и/или кубический  $La_2Zr_2O_7$ .

Кроме того, в работе [242] показано, что введение 2 масс. %  $La_2O_3$  в состав материала  $ZrB_2(HfB_2)/20$  об. % SiC (SPS) практически не изменяет ни коэффициенты линейного расширения, ни теплопроводность в интервале температур 1500-1900°C (55-60 Вт·м<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>) по сравнению с немодифицированными образцами – рис. 27.

Целью работы [243] являлось разработка оптимального режима термической обработки  $ZrB_2/10.9$  масс.% SiC с добавлением в качестве спекающей добавки 6 масс. % La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgO (в весовом соотношении 80:20). В результате исследований сформулирован механизм происходящих преобразований – рис. 28. На стадии (а) происходит формование и взаимное распределение компонентов, далее (b) формирование жидкой фазы из поверхностных оксидов частиц  $ZrB_2$  и SiC с La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgO. Из жидкой фазы при охлаждении выделяются силикаты лантана-магния и гексаборид лантана (с).

На стадии термической обработки [243], достаточно длительной и при повышенных температурах, происходит испарение летучих соединений бора и магния и укрупняются частицы тугоплавких фаз (d). Далее, на стадии (e) вокруг увеличивших свой размер частиц кристаллизуется дисилицид лантана LaSi<sub>2</sub>.



Рисунок 25. Рентгенограмма поверхностного слоя материала ZrB<sub>2</sub>/20об.% SiC–10об.% LaB<sub>6</sub> после воздействия на него потока воздуха [19]



Рисунок 26. Рентгенограммы поверхностиматериала 75%ZrB<sub>2</sub> /15%SiC + 10%LaB<sub>6</sub> на различных стадиях окисления: отмечены интенсивные рефлексы фаз пирохлора La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(LZ), тетрагонального (TZ) и моноклинного (MZ) диоксида циркония [241]



Рисунок 27 – Температурные зависимости коэффициентов термического расширения (a-6) и теплопроводности (в-г) для образцов керамики состава ZrB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>/2006.% SiC и ZrB<sub>2</sub>/2006.% SiC-2 масс.% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a, в) и HfB<sub>2</sub>, HfB<sub>2</sub>/2006.% SiC, HfB<sub>2</sub>/2006.% SiC-2 масс.% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б, г) [242]

Интересна работа [244], описывающая применение в качестве спекающих добавок для материала ZrB<sub>2</sub>/SiC-B<sub>4</sub>C оксидов иттрия и алюминия, в которой отмечается

52

формирование при горячем прессовании фазы иттрий-алюминиевого граната. Полученные образцы выдерживали воздействие воздушной плазмы и кислородно-ацепиленовой горелки; при этом под воздействием плазмы на поверхности при окислении образуется YSZ – рис. 29.



Рисунок 28 – Механизм эволюции микроструктуры в процессе спекания и термообработки композитов ZrB<sub>2</sub>/SiC [243]

В [245] методом осаждения на поверхности частиц ZrB2 и SiC получали прекур-



Рисунок 29 – Рентг енограмма поверхности образца ZrB<sub>2</sub>-SiC-B<sub>4</sub>C, полученного при использовании спекающих добавок Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, после воздействия воздушной плазмы [244]

соры иттрий-алюминиевого граната, который синтезировался при 600°С в вакууме и при 1200°С в аргоне. Наоснове получаемых порошков изготавливались образцы, которые спекались при 1950°С в течение 2 ч. Удалосьдостичь относительной плотности 97 %, прочность при изгибе 375 ± 37 МПа, трещиностойкость

4.13 ± 0.45 МПа·м<sup>1/2</sup>, H<sub>v 1.0</sub>= 14.1 ± 0.5 ГПа.

В статьях [246, 203] исследовался эффект введения в состав мате-

риалов ZrB<sub>2</sub>/SiC наноразмерных частиц ZrO<sub>2</sub> (~200 нм, моноклинный, чистота >98%), а также изменения мольного соотношения SiC и ZrO<sub>2</sub>: от ZrB<sub>2</sub>/25 об. % SiC–5 об. % ZrO<sub>2</sub> до ZrB<sub>2</sub>/15 об. % SiC–15 об. % ZrO<sub>2</sub>. Помимо этого для многопараметрического анализа изменялись температура (1700-1850°C), давление прессования (8-16МПа) и время выдержки (30-90 мин). По данным EDS и РФА на границах между SiC и ZrO<sub>2</sub> образовался карбид циркония, формирующий интерфазу – рис. 30.

В [203] показано, что для достижения наибольшей твердости по Виккерсу ~15,4 ГПа при горячем прессовании использовалось мольное соотношение ZrO<sub>2</sub>:SiC=0,2 и наиболее жесткие условия прессования - температура при 1850°С, давление 12 МПас выдержкой в течение 90 мин. Статистический анализ дал возможность определить относительные доли влияния данных параметров при получении максимальной относительной плотности и твердости.



Рисунок 30 – Схема механизма образования ZrC при формировании UHTC на основе ZrB<sub>2</sub> и SiC с добавкой наноразмерного ZrO<sub>2</sub>, предложенная авторами [246]

В работе [247], близкой по тематике [239], помимо влияния применения микрои наноразмерного SiC, обсуждается эффект введения MoSi<sub>2</sub> (1-5 масс. %) пригорячем прессовании композита ZrB<sub>2</sub>/SiC-MoSi<sub>2</sub>. Максимальная относительная плотность 98,7 % получена при температуре 2150°C и применении 10 масс. % наноразмерного SiC и 4 масс. % MoSi<sub>2</sub>, при этом твердость и трещиностойкость также имели наибольшие значения – 16,17 ГПа и 2 МПа·м<sup>1/2</sup>.

Достаточно большое количество исследований посвящено созданию керамических композиционных материалов состава  $MB_2/SiC-MC$  (где M - Zr, Hf). Так, например, в [248] рассмотрен вопрос создания материала состава HfB<sub>2</sub>/SiC-HfC с применением двух разных методов.

В работе [249] обсуждается синергетический эффект карбидов кремния ициркония при росте зерен ZrB<sub>2</sub> в композитах ZrB<sub>2</sub>–SiC–ZrC; наиболее стабильная микроструктура была отмечена для состава ZrB<sub>2</sub>/20 об. % SiC–20об.%ZrC. Искровым плазменным спеканием [250] при относительно невысоких температурах 1600, 1700 и 1800°С под давлением 40 МПа с выдержкой 5 мин получены системы ZrB<sub>2</sub>/SiC–ZrC; при наиболее жестких условиях прочность на изгибсоставила 383 МПа, плотность – 93%.



Рисунок 31 – Кинетика изменения толщины стекловидного окисленного слоя (a) и прироста массы (b) при окислении материалов ZrB<sub>2</sub>/20 об. % SiC, ZrB<sub>2</sub>/10 об. % SiC–10об.%ZrC и ZrB<sub>2</sub>/20 об. % SiC–10об.%ZrC, а также предложенная авторами [251] схема окисления (c-f)

Методом горячего прессования получены материалы на основе ZrB<sub>2</sub>, SiC и ZrC в работах [251, 252]; показано, что в данном случае зерна всех фаз были меньше, чем при изготовлении в аналогичных условиях композитов ZrB<sub>2</sub>/SiC. Отмечено, что толщина стекловидного образованного слоя, при окислении материала при 1600°С в стоячем воздухе при добавлении карбида циркония уменьшается, а прирост масс – увеличивается – рис. 31.

При этом авторами [251] предложена схема

окисления материала ZrB<sub>2</sub>/SiC–ZrC – рис. 31 (c-f), где на первом этапе (c) показанисходный материал, на рис. (d) изображена начальная стадия окисления (400-800°С), когда реагирует только ZrC. Далее (e) при средних температурах 800-1200°С в реакции участвуют ZrC и ZrB<sub>2</sub>, а более высокотемпературная стадия (1200-1600°С) показана на (f).

В близкой идеологии авторами [253] предложена концепция формирования многослойной теплозащитной и антиокислительной системы на поверхности С<sub>f</sub>/С-



ZSLO – ZrB<sub>2</sub>/20 vol.% SiC + (5-10 vol.% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) HSLO – HIB<sub>2</sub>/20 vol.% SiC + (5-10 vol.% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Рисунок 32 – Предложенная авторами [253] многослойная защитная система на поверхности С<sub>f</sub>/C-композитов композитов – рис. 32. Как видно, верхний слой представляет  $ZrB_2(HfB_2)$  и долженвыдерживать тепловые потоки до 25 MBt/m<sup>2</sup>, второй слоq выполняет функцию блокирования диффузии кислорода и представляет собой специально синтезированные оксикарбиды, третий слой должен выдерживать повышенные температуры и представляет собой системы  $ZrB_2(HfB_2)/20$  об. % SiC, к котором добавлено от 5 до 10 об. % La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Образование HfC отмечено и при введение в состав композиционного мате-

риала HfB<sub>2</sub>/SiC карбида вольфрама [254, 255], который принимает участие в процессах восстановления имеющихся следов оксидов гафния и бора. Кроме того, отмечено улучшение прочности на изгиб – таблица 3.

Таблица 3 – Плотность, твердость по Виккерсу, трещиностойкость и высокотемпературная прочность на изгиб (МПа) полученных в [254] керамических композиционных образцов HfB<sub>2</sub>/20 об. % SiC и HfB<sub>2</sub>/20 об. % SiC-5 об. % WC (горячее прессование, 2000°C, 30МПа, 1 ч)

Образец	d, %	Н <sub>v</sub> , ГПа	К <sub>Iс</sub> , МПа∙м <sup>1/2</sup>	Прочность на изгиб		
				Температура, °С		
				комн.	1300	1600
НfB <sub>2</sub> -20 об. % SiC	98,6	$19.5\pm0.8$	$3.95\pm0.4$	$526 \pm 86$	419 ± 13	$389\pm82$
НfB2-20 об. % SiC-5	99	223+15	$376 \pm 07$	544 + 135	563 + 61	658 + 69
об. % WC	"	$\gamma\gamma$ $22.3 \pm 1.3$	5.70 ± 0.7	511 ± 155	202 ± 01	050 ± 07

В работе [32] в состав шихты HfB<sub>2</sub>-10 об.% SiC-5 об.% TaSi<sub>2</sub> вводилось 5 об.% металлического иридия (размером <44 мкм). Для полученных при температуре 1800-1900°С образцов наблюдалось уменьшение толщины окисленных слоев, отмечею, чю

этот металл не растворяется в HfB<sub>2</sub> и SiC, поэтому располагается на границах зерен и затрудняет диффузию кислорода.

## 1.1.6. Введение в состав керамических материалов ZrB<sub>2</sub>(HfB<sub>2</sub>)/SiC упрочняющих волокнистых компонентов или наноразмерных форм углерода

В целом, в качестве упрочняющих добавок в настоящее время рассматриваются практически все типы армирующих волокон (и оксидных, и карбидных, и углеродных), SiC-вискеры, а также различные наноформы углерода – сажи, высокодисперсный графит, нанотрубки, графен.

Наименьшее внимание сосредоточено на модифицированиb с применением оксидных армирующих волокон, в частности, в работах [256, 257]. Так, в [256] описано изготовление материала состава ZrB<sub>2</sub>/20 об.% SiC–15 об.% ZrO<sub>2f</sub> с использованием волокон со средним диаметром 5-8 мкм и длиной около 200 мкм, чистотой >99% (Shandong Huolong Ceramic Fiber Co., Ltd., Китай) на установке искрового плазменного спекания при 1600, 1650, 1700, 1750 и 1800°С, давление 25 МПа. Полученные значения механических характеристик приведены в табл. 4.

Авторами работ [258, 259] в качестве армирующих ультравысокотемпературные материалы волокон предложены поликристаллические SiC-волокна Hi-Nicalon (весовое соотношение Si:C:O = 62:37:0.5, диаметр 14 мкм, длина около 1 мм). В [258] для изготовления  $ZrB_2/xSiC_f$  использовались спекающие добавки в количестве 5-10об. %:  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  $ZrSi_2$ -F и MoSi<sub>2</sub>. Горячее прессование образцов, содержащих от 0 до 30 об. % SiC<sub>f</sub> проводилось при 1650 ( $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), 1700 ( $ZrSi_2$ ) и 1750–1900°С (MoSi<sub>2</sub>) придавлении 40-50 МПа с выдержкой 10 мин. Показано, что максимум трещиностойкости (дляспекающей добавки Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) наблюдается при содержании 20 об. % SiC – 5.65 ± 0.30 МПа·м<sup>1/2</sup>, а для спекающей добавки ZrSi<sub>2</sub> – 6.2 ± 0.4 МПа·м<sup>1/2</sup>. При экстремальном тесте на окислительную и механическую стойкость потоком раскаленного воздуха (рис.33) для модели, имитирующей острую кромку (радиус кривизны 0,5 мм), зафиксирован разогрев кромки до температур 2300–2400°С. Как можно видеть, окончание клинадля модифицированного SiC<sub>f</sub>(в) разрушено значительно меньше, чем для образца, полученного на основе частиц SiC.

Материал	Температура	Плотность,	Прочность на	Трещиностойкость,
	спекания, °С	г/см <sup>3</sup> /%	изгиб, МПа	МПа·м $^{1/2}$
ZSZ1	1600	5.11/92.5	295±28	5.5±0.4
ZSZ2	1650	5.37/97.3	496±24	8.2±0.5
ZSZ3	1700	5.42/98.1	454±40	6.8±0.6
ZSZ4	1750	5.48/99.3	425±24	6.6±0.3
ZSZ5	1800	5.46/98.9	415±32	6.2±0.5

Таблица 4 – Плотность и механические свойства материала ZrB<sub>2</sub>/20 об.% SiC– 15 об.% ZrO<sub>2f</sub>, полученного SPS в [256]

Работа [259] посвящена SPS-созданию материалов  $HfB_2/SiC_f$  со спекающими добавками  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (1425-1700°C) и ZrSi<sub>2</sub> (1300- 1550°C), давление 75 МПа, выдержка 1 мин. При использовании первой добавки достигнута плотность 96, а второй – 100 %. Установлено, что вокруг SiC-волокна образуется слой наночастиц HfC.

Группа работ [186, 260] в качестве упрочняющих волокон предлагает применять волокна типа Тугаппо SA3 (весовое отношение Si:C:O = 67:31:<0, содержание Al < 2, диаметр 7,5 мкм, длина 100-200 мкм). Как компоненты применялись также ZrSi<sub>2</sub>, TaSi<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (5-10 об. %), количество SiC<sub>f</sub> составляло 3 и 15 об. %. Для образцов, содержащих 15 об. % волокон Тугаппо SA3, наблюдалось увеличение трещиностойкости на 20-25 % по сравнению с неармированными матрицами. Отмечается снижение прочности на изгиб при 1500°C до 80-280 (с ~400-450 МПа при комнатной температуре) из-за окисления SiC-волокон.

Вискеры SiC (диаметр 0.1–1.0 мкм, длина 10-50 мкм, чистота >99.0%) совместно с волокнами ZrO<sub>2</sub> (диаметр 5–10 мкм, длина ~200 мкм, чистота >99%) применялись в [261] для изготовления материалов ZrB<sub>2</sub>/20 об.% SiC<sub>w</sub>-15 об.% ZrO<sub>2</sub> (горячее прессование при 1850°C в течение 60 мин при 30 МПа в аргоне). Для данного материала изучен механизм остановки трещины, трещиностойкость составила ~8МПа·м<sup>1/2</sup>.

Работы [262-264] посвящены введению в состав ультравысокотемпературных материалов углеродных волокон. В [262] выполнено упрочнение материала 80ZrB<sub>2</sub> + 20ZrSi<sub>2</sub>, показано, что с участием коротких волокон может быть получен материал с



Рисунок 33 – Внешний вид клина ZrB<sub>2</sub>/20об.%SiC<sub>f</sub> до воздействия факела (a) и после (б), а также разрез острой кромки после воздействия для ZrB<sub>2</sub>/20об.%SiC<sub>f</sub> (в) и ZrB<sub>2</sub>/20об.%SiC (частицы) (г) [258]

плотностью 97.92%, прочностью на изгиб 437 МПа и трещиностойкостью 6,89 МПа.

Методом SPS [263] (температура 1600-1900°С, давление 10-40 МПа, время выдержки 4-16 мин) получены материалы ZrB<sub>2</sub>/SiC с разными добавками - SiC, C<sub>f</sub>, MoSi<sub>2</sub>, HfB<sub>2</sub> и ZrC. Установлено, что влияние фактора добавки углеродных волокон занимает одно из последних мест для достижения максимальной твердости материала.

В работе [264] для изготовления материалов ZrB<sub>2</sub>/SiC–C<sub>sf</sub> применяются одновременно наноразмерный карбид кремния (40 нм; 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5 и 15 масс.%) иуглеродные волокна (диаметр 1,5, длина 150 мкм; 2.5, 5, 7.5 и 10 масс.%). Спекание без давления при 2100 и 2150°С в течение 1 ч в атмосфере аргона. Показано, что с увеличе-

нием содержания углеродных волокон растет пористость и уменьшаются механические показатели (оптимальным признано 2,5 масс. %), в то время как при увеличении содержания наноразмерного SiC параметры изменяются с максимумом, максимальная трещиностойкость составила около 6МПа·м<sup>1/2</sup> (7,5 масс. % SiC<sub>nano</sub>).

Исследование введения 1-2 масс. % порошка углерода (графит, Merck, Germany) одновременно с изменением содержания карбида кремния (2-10 масс. %) проводилось в работе [265]. Изготовление материала ZrB<sub>2</sub>/SiC-C осуществлялось путем холодной консолидации с последующим спеканием при температуре 2000°C (3ч) в токе аргона. Установлено, что добавление графита способствует достижению наибольшей плотности, ингибирует рост зерен при термической обработке, а также позволяетвосстановив примеси оксидов, имеющиеся в исходных порошках ZrB<sub>2</sub> и SiC. Максимальное K<sub>Ic</sub>= 15,75МПа·м<sup>1/2</sup> получено для состава  $ZrB_2/10\%$  масс. SiC–2% масс. С с относительной плотностью 99,65 %, микротвердостью Hv 5/0 3254ГПа и прочностью 163 МПа.

Искровое плазменное спекание применялось для изготовления образца ZrB<sub>2</sub>/30 об.% SiC – 2масс. % C (графит) при температуре 1750°C в работе [266]. Здесь было также отмечено улучшение процесса SPS при введении графитовых добавок. При этом установлено, что графит не был потрачен на восстановление примесных оксидов, находящихся в системе, в выполнял роль смазывающего агента. В полученных материалах графит равномерно распределялся на границах зерен – рис. 34.

В [267] керамические материалы ZrB<sub>2</sub>/20 об.% SiC – 15 об.% С (графит) были изготовлены методом горячего прессования при температуре 1900 С (1ч) и давлении 30 МПа в атмосфере аргона. Трещиностойкость при комнатной температуре составила 5,7 МПа·м<sup>1/2</sup>. На рис. 35 приведена зависимость этого параметра от температуры на воздухе и в вакууме. При этом на воздухе отмечается влияние эффектов «залечивания» в результате частичного окисления материала.

Иранские исследователи в [268] также с применением метода горячего прессования (1850°С, 60 мин, 20 МПа в вакууме) изготавливали материалы состава ZrB<sub>2</sub>/20 об.% SiC – 10 об.% С(графит), для которых использовались наноразмерные пластинки графита (рис. 36), полученные при ультразвуковом воздействии на воздную суспензию. При этом резко улучшился процесс спекания (без добавки нанопластинок графита относительная плотность составляла 93,2 %, а с добавкой – 99,6%). Отмечается значительный (в 2-4 раза) вклад в ингибирование роста зерна ZrB<sub>2</sub>, твердость по Виккерсу составляла 16.5 ГПа, а трещиностойкость - 7.1 МПа·м<sup>1/2</sup>.

Наноразмерные углеродные объекты – аморфные углеродные сферы диаметром 100-200 нм применялись при изготовлении в [269] методом горячего прессования при 2000°С (1ч) и 30 МПа в аргоне керамических материалов состава ZrB<sub>2</sub>/20 об.% SiC-(5 и 10) об.% С(наносферы).

Данные электронной микроскопии подтвердили концентрирование углерода на границах зерен. Показано, что в данном случае существенно изменяется механизм распространения трещин – происходит ветвление и дробение трещин именно по углерод-

ным интерфазам – рис. 37. При этом показано увеличение трещиностойкости материалов при их допировании аморфными углеродными наносферами: без их добавки–4,96, с добавкой 5 об. % С – 7,52 и 10 об. % С – 7,17 МПа·м<sup>1/2</sup>.





Рисунок 35 – Изменение трещиностойкости материала ZrB<sub>2</sub>/20 об.% SiC – 15 об.% С (графит) в зависимости от температуры в вакууме и на воздухе [267]



Рисунок 34 – Распределение Zr, Si, О и С по поверхности шлифа материала ZrB<sub>2</sub>/30 об.% SiC – 2масс. % С (графит), SPS, [266]

Рисунок 36 – Микроструктура (слева) и рентгенограмма (справа) нанопластинок графита, использованных в [268]

Метод SPS (25МПа, 1600, 1650, 1700, 1750 и 1800°С, выдержка 10 мин) применялся [270] при введении в состав керамики ZrB<sub>2</sub>/20 об.% SiC-15 об.% углеродав виде многостенных нанотрубок (MWCNT). Плотности и механические свойства полученных при разных температурах материалов приведены в табл. 5, при температуре 1750°С твердость составила 16ГПа, а трещиностойкость – 8 МПа·м<sup>1/2</sup>.

Еще одной интересной наноформой углерода, которую предлагают применять



для модифицирования материалов на основе диборидов циркония и гафния, является графен – [271, 198]. В работе иранских исследователей [271] описано получение методом горячего прессования (1850°С, 1 ч, 20МПа) материалов состава  $ZrB_2/25$ об.% SiC-5 масс. %С(графен), причем графен использован в виде

*Рисунок 37 – Распространение трещин для материала ZrB*<sub>2</sub>-20 об.% SiC (a) и ZrB<sub>2</sub>- 20 об.% SiC – 5 об.% C (b,c) [269]

пластинок толщиной 2-18 нм (32 слоя) с диаметром 4-12 мкм, чистотой >99.5% (US Research Nanomaterials, Inc., USA).

Таблица 5 – Плотность и механические свойства керамических материалов ZrB<sub>2</sub>/20 об.%SiC-15об.%C(MWCNT), полученных в [270]

r					
Образец	Температура	Относит.	Твердость,	Прочность на	Трещиностойкость,
	спекания, °С	плотность, %	ГПа	изгиб, МПа	МПа·м <sup>1/2</sup>
Ι	1600	94.6	11.5±0.7	472±46	5.9±0.6
П	1650	96.2	12.8±0.5	485±35	7.1±0.1
Ш	1700	98.0	13.0±0.5	490±43	7.2±0.3
IV	1750	99.1	16.0±0.6	565±16	8.0±0.2
V	1800	99.1	15.5±0.7	516±33	6.9±0.5

Отмечается влияние введения графена и карбида кремния на ингибирование роста зерен ZrB<sub>2</sub>. Добавление графена приводит к стимулированию спекания (достижение плотности 99,1%), повышению модуля Юнга до 533 ГПа (с 469 ГПа), твердости по Виккерсу до 15,7 ГПа (с 13,5 ГПа) и трещиностойкости до 6,4 МПа·м<sup>1/2</sup> (с 4,3 МПа·м<sup>1/2</sup>).

В работе китайских ученых [198] для упрочнения материала ZrB<sub>2</sub>/SiC при горячем прессовании (1950°C, 30 МПа, 1ч) использовался оксид графена, который при условиях компактирования восстанавливался до графеновых пластинок (около 5 об. %). Полученные механические свойства приведены в табл. 6. Как видно, введением ориентировочно 5 об. % графена удалось достичь трещиностойкости 7,32 МПа·м<sup>1/2</sup> ипрочности на изгиб 1055 МПа.

Таблица 6 – Механические свойства композита ZrB<sub>2</sub>/SiC и упрочненных графеном материалов [198]

Материал	Трещиностойкость,	Твердость по	Прочность на	Относит. плот-
	МПа·м $^{1/2}$	Виккерсу, ГПа	изгиб, МПа	ность, %
ZrB <sub>2</sub> /SiC	4.20±0.31	23.07±3.26	537±45	98.2
ZrB <sub>2</sub> /SiC-	6.07±0.25	22.93±1.83	698±52	98.9
20б.%GNs				
ZrB <sub>2</sub> /SiC-	7.32±0.37	22.76±2.07	1055±64	99.2
5об.%GNs				

Таким образом, можно видеть, что введение упрочняющих добавок в виде волокон, вискеров и наноразмерных форм углерода в некоторых случаях позволяютзначительно улучшить механические характеристики материалов – плотность, трещиюстойкость, твердость и прочность на изгиб. Однако химическая природа добавок можетоказать существенное влияние на механизм деградации керамического материала под воздействием высокоэнтальпийного потока воздуха.

## 1.1.7. Получение композиционных порошков MB<sub>2</sub>/SiC и MB<sub>2</sub>/SiC-MC

 $(\mathbf{M} = \mathbf{Zr}, \mathbf{Hf})$ 

В настоящее время различные группы исследователей прилагают значительные усилия для разработки методов синтеза композиционных порошков состава ZrB<sub>2</sub>(HfB<sub>2</sub>)/SiC, причем отдельное внимание уделяется возможности получения компонентов в нанокристаллическом состоянии. Отдельной задачей является достижение максимальной однородности распределения компонентов порошков, что важно для разработки эффективных методов создания антиокислительных покрытий углерод-углеродных и углерод-карбидокремниевых композиционных материалов, армированных непрерывными волокнами. Работы по синтезу композиционных порошков ZrB<sub>2</sub>(HfB<sub>2</sub>)/SiC по используемым экспериментальным подходам можно условно подразделить на несколько групп, которые более подробно описаны ниже.

## 1.1.7.1. Получение из растворов (золь-гель метод, метод осаждения) стартовых составов MO<sub>x</sub>-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>- "C" с последующим боротермическим/карботермическим синтезом композиционных порошков ZrB<sub>2</sub>/SiC(-ZrC)

Работы [272-274] представлены специалистами Бейханского Университета Пекинского Университета Авиации и Космонавтики (Пекин, Китай). Исследование [272] посвящено получению высокодисперсных порошков ZrB<sub>2</sub>/SiC с использованием метода осаждения и золь-гель технологии.

На первом этапе в обоих методах синтезировали аморфный (по данным РФА) стартовый состав ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. Для его синтеза методом осаждения в смешанный растворитель (этанол-вода, 2:1 об.) добавляли при перемешивании ТЭОС до образования 0,4 М раствора, который нагревали до 50°С и выдерживали при данной температурев течение 4 ч. В то же время при комнатной температуре при перемешивании готовили 0,2 М раствор ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в указанном смешанном растворителе. Затем охлаждённый до комнатной температуры и частично гидролизованный раствор ТЭОС добавляли краствору  $ZrO(NO_3)_2$ , соблюдая расчетное соотношение  $ZrB_2$ :SiC=80:20 (об. %). Далее при перемешивании добавляли раствор гидрата аммиака (0,5 мл/с), в результате чего получали осадок-«прекурсор», отделали его центрифугированием, троекратно промывали метанолом и сушили при температуре 60°С. Высушенный осадок подвергалимокрому смешиванию в течение 4 ч с порошками аморфного бора ( $D_{50} = 0.82$  мкм, чистота 95%) и нанодисперсного углерода ( $D_{50} = 30$  нм, чистота 99,5%) (мольное отношение Zr:BC = 1:4:2,5), а после сушили. В водных растворах неорганических солей циркония основным компонентом является тетрамерный ион  $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ . Добавление ионов ОН к такому раствору приводит к образованию крупных частиц, в которых фрагмены с двойными мостиковыми гидроксильными группами Zr-(OH)<sub>2</sub>-Zr преобразуются в Zr-О-Zr связи за счёт старения и потери воды. По достижении предельного для осаждения размера частиц начинает выпадать осадок гидратированного ZrO<sub>2</sub>. Поскольку смешанный раствор непосредственно добавляется к раствору гидрата аммиака, OH-ионы, присутствующие в высокой концентрации, реагируют с тетрамером случайным образом, что вызывает быструю полимеризацию сразу в нескольких направлениях. Образование SiO<sub>2</sub> в [272] описывается классическими реакциями гидролиза (8) и конденсации (9):

$$Si(OC_{2}H_{5})_{4} + 4H_{2}O \leftrightarrow Si(OH)_{4} + 4C_{2}H_{5}OH$$

$$(8)$$

$$2Si-OH \leftrightarrow Si-O-Si + H_{2}O$$

$$(9)$$

Для синтеза золь-гель методом ксерогеля SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> в работе [272] 32,5 ммоль H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> и 4,2 ммоль C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> растворяли в 30 мл уксусной кислоты. Раствор при интенсивном перемешивании нагревали до температуры 80°С, выдерживали приданной температуре в течение 30 мин и охлаждали до комнатной температуры. В то же время 2,20 г ацетилацетона растворяли в 20 мл метанола с образованием смешанного растворителя, в котором (в 20 мл) далее растворяли 10 ммоль Zr(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> и 3,7 ммоль ТЭОС. Полученный раствор выдерживали при интенсивном перемешивании при температуре 25°С в течение 30 мин. Далее у нему добавлялся раствор борной кислоты и сахарозы. Полученную реакционную систему нагревали при интенсивном перемешивании до температуры 65°С и выдерживали при данной температуре в течение 30 мин с образованием геля, который сушили под вакуумом при температуре 120°С в течение 3 ч и измельчали в агатовой ступке с образованием порошкообразного ксерогеля-«прекурсора». Механизм протекающих процессов описывался классическими для золь-гельметода многоступенчатыми реакциями гидролиза и поликонденсации. Необходимоотметить, что для снижения реакционной способности по отношению к воде алкоксидациркония добавлялся наиболее часто применяемый комплексообразующий агент – аценлацетон, в результате чего образовывался гетеролигандный комплекс с хелатным лигандом [Zr(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4-x</sub>(O<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>)<sub>x</sub>] [272]:



который при осуществлении гидролиза принимает участие в реакциях, схемалически показанных ниже (11-14):  $\equiv$ Zr-OPr + H<sub>2</sub>O  $\rightarrow$   $\equiv$ Zr-OH + PrOH (11)

$$\equiv Zr \cdot (O_2 C_5 H_7) + H_2 O \rightarrow \equiv Zr \cdot OH + C_5 H_8 O_2$$
(12)

Наконец, последним этапом является конденсация:

$$\equiv Zr - OPr + HO - Zr \equiv \rightarrow \equiv Zr - O - Zr \equiv + PrOH$$
(13)

$$\equiv Zr - OH + HO - Zr \equiv \rightarrow \equiv Zr - O - Zr \equiv + H_2O$$



Рисунок 38 – Рентгенограммы полученных в [272] композиционных порошков состава ZrB<sub>2</sub>/SiC (многоступенчатый нагрев, последняя стадия 1550°C, 2 ч, Ar)

Образование SiO<sub>2</sub> описывается вышеприведёнными реакциями (8) и (9).

(14)

Для синтеза порошка ZrB<sub>2</sub>/SiC вышеупомянутые порошки «прекурсоров» подвергали ступенчатому нагреву в атмосфере аргона сначала до 800°С, затем до 1200°С, после чего выдерживали при данной температуре в течение 2 ч. Далее продолжали нагрев до 1550°С и выдерживали образцы при указанной температуре в течение 2 ч. Скорость охлаждения до комнатной темпе-

ратуры составляла 5°С/мин. По данным РФА (рис. 38), в описанных условиях происходит образование кристаллических порошков ZrB<sub>2</sub>/SiC.

Как утверждают авторы [272], в основе механизма синтеза порошка ZrB<sub>2</sub>/SiCлежит боротермическое /карботермическое восстановление, которое протекаетв соответствии с реакциями (15-17):

$$3ZrO_2(T) + 10B(T) \rightarrow 3ZrB_2(T) + 2B_2O_3(K)$$
 (15)

$$ZrO_2(T) + B_2O_3(\mathcal{K}) + 5C(T) \rightarrow ZrB_2(T) + 5CO(\Gamma)$$
(16)

$$SiO_2(T) + 3C(T) \rightarrow SiC(T) + 2CO(\Gamma)$$
(17)

Согласно термодинамическим расчётам, реакция (15) может протекать прикомнатной температуре, тогда как реакция (16) становится заметной только при температурах выше 1490°С; реакция (17) термодинамически разрешена при 1515°С. Температура синтеза 1550°С была выбрана на основании предыдущих исследований той же группы [275-276], посвящённых получению наночастиц ZrB<sub>2</sub> золь-гель методом.

По данным CЭM/EDS (рис. 39), морфология порошка, полученного на основе первого метода осаждения, характеризуется тем, что между стержневидными частицами ZrB<sub>2</sub> (средняя длина 800 нм, средний диаметр 250 нм) расположены частицы SiC меньшего размера и неправильной формы. При этом, морфология синтезированного порошка ZrB<sub>2</sub>/SiC аналогична таковой для «прекурсора» ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>.



Рисунок 39 – Микроструктура полученных в [272] композиционных порошков состава ZrB<sub>2</sub>/SiC с использованием метода осаждения (а) и золь-гель технологии (б)

Порошок, полученный на основе золь-гель метода, характеризуется равноосной морфологией с равномерным распределением частиц (средний диаметр ~800 нм), одновременно содержащих ZrB<sub>2</sub> и SiC – рис. 39б.

Более подробно процедура получения композиционного порошка ZrB<sub>2</sub>/SiC меюдом осаждения с последующим восстановлением приведена в патенте [273] данного коллектива. В результате образуется кристаллический порошок ZrB<sub>2</sub>/SiC (диаметр частиц 200-300 нм, длина частиц 650-850 нм).

Работа [274] является продолжением работы [272] и посвящена получению смешанных порошков  $ZrB_2/SiC$  золь-гель методом с использованием уксусной кислотыв качестве химического модификатора. Как отмечают авторы [274], в отличие от традиционных методов, золь-гель метод обеспечивает получение керамических порошков высокой чистоты с тонкодисперсной морфологией при относительно низких температурах. Уксусная кислота выступает в данном случае как химический модификатор и уникальный растворитель, обес печивающий контроль гидролиза  $Zr(OPr)_4$ . Следуетогметить, что на начальном этапе система не содержит воды. Типовой синтез заключался в том, что 2,4г H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> и 5,6г сахарозы  $C_{12}H_{22}O_{11}$  (как источник углерода) растворялив 60 мл уксусной кислоты. Раствор нагревали при интенсивном перемешивании до температуры 80°С, выдерживали при данной температуре в течение 30 мин, охлаждали до комнатной температуры и добавляли 8,4г Zr(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>. Полученный раствор перемешивали, после чего к нему добавляли 12,2 г ТЭОС. Далее реакционную систему нагревали при интенсивном перемешивании до температуры 65°С и выдерживали при данной температуре в течение 5 ч с образованием геля. Наконец, гель подвергали сушке под вакуумом при температуре 120°С в течение 3 ч и измельчали в агатовой ступке с образованием порошкообразного рентгеноаморфного аморфного ксерогеля-«прекурсора».

Полученный порошок подвергали многоступенчатому нагреву в токе аргона: сначала до 800°С, затем до 1200°С с выдержкой при указанной температуре в течение 2 ч. После этого нагрев продолжали до 1550°С и выдерживали образец приданной температуре в течение 2 ч. РФА показал (рис. 40а), что в результате синтезирован кристаллический порошок ZrB<sub>2</sub>/SiC.

В статье [274] для химического модифицирования  $Zr(OC_3H_7)_4$  применялась уксусная кислота (в отличие от [272], где использовался ацетилацетон). Механизм синеза гетеролигандного прекурсора, его гидролиза и поликонденсации продуктов описан схематическими реакциями ниже. На первом этапе авторами предполагается образование [ $Zr(OAc)_2(OPr)_2$ ]:



Данный прекурсор может участвовать в двух конкурирующих реакциях. Во-первых, трансэтерификации алкоксидных групп при взаимодействии [Zr(OAc)<sub>2</sub>(OPr)<sub>2</sub>] с гидроксильными группами сахарозы (19):

$$\frac{PrO}{AcO}Zr \stackrel{OAc}{\frown} PrO \xrightarrow{PrO}Zr \stackrel{OAc}{\frown} OPr + HO - X - (OH)_7 \rightarrow \frac{PrO}{AcO}Zr \stackrel{OAc}{\frown} O-X - (OH)_7 + PrOH$$
(19),

где  $X = C_{12}H_{14}O_3$ .

Другой протекающий в растворе процесс – это взаимодействие между уксусной кислотой и пропанолом, образовавшимся по реакциям (18) и (19):

$$AcOH + PrOH \rightarrow PrOAc + H_2O$$

Образующаяся по реакции (20) вода гидролизует гетеролигандный координационный прекурсор [Zr(OAc)<sub>2</sub>(OPr)<sub>2</sub>]:





Рисунок 40 – Рентг енограммы продуктов, полученных в [274] композиционных порошков ZrB<sub>2</sub>/SiC в ходе карботермии при температурах 1440–(b) и 1550°C (c); (a) – стартовая система, на врезке (1) – продукт синтеза ZrB<sub>2</sub> при 1550°C

Поскольку вода, образующаяся по реакции (20), расходуется в процессе гидролиза (21), равновесие реакции (20) смещено вправо до тех пор, пока в растворе присутствует достаточное количество уксусной кислоты. Другим возможным процессом является негидролитическая конденсацияс отщеплением сложного эфира и образованием оксо-лигандов. Генерация в результате вышеупомянутых процессов частиц  $Zr(OH)_2(OPr)_2$  и  $Zr(OAc)_2(OPr)$ -О-

(20)

X-(OH)7 способствует дальнейшей конденсации, что приводит к увеличению вязкости раствора за счёт образования мостиков Zr-O-Zr и Zr-O-X-O-Zr.

Образование SiO<sub>2</sub> описывается вышеприведёнными реакциями (8) и (9). В данном случае уксусная кислота также используется для контроля золь-гель процессапосредством образующейся в ходе процесса воды (без участия внешней воды).

Синтез порошка ZrB<sub>2</sub>/SiC, как утверждают авторы [274], происходитв результате боротермического/карботермического восстановления, которое протекает в соответствии с реакциями (15-17). По данным РФА, в результате термообработки прекурсора при температуре 1550°C в течение 2 часов образуются фазы ZrB<sub>2</sub> и β-SiC. Как отмечают авторы, предыдущие исследования позволили установить, что реакция образования SiC протекает по двухступенчатому механизму:

$$SiO_2(T) + C(T) \rightarrow SiO(\Gamma) + CO(\Gamma)$$
 (22)

 $SiO(\Gamma) + 2C(T) \rightarrow SiC(T) + CO(\Gamma)$  (23)

По данным CЭM/EDS, порошок ZrB<sub>2</sub>/SiC характеризуется равнооснойморфологией с равномерным распределением сферических частиц по размеру (средний диаметр ~1мкм), одновременно содержащих ZrB<sub>2</sub> и SiC, что близко к данным, полученным в [272] с применением в качестве хелатирующего агента ацетилацетона. По данным ИКспектроскопии на основе преобразования Фурье, спектр порошка характеризуется наличием трёх интенсивных широких полос с максимумами при 863, 1079 и 1380 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют валентным колебаниям связей Si-C (863 см<sup>-1</sup>) и Zr-B(1079 см<sup>-1</sup> и 1380 см<sup>-1</sup>). Однако, стоит отметить, и для валентных колебаний Si-O характерна интенсивная полоса поглощения в области 1000-1100 см<sup>-1</sup>.

Работа [277] посвящена синтезу порошка ZrB<sub>2</sub>/SiC в результате одностадийного процесса в растворе на базе гибридного (органического/неорганического) полимерного прекурсора. Для этого на первом этапе готовили два раствора. Камедь карайи карайи (полисахарид, источник углерода) растворяли в воде при температуре 60°С, раствор охлаждали до комнатной температуры, после чего в него при непрерывном перемешивании добавляли ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O и борную кислоту (раствор 1). Молярную конценирацию борной кислоты варьировали (2, 3, 4 и 5 моль/л) с целью изучения еёвлияния на чистоту конечного продукта. Для приготовлении раствора 2 камедь карайи растворяли в воде при температуры, после чего в него при непрерывном перемешивании добавляли ТЭОС до образования гомогенной смеси. Первый раствор приливали ко второму при непрерывном перемешивании, после чего проводили сушку при температуре 110°С с целью удаления растворителя. Высушенный порошок нагревали в токе аргона до температуры 1400°С со скоростью 10°С/мин с последующим выдерживанием при данной температуре в течение 3 ч.

В отличие от работ [272, 274], в которых предложен механизм синтеза порошка ZrB<sub>2</sub>/SiC, основанный на реакциях (15-17), в дополнение к реакции (16) авторы [277]

предлагают рассмотреть боротермическое восстановление по реакции (24) и боро-/карботермическое восстановление в соответствии с реакцией (25):

$$ZrO_2(T) + 4B(T) \rightarrow ZrB_2(T) + B_2O_2(\Gamma)$$
(24)

$$2ZrO_2(T) + B_4C(T) + 3C(T) \rightarrow 2ZrB_2(T) + 4CO(\Gamma)$$
(25)

Данные РФА свидетельствую о том, что образование кристаллического ZrB<sub>2</sub> наблюдается уже при температуре термообработки 1300°С; в случае использования температуры синтеза 1400°С на рентгенограмме наблюдаются исключительно рефлексы, соответствующие ZrB<sub>2</sub> и  $\beta$ -SiC, без примеси моноклинного и тетрагонального ZrO<sub>2</sub>. Найдено, что размер кристаллитов композиционного порошка, рассчитанный по



Рисунок 41 – Рентг енограммы продуктов, полученных в [277] при температуре 1400°С с выдержкой 3 ч в аргоне: исходное содержание H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> B2M – 2, B3M – 3, B4M – 4 и B5M – 5 моль/л

формуле Шерера, составляет ~ $80\pm5$ нм для фазы ZrB<sub>2</sub> и ~ $40\pm5$  нм для фазы SiC (остаточный углерод отсутствует) при оптимальном отношении Zr/Si/B/C = 1:1:3:6. Показано, что концентрация борной кислоты значительным образом влияет на свойства конечного продукта. При использовании 2M раствора борной кислоты синтезированный композиционный порошок содержит примесь кубического карбида циркония – рис. 41, что может быть свидетельствовать о недо-

статочном для протекания реакций количестве B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (вследствие его испарения при температурах 1100°C и выше). При более высоких концентрациях борной кислоты примесь карбида циркония отсутствует.

По данным СЭМ/EDX и ПЭМ (рис. 42), при концентрации борной кислоты, равной ЗМ, порошок включает в себя равномерно распределённые агрегаты из сферических частиц ZrB<sub>2</sub> и SiC субмикронного размера. Это связано с тем, что жидкий B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в системе расходуется как на испарение, так и на боротермическое / карботермическое восстановление. При использовании 5M раствора борной кислоты жидкий  $B_2O_3$  присутствует в избытке; он окружает кластеры  $ZrB_2$ , обеспечивая укрупнение и рост в предпочтительных кристаллографических направлениях. В результате порошок содержит стержневидные частицы  $ZrB_2$  (длина ~10-30 мкм, ширина и толщина 5 мкм) исферические частицы SiC (диаметр частиц ~1 мкм, диаметр агрегатов 10-20 мкм).



Рисунок 42 – Изменение микроструктуры полученных в [277] порошков ZrB<sub>2</sub>/SiC в зависимости от содержания в исходном составе H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>: 3 моль/л – (а), 5 моль/л – (b)

Работа [278], представленная специалистами Национальной лаборатории тугоплавких материалов и металлургии Уханьского Университета Науки и Технологий (г. Ухань, Китай), посвящена исследованию свойств ультратонких ZrB<sub>2</sub>/SiC

порошков, полученных золь-гель методом с последующим боротермическим/ карботермическим восстановлением в СВЧ-поле.

Для типового синтеза композиционных порошков ZrB<sub>2</sub>/SiC 2,47 мл ТЭОС растворяли спирте и дистиллированной воде при В ЭТИЛОВОМ соотнощении  $n(T \ominus OC)/n(C_2H_5OH)/n(H_2O) = 1:3:6$ , полученный раствор перемешивали при комнатной температуре (25°C) в течение 2 ч, далее к нему добавляли HCl до достижения pH= 2. В то же время,  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ , лимонная кислота  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$  и этиленгликоль  $C_2H_6O_2$ , взятые в мольном отношении 1:1,5:2,25, растворяли в дистиллированной воде и перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч. Кроме того, борную кислоту и  $C_6H_{12}O_6H_2O_6H_2O_6$  растворяли в дистиллированной воде и нагревали до температуры 80°C в течение 30 мин при интенсивном перемешивании. Далее первые два раствора (содержащие ТЭОС и оксид-дихлорид циркония) добавляли по каплям при перемешиваниик раствору, содержащему борную кислоту, с образованием гомогенного раствора (рН ~3). Полученный состав нагревали до 80°C на водяной бане при интенсивном перемешивании в течение 5 ч с образованием «влажного» геля, который высушивали притемпературе 110°С в течение 24 ч. Ксерогель подвергали термообработке в СВЧ-установке
(3 кВт, 2,45 ГГц) в токе аргона (чистотой 99,999 масс.%) при температуре 1000-1300°С в течение 3 часов.

Результаты РФА позволяют авторам [278] утверждать, что ксерогель содержитв своем составе кристаллический  $B_2O_3$  и рентгеноаморфные углерод, ZrO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub>. Начиная с температуры 450°С, весь оксид бора переходит в жидкое состояние. При повышении температуры до 1100°С ZrO<sub>2</sub> кристаллизуется, в то время как SiO<sub>2</sub> и углеродмогут оставаться в аморфном состоянии. Затем по реакции (16) при температуре ~1200°Собразуется ZrB<sub>2</sub>. При 1250°С карботермическое восстановление по реакции (17) приводит к образованию SiC. В составе продуктов наблюдается незначительное количество ZrC. Наконец, при температуре 1300°С остаются только ZrB<sub>2</sub> и SiC с незначительной примесью аморфного углерода (рис. 43). Для сравнения авторы [278] провели боротермическое кое/карботермическое восстановление без воздействия CBЧ-излучения. Устаювлено, что в этом случае фазы ZrB<sub>2</sub> и SiC формируются только при температуре 1500°С.

Помимо этого, в работе [278] установлено, что оптимальное мольное отношение n(B)/n(Zr) составляет 2,5, а отношение n(C)/n(Zr+Si) составляет 8,0. Притеорегическом отношении n(B)/n(Zr) = 2 в качестве побочного продукта образуется карбид циркония (вследствие недостатка бора за счёт испарения оксида бора в условиях синтеза).



Рисунок 43 – Схема процесса боро/карботермическлого синтеза в [278]

С использованием автоэлектронной сканирующей микроскопии (FESEM) и ПЭМ установлено, что зёрна SiC формируются равномерно между зёрнами ZrB<sub>2</sub>. Размер зёрен ZrB<sub>2</sub> для образцов, полученных при термообработке в течение 3 ч при температуре 1300°С, составляет 1-2 мкм. Рассчитанный по формуле Шерера средний размер кристаллитов составляет 58 нм для ZrB<sub>2</sub> и 27 нм для SiC. Для сравнения авторы приводят средний размер кристаллитов в случае образцов, полученных без воздействия CBЧ-излучение: 88 нм для фазы ZrB<sub>2</sub> и 37 нм для фазы SiC. Таким образом, CBЧ-излучение

позволяет не только на 200°С понизить температуру получения порошка ZrB<sub>2</sub>/SiC, но также обеспечивает синтез более мелкодисперсных частиц.

Работа [279], представленная специалистами Факультета материаловедения Пекинского Института Технологии (Пекин, КНР), также посвящена синтезу высокодисперсных порошков ZrB<sub>2</sub> и ZrB<sub>2</sub>/SiC с применением золь-гель метода и последующим боротермическим/ карботермическим восстановлением. Синтез исходной смесипроводился при вливании водно-этанольных растворов ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (содержащего 1 масс. % полиэтиленгликоля) и борной кислоты в раствор гидрата аммиака, в результате чего формировался золь гидратированного ZrO<sub>2</sub>, содержащий H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, к которому на следующем этапе добавлялся раствор фенолформальдегидной смолы в этаноле. Полученный при старении состав после сушки и пиролиза при 800°С направлялся для карботермического синтеза при температурах 1300-1500°С в течение 30 мин в токе аргона. Для формирования порошка ZrB<sub>2</sub>/SiC в образующийся состав вводилась композиция, полученная при гидролизе ТЭОС при 60°С и pH 3,5 в течение 2 ч ( $n(H_2O):n(T \rightarrow OC)=4$ ), в таком соотношении, чтобы при синтезе итогового состава образовалось 20 об % SiC. Установлено, что для синтеза однофазного ZrB<sub>2</sub> достаточны температуры 1450-1500°C (1ч), а для получения композиционного порошка ZrB<sub>2</sub>/SiC требуется температура 1500°С (0,5 ч); при этом формируются частицы с размером около 1 мкм.

Работы [280-281], представленные коллективом авторов из Шанхайского Института Керамики (Шанхай, КНР), посвящены исследованию спекаемости (методом спекания без давления) ультратонких исходных порошков, полученных золь-гельметодом с последующим боротермическим/ карботермическим восстановлением. Вкачестве исходных веществ применяли золь кремниевой кислоты (содержание SiO<sub>2</sub> ~27 масс.%), борную кислоту (источник бора), ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, фенольную смолу (источник углерода). Содержания вышеуказанных веществ определяли в соответствии с реакциями (16) и (17) исходя из состава ZrB<sub>2</sub>/20 масс.% SiC. Борную кислоту бралис избытком 10 масс.% [280].

Так, на первом этапе синтеза ZrB<sub>2</sub>/SiC [280] растворяли ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O и борную кислоту в этаноле, затем к раствору добавлялся золь кремниевой кислоты, а pH раствора доводили до 4 с использованием разбавленного раствора гидрата аммиака. Далее добавляли фенольную смолу с образованием смешанного золя, после чего добавляли разбавленный раствор гидрата аммиака для обеспечения гелеобразования. Гель подвергали сушке, после чего проводили термообработку при температурах 1100-1600°C в течение 1 ч. Установлено, что оптимальная температура термообработки составляет 1500°C. При более низких температурах процесс боротермического/ карботермического восстановления протекает неполностью – на рентгенограммах присутствуютрефлексы фазы ZrO<sub>2</sub>, как моноклинного, так и тетрагонального. В то же время, поданным РФА, композиционный порошок, полученный при температурах 1500°C и 1600°C, содержит некоторое количество фазы ZrC вследствие недостатка бора за счёт испарения B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в условиях синтеза (рис. 44).



Рисунок 44 – Рентг енограммы продуктов, полученных в [280] в результате синтезапри различных температурах, выдержка 1 ч

По данным FESEM, полученный порошок характеризуется сферической морфологией, причём трудно различить ZrB<sub>2</sub> и SiC. Для состава ZrB<sub>2</sub>/SiC, полученного в результате термообработки при температуре 1500°C (1 ч), средний размер кристаллитов составил менее 200 нм, остаточное содержание кислорода 1,19 и свободного углерода 2,26 масс. %. Отмечается, что удельная площадь поверхности синтезированного композиционного порошка ZrB<sub>2</sub>/SiC

(~20 м<sup>2</sup>/г,) выше таковой для доступных на рынке порошков ZrB<sub>2</sub> и SiC. Прессование данного порошка с последующим спеканием при 2250°С (2ч) позволило достичьотносительной плотности 97.6 %.

# 1.1.7.2. Получение композиционных порошков MB<sub>2</sub>/SiC(-MC) на основе MSiO<sub>4</sub> или MO<sub>2</sub> посредством боротермического/карботермического восстановления

Работа [282], представленная специалистами Национальной лаборатории тугоплавких материалов и металлургии Уханьского Университета Науки и Технологий(г. Ухань, КНР), посвящена изучению композиционных порошков  $ZrB_2/SiC$ , полученных на основе циркона посредством боротермического/карботермического восстановления в CBЧ-поле. В качестве исходных веществ применяли  $ZrSiO_4$  ( $D_{50} \sim 21,4$  мкм), активированный углерод ( $D_{50} \sim 37,0$  мкм) и оксид бора (чистота  $\geq 98\%$ ), которые смешивалив стехиометрических количествах в соответствии с уравнением (26) в планетарной шаровой мельнице, в течение 4 ч при 300 об/мин.

$$ZrSiO_4(TB.) + B_2O_3(TB.) + 8C(TB.) \rightarrow ZrB_2(TB.) + SiC(TB.) + 7CO(\Gamma.)$$
 (26)

Полученные порошки подвергали прессованию под давлением 150 МПа с образованием образцов диаметром 20 мм, внедряли в порошок SiC, размещённый в тигле из оксида алюминия, поскольку известно, что карбид кремния характеризуется превосходной абсорбционной способностью под действием СВЧ-излучения (что обеспечивает равномерный нагрев) и высокой теплопроводностью. Тигель помещали в СВЧустановку с поворотной платформой (мощность 0,3-2,85 кВт, рабочая частота водоохлаждаемого магнетрона 2,45 ГГц), после чего проводили термообработку в токеаргона: температура 1100-1300°С, время выдержки 3 ч. Полученные образцы диспергировали в деионизированной воде и подвергали центрифугированию с целью удаления примесных фаз (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C), после чего осуществлялась сушка при температуре 110°Св течение 24 ч.

Согласно проведённому термодинамическому анализу, авторы [282] считают, что процесс протекает в соответствии с реакциями (27), (16), (17), (28):

$$ZrSiO_4(T) \rightarrow ZrO_2(T) + SiO_2(T)$$
(27)  
$$ZrO_2(T) + 3C(T) \rightarrow ZrC(T) + 2CO(\Gamma)$$
(28)

По данным термодинамических расчётов для системы  $ZrSiO_4$ - $B_2O_3$ -C (мольное отношение 8:1:1) [282], оксид бора начинает переходить в жидкую фазу при 402°C, ав газовую фазу – при 1407°C. Под действием жидкого  $B_2O_3$  циркон разлагается на моно-клинный  $ZrO_2$  и SiO<sub>2</sub> при ~452°C; полное разложение происходит при температуре 1252°C. Моноклинный  $ZrO_2$  преобразуется в тетрагональный  $ZrO_2$  в интервале 1202-1302°C. При повышении температуры до 1402°C начинают образовываться  $ZrB_2$  и SiC

в соответствии с уравнениями (16) и (17). Завершение процесса боротермического/карботермического восстановления происходит при 1502°С. Фаза ZrC, согласно расчётам, является стабильной только при температуре 1507°С.

Установлено, что оптимальное мольное отношение  $n(B_2O_3)/n(ZrSiO_4)$  составляет 1,5:1. По данным РФА, оптимальными условиями проведения реакции являются: температура термообработки – 1300°С (СВЧ), время выдержки при данной температуре– 3 ч. Показано, что нагрев с воздействием СВЧ-излучения позволяет на 200°С снизить необходимую для синтеза обоих компонентов температуру. Найдено, что порошок SiC, в который внедряются гранулы исходных веществ, обеспечивает снижение температуры завершения восстановления и ускоряет процесс восстановления засчётобеспечения равномерного нагрева.

По данным автоэлектронной сканирующей микроскопии (FESEM) и ПЭМ совместно с EDS установлено, что SiC частицы имеют форму волокон диаметром 0,1-0,5 мкм и длиной 1,4-4,2 мкм, в то время как частицы  $ZrB_2$  характеризуются сферической морфологией (средний диаметр 0,1-1,0 мкм). При этом SiC частицы равномерно распределены между зёрнами  $ZrB_2$ . Для сравнения авторы приводят морфологию иразмер частиц в случае образцов, полученных ранее без воздействия CBЧ-излучения: 1,5-5,5 мкм для фазы  $ZrB_2$  (стержневидные частицы гексагональной геометрии) и 1,9-3,8 мкм для фазы SiC (гранулярные частицы). В результате сделан вывод о том, CBЧ-излучение позволяет не только понизить на 200°C температуру получения порошка  $ZrB_2/SiC$  и снизить общее время термообработки (с 10 до 4,5 ч), но также обес печивает синез более мелкодисперсных частиц.

В патенте [283] (заявитель Университет Чжэнчжоу, КНР) также предложен способ получения композиционного порошка ZrB<sub>2</sub>/SiC на основе цирконапосредством боротермического/карботермического восстановления в СВЧ-поле. В качестве исходных компонентов используют цирконовый песок, борсодержащий материал (борная кислота или оксид бора, или тетраборат натрия), углеродсодержащий материал (графит или технический углерод, или активированный углерод), а также катализатор (оксид иттрия или хлорид железа(III), или сульфат кобальта(II), или нитрат никеля). Исходная смесь содержит 37-63 масс.% ZrSiO<sub>4</sub>, 16-32 масс.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20-28 масс.% С. Реагенны перемешивают, измельчают в растворителе, сушат, прессуют в компактные образцы, снова сушат и подвергают термообработке в CBЧ-установке при температурах 1350-1480°C в атмосфере аргона в течение 30-180 мин.

Работа [284], представленная специалистами Лаборатории металлургии Министерства Обороны Индии, посвящена получению композиционных порошков ZrB<sub>2</sub>/SiC на основе порошков ZrO<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C, технического углерода и кремния. Первоначально ZrO<sub>2</sub>, В<sub>4</sub>С и С брали в мольном отношении 2:1:3 в соответствии с уравнением (24). Измельчение и перемешивание проводили в агатовой ступке в течение 8 ч. Порошковую смесь помещали в цилиндрический графитовый реактор с небольшим отверстием в крышке, обеспечивающим обмен газообразными компонентами, и нагревали. Для этого графитовую печь с реактором сопротивления откачивали до умеренного вакуума (0,05 мм рт.ст.), после чего заполняли аргоном до давления 1 атм. Образцы подвергалитермообработке при различных температурах в диапазоне 1020-1600°C в течение 0,1 ч. Поданным РФА, после термической обработки при температуре 1500°С в смеси присуктвовали ZrC и непрореагировавший ZrO<sub>2</sub>. После этого мольное отношение реагентов изменили - увеличили содержание B<sub>4</sub>C и уменьшили содержание углерода до 2:1,25:0,34 и 2:1,25:0. Однако даже при мольном отношении 2:1,25:0 после нагрева в смеси присутствовало значительное количество примесной фазы ZrC. Это связано с недостатком В<sub>4</sub>С за счёт испарения газообразного оксида бора в ходе термообработки. В эпих условиях  $ZrO_2$  реагирует с B<sub>4</sub>C в соответствии с уравнением (28) с образованием ZrC. Для получения чистого ZrB<sub>2</sub> количество B<sub>4</sub>C поэтапно увеличивали. Установлено, что чистый ZrB<sub>2</sub> с выходом 68,54% получается в результате термообработки при температуре 1500°С при мольном отношении  $ZrO_2/B_4C/C = 2:1,75:0$ , что соответствует массовому отношению  $ZrO_2/B_4C = 2,5$ .

Для получения композиционного порошка состава  $ZrB_2/SiC$  к смеси добавляли порошок кремния с получением порошковых смесей с массовым отношением компонентов  $ZrO_2:B_4C:Si = 3,2:2:1$  и  $ZrO_2:B_4C:Si = 5:2:1$ . Установлено, что порошок  $ZrB_2/SiC$ без примесей других фаз может быть получен в результате термической обработки (1500°C, 1 час) состава с массовым отношением  $ZrO_2:B_4C:Si = 5:2:1$ . Пиролиз смесис массовым отношением  $ZrO_2:B_4C:Si = 3,2:2:1$  приводит к получению порошка  $ZrB_2/SiC-B_4C$ . СЭМ свидетельствует о том, что в случае получения состава  $ZrB_2/SiC$  частицы SiC равномерно распределены в матрице  $ZrB_2$ .

Для изучения процесса получения ZrB<sub>2</sub>/SiC в печи непрерывного действиясмесь состава ZrO<sub>2</sub>/B<sub>4</sub>C/Si = 5:2:1 прессовали с использованием связующего наоснове поливинилового спирта с образованием брикетов диаметром 30 мм и толщиной 10 мм. Эти брикеты после сушки при температуре 110°C помещали в тигель из ZrO<sub>2</sub> и подвергали мгновенному нагреву от комнатной температуры до температур в диапазоне 900-1700°C, при которых их подвергали выдержке в течение 3-5 мин. Найдено (РФА), что фазы ZrB<sub>2</sub> и SiC появляются при температуре 1300°C. При температурах 1600°C и 1700°C фазы ZrB<sub>2</sub> и SiC преобладают в реакционной смеси (однако присутствует и ZrO<sub>2</sub>). По данным СЭМ, частицы продукта, полученного при температуре 1500°C, характеризуются субмикронным размером. При увеличении температуры до 1600°C и 1700°C наблюдается укрупнение частиц.

Работа [285], представленная специалистами Ханьянского Университета (Сеул, Южная Корея), посвящена синтезу композиционных порошков  $ZrB_2/SiC$  на основе циркона (источник циркония и кремния), B<sub>4</sub>C (источник бора), B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (источник бора) и технического углерода при помощи двухступенчатого процесса восстановления и искрового плазменного спекания (SPS). Порошки циркона и технического углерода измельчали в высокоэнергетической шаровой мельнице (мелющие шары WC) в течение 2 ч. Составы исходных смесей указаны в таблице 7. Для образцов P14SB3, P15O3 и P14B3 добавляли избыточное по сравнению со стехиометрией количество углерода. Для облегчения образования SiC к образцам P14SB и P14SB3 добавляли 1 масс.% нанодисперсного  $\beta$ -SiC (D<sub>50</sub> = 30 нм).

Исходные смеси [285] подвергали прессованию под давлением 12,5 МГас получением цилиндрических образцов диаметром 10 мм и высотой 5 мм, после чего спрессованные образцы помещали в графитовую пресс-форму с внутренним диаметром 10 мм, закрытую сверху и снизу графитовыми крышками.

Образцы подвергали предварительной термообработке при температурах 1400°С и 1500°С в течение 1 часа под вакуумом при помощи SPS с целью карботермического

восстановления с образованием SiC и ZrC. Затем образцы смешивали с B<sub>4</sub>C в течение 10 мин в высокоэнергетической шаровой мельнице и подвергали окончательной термообработке под вакуумом при температуре 1400°C (скорость нагрева 100°C/мин) в течение 1 ч с использованием SPS с целью синтеза ZrB<sub>2</sub> за счёт реакции между ZrCиB<sub>4</sub>C. Перед смешиванием порошок B<sub>4</sub>C размалывали в высокоэнергетической шаровой мельнице в течение 6 ч. Учитывая возможное окисление B<sub>4</sub>C и испарение продуктов его окисления в ходе синтеза, карбид бора вводили в избытке по отношению к стехиометрии (стехиометрическое мольное отношение ZrSiO<sub>4</sub>/B<sub>4</sub>C = 2:1).

Обозначение	Содержание, мол.%					
образца	ZrSiO <sub>4</sub>	В	С	0	SiC	
P15O3	2	_	11	2	_	
P15B	2	2	8	—	_	
P14B	2	2	8	_	_	
P14B3	2	2	11	—	_	
P14SB	2	2	8	—	0,15	
P14SB3	2	2	11	_	0,15	

Таблица 7 – Состав исходных смесей, условия предварительной термообработки [285].

Обозначения: В – измельчённый В<sub>4</sub>C; О – В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>; Р – предварительная термообработка; число после Р x100 – температура предварительной термообработки (<sup>°</sup>C); S – добавка наноразмерного SiC.

Согласно термодинамическим данным, приведенными в [285], взаимодействие между исходными компонентами может протекать в соответствии с общими уравнениями (29) и (30), причём процесс (30) термодинамически более выгоден, хотя реакция (29) является предпочтительной.

$$2ZrSiO_4(T) + B_4C(T) + 9C(T) \rightarrow 2ZrB_2(T) + 2SiC(T) + 8CO(\Gamma)$$
(29)  
$$3ZrSiO_4(T) + 2B_4C(T) + C(T) \rightarrow 3ZrB_2(T) + B_2O_3(\pi) + 3SiO_2(T) + 3CO(\Gamma)$$
(30)

В этой ситуации значительная часть SiO<sub>2</sub>, входящего в состав циркона, будетуходить с образованием жидкого оксида бора или боросиликатного стекла в соответствии с уравнением (30), а SiC образовываться не будет. Кроме того, восстановление циркона не будет проходить полностью, так как источник бора будет потребляться на образование боросиликатного стекла. Указанные предположения подтвердились экспериментально, причём наблюдался быстрый рост частиц ZrB<sub>2</sub>.

Для решения данной проблемы авторы [285] предложили разбить процесс получения композиционного порошка ZrB<sub>2</sub>/SiC на два этапа. На первом этапе синтезировали ZrC и SiC в соответствии с уравнением (31):

$$ZrSiO_4(T) + 6C(T) \rightarrow ZrC(T) + SiC(T) + 4CO(\Gamma)$$
(31)

Данная реакция протекает при отсутствии B<sub>4</sub>C в исходной смеси. Энергия Гиббса для реакции (31) становится отрицательной при температуре свыше 850°C. Оптимальная температура синтеза (предварительная термообработка, табл. 7) составляет 1500°C. Если образовавшийся в реакции (31) ZrC нагреть в смеси с B<sub>4</sub>C, протекаютследующие реакции:

$$ZrC(\tau) + B_4C(\tau) + ZrO_2(\tau) \rightarrow 2ZrB_2(\tau) + 2CO(\tau)$$
(32)

$$2ZrC(T) + B_4C(T) \rightarrow 2ZrB_2(T) + 3C(T)$$
(33)

Таким образом, композиционный порошок ZrB<sub>2</sub>/SiC удалось получить на основе образца P15B. Установлено, что добавление к смеси наноразмерного SiC (1 масс.%, образец P14SB) способствует образованию карбида кремния в ходе восстановления. Установлено (FESEM, ПЭМ/EDS), что синтезированный продукт представляет собой смесь равномерно распределённых частиц размером 10-40 нм. Получение высокодисперсного порошка авторы [285] связывают с гомогенностью на молекулярном уровне Zr и Si в ZrSiO<sub>4</sub>, а также с быстрым нагревом и охлаждением в ходе искрового плазменного спекания (SPS).

Работа [286], представленная на китайском языке, также посвящена синезу композиционного порошка ZrB<sub>2</sub>/SiC при помощи боротермического/карботермического восстановления. В качестве исходных веществ применяли ZrO<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, золькремниевой кислоты и технический углерод. Процесс проводили при температурах 1300-1700°С. С использованием РФА и СЭМ изучено влияние температуры синтеза и соотношения реагентов на фазовый состав, морфологию и размер частиц композиционного порошка. Установлено, что боротермическое/карботермическое восстановление полностью протекает в условиях избытка борной кислоты (при мольном отношении ZrO<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1:1,5) при температуре 1650°С и времени термообработки 1 ч. Средний размер частиц порошка составляет 0,4 мкм. Частицы образцов порошка, синезированных при различных температурах, характеризуются различной формой. С увеличением температуры синтеза доля частиц сферической формы возрастает, в то время как доли стержневидных частиц и усов снижаются.

## 1.1.7.3. Получение композиционных порошков MB<sub>2</sub>/SiC(-MC) на основе MSiO<sub>4</sub> или М с помощью самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC)

Работа [287], представленная специалистами Национального Университета Чунгнама (Южная Корея), посвящена получению цирконийсодержащих порошков посредством СВС технологии. В качестве исходных веществ авторы применяли порошки ZrSiO<sub>4</sub> (64% ZrO<sub>2</sub>, размер частиц ≤45мкм), Mg (чистота 99%, 50-150 мкм), NaCl (чистота 99,5%, размер частиц после измельчения ≤50мкм), бора (чистота 95%,≤1,0мкм) и технический углерод (чистота 99%). Композиционные порошки синтезировали при горении смеси ZrSiO<sub>4</sub>-Mg-C-B-NaCl в атмосфере аргона. Для каждого образцаисходные материалы смешивали в стехиометрических количествах, соответствующих следующим составам: ZrSi, ZrC, ZrB<sub>2</sub>, ZrC/SiC, ZrB<sub>2</sub>/ZrC-SiC. Исходные порошки смешивали в шаровой мельнице (мелющие шары из ZrO<sub>2</sub>). Цилиндрический образец (диаметр 4 см, высота 10-12 см), состоящий из измельчённой смеси порошков, помещали в реактор высокого давления и сжигали в атмосфере аргона под давлением 2,5 МПа. После поджигания образца посредством Ni-Cr проволоки формировалась волна горения, которая распространялась по образцу сверху вниз, преобразуя исходную смесь в конечный продукт. После завершения процесса образец охлаждали до комнатной температуры, вынимали из реактора, измельчали в порошок проводили кислотное выщелачивание посредством разбавленного (10-15%) раствора HCl с целью удаления побочных продуктов (MgO, NaCl). Нерастворимый в кислоте остаток промывали дистиллированной водой и сушили под вакуумом. Если в результате протекающих реакций образовывался кремний, продукт дополнительно обрабатывали раствором щелочи с целью перевода кремния в силикат натрия.

Процессы, происходящие в ходе вышеописанного эксперимента, могут быть описаны уравнениями (34)-(37). Параметры процессов представлены в таблице 8. Для

расчёта температуры сгорания и скорости распространения волны использовализависимости температуры от времени, измеренные термопарой.

$$ZrSiO_4 + 4Mg + 1,3NaCl \rightarrow ZrSi + 4MgO + 1,3NaCl$$
(34)

$$ZrSiO_4 + 4Mg + C + 1,3NaCl \rightarrow ZrC + Si + 4MgO + 1,3NaCl$$
(35)

$$ZrSiO_4 + 4Mg + 2B + 1,3NaCl \rightarrow ZrB_2 + Si + 4MgO + 1,3NaCl$$
(36)

$$ZrSiO_4 + 4Mg + 2C + 1,5NaCl \rightarrow ZrC + SiC + 4MgO + 1,5NaCl$$
(37)

Добавление NaCl к исходным компонентам обеспечивает снижение температуры сгорания смесей и уменьшение скорости распространения волны (табл. 8).

Исходная смесь	Адиабат. температура сгорания, °С	Температура сгорания, °С	Скорость распростра- нения волны, см/с	Фазовый со- став
$ZrSiO_4 + 4Mg$	2030	1830	0,13	ZrSi
$ZrSiO_4 + 4Mg + 1,0NaCl$	1600	1750	0,11	ZrSi
ZrSiO <sub>4</sub> + 4Mg +C + 1,0NaCl	1657	1550	0,1	ZrC, Si
ZrSiO <sub>4</sub> + 4Mg +2B + 1,0NaCl	1720	1550	0,1	ZrB <sub>2</sub> , Si
$ZrSiO_4 + 4Mg + 1,5NaCl$	1446	1480	0,05	ZrSi
$ZrSiO_4 + 4Mg + 2C$	2120	1780	0,18	ZrC, SiC
$ZrSiO_4 + 4Mg + 2C + 1,0NaCl$	1720	1630	0,1	ZrC, SiC
ZrSiO <sub>4</sub> + 4Mg +2C + 1,5NaCl	1550	1400	0,065	ZrC, SiC, ZrSi
$ZrSiO_4 + 4Mg + 2B + C$	2260	1940	0,16	ZrB <sub>2</sub> , SiC, ZrC
$\frac{\text{ZrSiO}_4 + 4\text{Mg} + 2\text{B} + \text{C} + 1,0\text{NaCl}}{1,0\text{NaCl}}$	1930	1670	0,1	ZrB <sub>2</sub> , SiC, ZrC
$ZrSiO_4 + 4Mg + 2B + C +$ 1,5NaCl	1770	1490	0,007	ZrB <sub>2</sub> , SiC, ZrC, ZrSi

Таблица 8 – Параметры СВС процесса [287]

Установлено, что оптимальное количество NaCl составляет 1,3 моль в случае получения ZrSi, ZrC и ZrB<sub>2</sub>, и 1,5 моль в случае получения композиционных порошков ZrC/SiC и ZrB<sub>2</sub>/ZrC-SiC, хотя в последних двух случаях продукт также содержит ZrSi. По данным СЭМ, с увеличением содержания NaCl в исходных составах размер частиц продуктов уменьшается. При отсутствии NaCl в исходной смеси размер частицсоставляет 0,5-3,0 мкм. При содержании NaCl, равном 1,0 моль, порошок включаетсебязначительную часть частиц субмикронного размера, причём частицы ZrB<sub>2</sub> характеризуются сферической формой, в то время как частицы SiC не имеют чётко выраженной формы.

Увеличение содержания NaCl до 1,5 моль обеспечивает получение мелкодисперсного порошка с размером частиц 0,1-0,2 мкм. Наблюдаемые частицы большего размера (~0,3 мкм) могут быть отнесены к фазе ZrSi.

Работа [288], представленная специалистами Шанхайского Института Керамики (Шанхай, КНР), посвящена синтезу порошков ZrB<sub>2</sub>/SiC, ZrB<sub>2</sub>/SiC-ZrC посредством CBC процесса на воздухе. В качестве исходных веществ применяли порошки Zr (чистота >98%, размер частиц <28мкм), Si (чистота >99%, размер частиц <50 мкм), B<sub>4</sub>C (чистота 99%, размер частиц ~2мкм), которые брались в массовом опношении, соответствующем уравнению (38). Составы исходных смесей приведены в таблице 9. Таблица 9 – Составы исходных смесей и расчётные составы продуктов [288]

ပြင်ကုသည်။	Значение х в	Исходный со-	Расчётный со-	Расчётная адиабатическая темпе-
Образец	уравн. (38)	став, масс.%	став, об.%	ратура сгорания, °С
ZS	0	Zr: 68,6 Si: 10,6 B <sub>4</sub> C: 20,8	ZrB <sub>2</sub> : 74,79 SiC: 25,21	3373
ZSC5	0,15628	Zr: 71,4 Si: 8,6 B <sub>4</sub> C: 20,0	ZrB <sub>2</sub> : 73,96 SiC: 21,04 ZrC: 5	3440
ZSC10	0,31609	Zr: 73,9 Si: 6,7 B <sub>4</sub> C: 19,3	ZrB <sub>2</sub> : 73,13 SiC: 16,87 ZrC: 10	3502
ZSC15	0,47955	Zr: 76,4 Si: 4,9 B <sub>4</sub> C: 18,7	ZrB <sub>2</sub> : 72,31 SiC: 12,69 ZrC: 15	3584

Взятые в требуемом количестве исходные порошки смешивали в шаровоймельнице (мелющие шары из ZrO<sub>2</sub>, ~200 об/мин, 24 ч) с использованием ацетонав качестве растворителя. Затем смеси сушили и запрессовывали в цилиндрические образцыдиаметром 20 мм.

$$(2+x)Zr + (1-x)Si + B_4C \rightarrow 2ZrB_2 + (1-x)SiC + xZrC$$
(38)

Образцы помещали в реактор из нержавеющей стали на графитовую подложку, над которой устанавливали инфракрасную лампу. Процесс проводили на воздухе, инициирование осуществляли посредством инфракрасной лампы (250 Вг, 220 В). Следует отметить, что инициирование происходит только на воздухе, поскольку на воздухе окисление Zr до ZrO<sub>2</sub> предоставляет достаточно энергии для повышения температуры реагентов до температуры начала процесса. После инициирования инфракрасную лампу отключали, и сразу же включали вакуумный насос, соединённый с реактором, с целью предотвращения окисления образца.

Полученные продукты [288] измельчали вручную в агатовой ступке. Установлено, что в результате эксперимента образуются фазы  $ZrB_2$ ,  $\beta$ -SiC (образецZS), а также ZrC (остальные образцы). Морфологию композиционных порошков изучали посредством СЭМ. Для этого продукты дополнительно измельчали в шаровой мельнице (мелющие шары из  $ZrO_2$ ) в ацетоне в течение 48 ч. Установлено, что композиционный порошок  $ZrB_2/SiC$  (образец ZS) характеризуется гомогенным распределением частицразмером менее 1 мкм. Содержание кислорода в порошке  $ZrB_2/SiC$  после измельченияв агатовой ступке составило 0,4 масс.%, что свидетельствует о высокой чистоте продукта.

Работы [289-291] представлены специалистами центра CNR (Unita di Ricerca del Consorzio Nazionale delle Ricerche, Италия). Так, в работе [289] описано получение композитов ZrB<sub>2</sub>/SiC-ZrC с использованием методов CBC и SPS. На первом этапе посредством CBC процесса синтезировали порошок ZrB<sub>2</sub>/SiC-ZrC. На втором этапе полученный порошок подвергали искровому плазменному спеканию с образованием композита. В качестве исходных веществ в CBC процессе применяли порошки Zr (чистота >98,5%, размер частиц <44мкм), B<sub>4</sub>C (чистота >99,4%, размер частиц 1-7 мкм), Si(чистота >99%, размер частиц <44 мкм), графита (размер частиц 1-2 мкм), коюрые брались в массовом отношении в соответствии с уравнением (39), что соответствуеткомпозиту на основе ZrB<sub>2</sub>, содержащему ~40 об.% ZrC и 12 об.% SiC. Измеренная термопарой температура горения (СВС процесс) составила 2200±50°С; скорость распространения волны – 8±1 мм/с.

 $8Zr(TB.) + 2B_4C(TB.) + 1,5Si(TB.) + 3,5C(TB.) \rightarrow 4ZrB_2(TB.) + 4ZrC(TB.) + 1,5SiC(TB.)$  (39)

РФА показал, что результате CBC процесса образуются только фазы ZrB<sub>2</sub>, ZrCu SiC. По данным CЭM/EDS, средний размер частиц композиционного порошка, измельчённого в шаровой мельнице в течение 20 мин, составляет 15 мкм (диапазон размера 0,04-60 мкм). Каждая частица содержит смесь фаз, причём частицы большего размера состоят из нескольких зёрен ZrB<sub>2</sub> и ZrC размером 1-3 мкм.

Работа [290] посвящена получению композитов ZrB<sub>2</sub>/SiC и HfB<sub>2</sub>/SiC с использованием методов CBC и SPS. На первом этапе с помощью CBC процесса синтезировали композиционные порошки  $ZrB_2/SiC$  и HfB<sub>2</sub>/SiC. На втором этапе полученные порошки подвергали искровому плазменному спеканию с образованием соответствующих композитов. В качестве исходных веществ в СВС процессе применяли порошкиZr (чистота >98,5%, размер частиц <44мкм), B<sub>4</sub>C (чистота >99,4%, размер частиц 1-7мкм), Si(чистота >99%, размер частиц <44 мкм) и Hf (чистота >99,6%, размер частиц <44 мкм), которые брались в массовом отношении в соответствии с уравнениями (40) и (41), что соответствует композитам  $ZrB_2/25$ об.% SiC и HfB\_2/26,5 об.% SiC. При синтезе исходные порошки смешивали в шаровой мельнице (стальные мелющие шары) в течение 30 мин, затем 8-9 г смеси прессовали в цилиндрический образец (диаметр 16 мм, высота 30 мм), который помещали в реактор и поджигали с одного из концов вольфрамовой нитью. В результате формировалась волна горения, которая распространялась до другого конца образца, преобразуя исходную смесь в конечный продукт. После завершения процесса образец охлаждали до комнатной температуры, вынимали из реактора, после чего приблизительно 4 г образца переводили в порошок помолом в шаровой мельнице (20 мин).

$$2Zr(T) + B_4C(T) + Si(T) \rightarrow 2ZrB_2(T) + SiC(TB.)$$

$$2Hf(T) + B_4C(T) + Si(T) \rightarrow 2HfB_2(T) + SiC(T)$$

$$(40)$$

Измеренная термопароймаксимальная температура сгорания (CBC процесс) составила 2200°C в случае синтеза порошка ZrB<sub>2</sub>/SiC и 2150°C в случае синтеза порошка HfB<sub>2</sub>/SiC; скорость распространения волны составила 11 и 7 мм/с, соответственно. РФА показал [290], что в результате СВС процесса образуются только фазыZrB<sub>2</sub> (HfB<sub>2</sub>) и SiC. Из кривой распределения частиц по размерам (лазерный анализатор размера частиц) следует, что в композиционном порошке ZrB<sub>2</sub>/SiC присутствуютчастицы размером менее 20 мкм (D<sub>50</sub> = 2,51±0,02 мкм). Данные СЭМ свидетельствуют о том, что размер каждой частицы порошка  $\leq$ 20 мкм, что согласуется с данными лазерного анализатора. Установлено, что частицы включают в себя зёрна ZrB<sub>2</sub> и SiC размером <4 мкм. Аналогичная ситуация наблюдается для композиционного порошка HfB<sub>2</sub>/SiC: порошок состоит из частиц размером менее 30 мкм (D<sub>50</sub> = 3,0±0,2 мкм), СЭМпоказал, что каждая частица порошка HfB<sub>2</sub>/SiC состоит из нескольких зёрен HfB<sub>2</sub> и SiC размером <4-5 мкм.

Работа [291] также посвящена применению методов СВС и SPS для получения композиционных порошков и керамики HfB<sub>2</sub>/SiC и HfB<sub>2</sub>/SiC-HfC. На первом этапелосредством СВС процесса синтезировали порошки HfB<sub>2</sub>/SiC и HfB<sub>2</sub>/SiC-HfC. Навтором этапе полученные порошки подвергали искровому плазменному спеканиюс образованием соответствующих композитов. В качестве исходных веществ в СВС процессе применяли порошки Hf (чистота >99,6%, <44мкм), B<sub>4</sub>C (чистота >99,4%, 1-7мкм), Si (чистота >99%, <44 мкм), графита (1-2 мкм), которые брались в массовом отношении в соответствии с уравнениями (41) и (42), что соответствует композитам HfB<sub>2</sub>/26,5 об.% SiC и HfB<sub>2</sub>/11,2 об.% SiC – 40,6 об.% HfC. Исходные порошкисмешивали в шаровой мельнице (стальные мелющие шары) в течение 30 мин, смеси прессовали в цилиндрические образцы (диаметр 10мм, высота 21-29мм), которые помещали в реактор и поджигали вольфрамовой нитью (по аналогии с работой [290]). Послезавершения процесса образцы охлаждали до комнатной температуры, вынимали из реактора, после чего приблизительно 4 г каждого образца мололи в шаровой мельнице (20 мин).

$$6Hf(T) + 1,5B_4C(T) + Si(T) + 2,5C(T) \rightarrow 3HfB_2(T) + 3HfC(T) + SiC(T)$$
(42)

Измеренная с помощью термопары максимальная температура сгорания (CBC процесс) составила 2150°C в случае синтеза порошка HfB<sub>2</sub>/SiC и 2250°C в случае синтеза порошка HfB<sub>2</sub>/SiC и 2250°C в случае синтеза порошка HfB<sub>2</sub>/SiC-HfC; скорость распространения волны составила 7 и 10 мм/с, соответственно.

По данным РФА, в результате CBC процесса образуются только фазы HfB<sub>2</sub> и SiC в случае композиционного порошка HfB<sub>2</sub>/SiC, и только фазы HfB<sub>2</sub>, SiC, HfC в случае композиционного порошка HfB<sub>2</sub>/SiC-HfC. Из кривой распределения частиц по размерам, полученной при помощи лазерного дифракционного анализатора размера частиц, следует, что в смешанном порошке HfB<sub>2</sub>/SiC-HfC присутствуют частицы размером менее 40 мкм ( $D_{50} = 3,05\pm0,01$  мкм). По данным СЭМ/EDS, размер каждой частицы порошка HfB<sub>2</sub>/SiC-HfC составляет менее 40 мкм. Установлено, что частицы композици-онного порошка HfB<sub>2</sub>/SiC-HfC включают в себя зёрна HfB<sub>2</sub>, SiC и HfC размером менее 2-3 мкм. Аналогичная ситуация наблюдается для композиционного порошка HfB<sub>2</sub>/SiC: размер частиц не превышает 30 мкм ( $D_{50} = 3,0\pm0,2$  мкм).

В патенте [292] (заявитель Y. Li, KHP) описан способ получения композиционного порошка ZrB<sub>2</sub>/SiC-ZrC с применением CBC процесса в вакууме с использованием в качестве исходных компонентов Zr, Si и B<sub>4</sub>C, взятых в мольном отношении (2-2,3):1:(1-2), которые перемешивают и измельчают и прессуют под давлением 5-30 МГа компактные образцы. Образцы помещают в находящуюся под вакуумом ( $1\cdot10^{-3}-5\cdot10^{-3}$ Па) установку для проведения CBC процесса, повышают температуру до 150-250°C и инициируют CBC процесс вольфрамовой нитью. По завершении CBC процессаиохлаждения образцы вынимают из установки и измельчают. Размер частиц полученного композиционного порошка ZrB<sub>2</sub>/SiC-ZrC составляет 1-10 мкм.

# 1.1.7.4. Получение композиционных порошков MB<sub>2</sub>/SiC(-MC) на основе MSiO<sub>4</sub> в результате механохимического синтеза

Работы [293, 294] представлены специалистами Иранского Университета Науки и Технологий (г. Тегеран, Иран). Работа [293] посвящена механохимическому синтезу (механически стимулированная самораспространяющаяся реакция или MSR процесс, разновидность СВС процесса) нанопорошка ZrB<sub>2</sub>/SiC-ZrC на основе циркона. MSR процесс включает в себя активацию самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC) при высокоэнергетическом помоле реагентов в шаровой мельнице в течение периода времени, называемого временем активации (или индукционным перио-

дом). По сравнению со стандартным СВС процессом, MSR процесс обеспечивает одновременное перемешивание реагентов, гомогенизацию продуктов, атакже существенное уменьшение размера частиц реагентов и продуктов. В качестве исходных веществ в MSR процессе применяли: порошки ZrSiO<sub>4</sub>, Mg или Al, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и графита. Исходные материалы подвергали высокоэнергетическому помолу в модифицированной планетарной шаровой мельнице. Все эксперименты проводили в атмосфере высокочистого аргона (5 бар); перед началом помола стакан несколько раз продували аргоюм идоводили давление до требуемой величины. Наблюдаемый резкий скачок давления при нагревании на кривой соотносили с началом MSR процесса (при этом прошедший период времени соответствует индукционному периоду). Побочный продукт (MgO) удаляли по завершении MSR процесса путём выщелачивания в 1 М растворе HCl (80°C, 1 ч). Как оказалось, алюмотермическое восстановление в соответствии с уравнением (43) не приводит к изменению давления (т.е. к инициированию MSR процесса) даже при размоле в течение 10 ч.

$$ZrSiO_4 + B_2O_3 + C + (14/3)Al \rightarrow ZrB_2 + SiC + (7/3)Al_2O_3$$
 (43)

Как показал РФА, после помола в течение 10 ч порошковая смесь практически полностью аморфна с небольшой долей кристаллической фазы AlB<sub>2</sub>, которая образуется по реакции между бором (за счёт восстановления оксида бора) и алюминием. Хотя реакция (43) выгодна с термодинамической точки зрения, её протеканию, по всей видимости, препятствуют кинетические факторы.

Поскольку алюминий, как оказалось, не обладает достаточной эффективностью в процессе, для восстановления системы авторами [293] был выбранмагний. Исходные порошки брали в количествах, соответствующих стехиометрии экзотермической реакции (44). В отличие от системы с участием алюминия, на графике зависимости давления от времени наблюдался резкий скачок давления; индукционный период составил ~6 мин. По данным РФА, по истечении 6 мин в системе присутствуют фазы ZrB<sub>2</sub> (основной компонент), MgO, SiC, ZrC, а также незначительное количество циркона. На рентгенограмме системы после размола в течение 3 ч наблюдались те же фазы, за исключением циркона, а после промывки раствором HCl в системе присутствуюттолько ZrB<sub>2</sub>, SiC и ZrC.

$$ZrSiO_4 + B_2O_3 + C + 7Mg \rightarrow ZrB_2 + SiC + 7MgO$$
(44)

Чтобы объяснить присутствие в продуктах ZrC, который не должен образовываться в соответствии с реакцией (44), авторы [293] предположили, что в моментинициирования MSR процесса происходит восстановление оксида бора и циркона магнием с образованием бора, кремния и циркония (как это было предположено в [292] подвоздействием SPS). А далее, поскольку в системе присутствуют элементарные Si, B, Zr и С формируются наиболее термодинамически выгодные соединения, в первую очередь, ZrB<sub>2</sub> и ZrC.

$$B_2O_3 + 3Mg \rightarrow 2B + 3MgO \tag{45}$$

$$ZrSiO_4 + 4Mg \rightarrow Zr + Si + 4MgO$$
 (46)

Таким образом, в системе присутствуют в виде элементов Si, B, Zr, C. Поскольку из всех возможных соединений указанных элементов наиболее отрицательной свободной энергией образования характеризуется ZrB<sub>2</sub>, сначала цирконий реагирует с бором с образованием диборида циркония. В то же время, образование карбида циркония также выгодно с термодинамической точки зрения. Наконец, кремний взаимодействует с углеродом с образованием карбида кремния.

$$Zr + 2B \rightarrow ZrB_2 \tag{47}$$

$$Zr + C \rightarrow ZrC$$
 (48)

$$Si + C \rightarrow SiC$$
 (49)

Следует отметить, что реакции (45-49) протекают одновременно. Реакции (45) и (46) исследовали в отдельном эксперименте, призванном определить, какая из них отвечает за инициирование MSR процесса. Установлено, что инициирование MSR процесса осуществляется за счёт реакции (45) [индукционный период составил ~8мин], а не (46) [т.е. магний не смог восстановить циркон посредством MSR процессав течение 4 часов]. В ходе реакции (45) выделяется значительное количество тепла, что приводит к увеличению температуры в размольном стакане шаровой мельницы до уровня, способного инициировать реакцию (46) между магнием и цирконом.

По данным СЭМ, порошок после размола в течение 3 ч (без очистки) состоитиз агломератов микронного размера, которые включают в себя субмикронные и наноча-

стицы полусферической формы. По данным ПЭМ, порошок включает в себя наночастицы гексагонального монокристаллического ZrB<sub>2</sub> (диаметр ~ 110 нм), окружённые наночастицами MgO.

Работа [294]также посвящена механохимическому синтезу (MSR процесс) композиционного порошка ZrB<sub>2</sub>/SiC-ZrC на основе системы ZrSiO<sub>4</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mg/C. Вкачестве исходных веществ применяли: порошок ZrSiO<sub>4</sub> (чистота 98%); Mg (чистота 99%); B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (чистота 98%); графита (чистота 99%). Размер частиц для всех исходных порошков составлял 5-10 мкм. Исходные материалы подвергали высокоэнергетическому шаровому размолу в модифицированной планетарной шаровой мельнице (600 об/мин, размольный стакан и шары размером 15 мм из закалённой хромистой стали). Загрузку образца и контроль эксперимента осуществляли аналогично описанному в [293]. Побочный продукт (MgO) удаляли по завершении MSR процесса путём выщелачивания в 1 Мрастворе HCl (80°C, 1 ч). После выщелачивания продукт отделяли от раствора на центрифуге (15000 об/мин) в течение 20 мин. Установлено, что MSR процесс протекаетв соответствии с механизмом, представленным выше при описании работы [293] (общее уравнение (44), реакции (45)-(49)). Индукционный период MSR процесса, как и в [293], составил 6 мин.

Для подтверждения механизма MSR процесса смесь исходных порошков исследовали посредством ДСК в токе гелия (скорость нагрева 10°С/мин). Крометого, проводили изотермический отжиг смеси исходных порошков при различных температурах (750°С, 1000°С, 1200°С и 1400°С) в горизонтальной трубчатой печи с выдержкой при каждой температуре 30 мин в токе аргона (1 бар).

На кривой ДСК (рис. 45) наблюдаются два экзотермических эффекта (при ~700°С и ~1100°С) и два эндотермических эффекта (при ~100°С и ~650°С). Низкотемпературный эндотермический пик, по-видимому, относится к испарению воды, связанной с В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Высокотемпературный эндотермический эффект относится к плавлению магния. Узкий и интенсивный экзотермический эффект при ~700°С соответствует взаимодействию между исходными компонентами смеси. По данным РФА, образец отожжённый в печи при 750°С, содержит значительное количество MgO, а также исходные материалы, что свидетельствует о протекании реакции взаимодействия магния с оксидом бора

при ~700°С (первый экзотермический пик на кривой ДСК). Хотя вышеназванная реакция сильно экзотермическая, выделяемой при её протекании в процессе отжига теплоты недостаточно для инициирования MSR процесса восстановления циркона. Второй экзотермический эффект с максимумом при температуре 1100°С является размы-



тым (950-1200°С) и слабоинтенсивным. РФА образцов, отожжённых при температурах 1000°С (начало эффекта) и 1200°С (конец эффекта) показал, что в первом случае в образце присутствуют значительное количество ZrB<sub>2</sub>, а также небольшое количество Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Таким образом, второй экзотермиче-

Рисунок 45 – Кривая ДСК системы Mg/ZrSiO<sub>4</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C после смешения [294]

ский эффект на кривой ДСК связан с разложением циркона на  $ZrO_2 u SiO_2$ , восстановлением  $ZrO_2$  магнием и взаимодействием циркония с бором с образованием диборида циркония. При этом весь SiO<sub>2</sub> преобразуется в Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> за счёт взаимодействияс MgO, а углерод в этих условиях не реагирует ни с одним из веществ. При повышении температуры отжига до 1200°С восстановление циркона завершается: основным продуктом является  $ZrB_2$  с незначительными примесями Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Углерод также присутствует в системе как непрореагировавший компонент. Таким образом, размытость второго экзотермического эффекта связана со ступенчатой природой восстановления циркона. Наконец, образец, отожжённый при 1400°С, не содержит Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, в то время как Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> остаётся в системе.

Авторы [294] подчёркивают, что в отличие от эксперимента по высокоэнергелическому шаровому размолу, в ходе стандартной термообработки углеродне образуетс каким-либо элементом карбида, а весь полученный в результате восстановления Zr преобразуется в ZrB<sub>2</sub>. Можно сделать вывод, что стандартная термообработка не позволяет получить смешанный порошок ZrB<sub>2</sub>/SiC-ZrC.

## 1.1.7.5. Получение композиционных порошков ZrB<sub>2</sub>/SiC на основе ZrSi<sub>2</sub> с использованием модифицированного SPS метода

Работа [295], представленная специалистами Корейского Института Материаловедения (Чангвон, Южная Корея), посвящена получению нанопорошка ZrB<sub>2</sub>/SiC наоснове ZrSi<sub>2</sub> с использованием модифицированного SPS метода на основе взаимодействия порошков ZrSi<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C и технического углерода (D<sub>50</sub> = 30 нм); чистота всех веществ не ниже 99 %. Исходные порошки (ZrSi<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C и C), взятые в мольном отношении 2:1:3 в соответствии с уравнением (50), перемешивали и измельчали в высокоэнергетической шаровой мельнице (мелющие шары WC) в течение 6 ч (образец M1).

 $2ZrSi_2(TB.) + B_4C(TB.) + 3C(TB.) \rightarrow 2ZrB_2(TB.) + 4SiC(TB.)$ (50)

К части порошковой смеси перед измельчением добавляли NaCl (20 масс.%) с целью контроля скорости реакции (образец N1). 1,5 г измельчённой смеси исходных порошков подвергали термообработке при температурах 730-1200°C в течение 0-30 мин под вакуумом с использованием модифицированного метода SPS. При использовании модифицированного SPS к исходной смеси не прикладывается сжимающее усилие, что эффективно подавляет уплотнение синтезируемого композиционного порошка; скорость нагрева составляла 100°C/мин. По завершении термообработки осуществляли быстрое охлаждение путем отключения питания SPS установки (скорость охлаждения >200°C/мин при температурах >900°C). Высокие скорости нагреваиохлаждения были выбраны для минимизации роста частиц входе SPS процесса.

На графике зависимости температуры от времени процесса (рис. 46) в случае образца М1 наблюдается резкий скачок при 860±30°С (в зависимости от партии исходной смеси), что свидетельствует о протекании сильно экзотермической реакции.

Несмотря на то, что с термодинамической точки зрения реакция (50) можетпротекать при низких температурах, для её инициирования необходим нагрев (чтобы убрать с поверхности ZrSi<sub>2</sub> оксидный слой, образующийся после шарового размола). В случае образца N1 слабый экзотермический пик наблюдается при 1130-1160°C. Это связано с тем, что NaCl выступает в качестве инертного наполнителя, уменьшая тем самым непосредственный контакт между реагентами. Кроме того, данная добавка снижает адиабатическую температуру в ходе экзотермической реакции путём поглощения тепла за счёт плавления и испарения.

Рентгенофазовый анализ показал, что при термообработке образца М1 при температуре 900°С (без выдержки) продукт содержит ZrB<sub>2</sub>, SiC, а также примесь ZrO<sub>2</sub> (об-



разуется в результате дегидратации и кристаллизации аморфного оксидного слоя, покрывающего ZrSi<sub>2</sub>). В результате термообработки образца N1 при температуре 1130°C (10 мин) и при температуре 1200°C (10 мин) образуются только ZrB<sub>2</sub> и SiC.

Рисунок 46—Зависимоститемпературы от времени в ходе модифицированного SPS для M1 (a) и N1 (b) [295]

СЭМ свидетельствует о том, что образец М1, подвергнутый термообработке при температуре

900°С (без выдержки), состоит из зёрен размером 100 нм – 1 мкм. Данные EDS показали, что частицы размером более 300 нм представляют собой ZrB<sub>2</sub>. При этом большая часть частиц SiC характеризуется размером менее 100 нм. Такое несоответствие размеров частиц ZrB2 и SiC (несмотря на то, что ZrSi2 обеспечивает гомогенное распределение Zr и Si на молекулярном уровне) связано с тем, что скорость роста частиц ZrB<sub>2</sub> выше таковой для частиц SiC. Быстрый рост и сильную агломерацию частиц авторы [295] связывают с высокой адиабатической температурой в SPS установке в ходе реакции. В отличие от образца M1, в случае образца N1 (1200°C, 10 мин) не наблюдается заметной агломерации порошка и быстрого роста частиц ZrB<sub>2</sub>. По мнению авторов [295], это связано с тем, что добавка NaCl снижает слипание порошка ZrSi<sub>2</sub> в процессе размола, минимизирует повышение температуры в ходе реакции; в результате для образца N1 (1130°C, 10 мин) размер частиц (ПЭМ) составили: SiC – 20 нм, ZrB<sub>2</sub> – 80 нм. Кроме того, данные EDS указывают на гомогенное распределение наночастиц  $ZrB_2$  и SiC в композиционном порошке. Рассчитанный по формуле Шерера для образца N1 (1130°С, 10 мин) средний размер кристаллитов составляет 42,8 нм для фазыZrB<sub>2</sub> и 17,1 нм для фазы SiC.

В патенте [296] (заявитель Корейский Институт Маширостроения и Материаловедения, Южная Корея) предложен способ получения смешанного нанопорошка ZrB<sub>2</sub>/SiC посредством SPS метода. В качестве исходных компонентов используют ZrSi<sub>2</sub>, борсодержащее соединение (B<sub>4</sub>C или B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, или H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) и углеродсодержащий материал (графит или технический углерод, или активированный углерод, или фенольная смола). Исходные компоненты смешивают, измельчают и вводят в SPS установку. Процесс проводят при температурах 1200-1650°C.

# 1.1.7.6. Получение композиционных порошков ZrB<sub>2</sub>/SiC на основе ZrSiO<sub>4</sub> методом электроплавки

В патенте [297] (заявители Университет Чженчжау, Уханьский Университет Науки и Технологии, КНР) представлен способ получения композиционного порошка ZrB<sub>2</sub>/SiC посредством электроплавки. В качестве исходных компонентов используют циркон, нефтяной кокс и борную кислоту с массовым отношением 100:(70-150):(180-250). Исходные компоненты, взятые в указанном отношении, перемешиваютиизмельчают в течение 1-5 ч, после чего добавляют к смеси отработанную бумажную массус образованием сфероидов диаметром 10-30 мм. Далее сфероиды подвергают сушке и помещают в электродуговую печь, где осуществляют нагрев до температуры 60°С и выдерживают при данной температуре в течение 6-12 ч. Затем температуру повышают до 120°С, выдерживают при данной температуре в течение 6-10 ч, после чего температуру повышают до 180°С и выдерживают при указанной температуре в течение 12-20 ч. Далее напряжение устанавливают в диапазоне 80-150 В, ток устанавливают в диапазоне 2000-4000 А и выдерживают образец в течение 5-30 мин после плавления смеси. Затем электропитание печи отключают, поднимают электроды, покрывают расплавленный материал порошком углерода, охлаждают печь, вынимают продукт, измельчают его до уровня ≤200 меш и удаляют железо при помощи магнита. Авторы [297] утверждают, что чистота композиционного порошка ZrB<sub>2</sub>-SiC составляет > 97%.

1.1.7.7. Карботермический синтез SiC на основе микрокремнезема и фенольной смолы как источника углерода в присутствии порошков диборидов циркония и

#### гафния

В патентах [298, 299] (заявитель Шаньдунский Университет Технологии, КНР) предлагается метод получения пористых керамических композиционных материалов состава  $ZrB_2/SiC(Si_3N_4)$  и HfB<sub>2</sub>/SiC(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) путем смешения порошков  $ZrB_2$  или HfB<sub>2</sub>, соответственно, с микрокремнеземом и фенольной смолой (как источником углерода) с добавлением 40-60 масс. % раствора гидроксипропилметилцеллюлозы (с концентрацией 0,1-0,3 масс. %) с последующей пропиткой получившимся шликером пенополиуретановой пены, сушкой и термообработкой в азоте при температуре 1450°C в течение 5-10 ч. Затем выполняется синтез карбида или нитрида кремния при 1700-1750°C в вакууме или аргоне. Утверждается, что синтезированные SiC и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> имеют хорошуюадгезию к диборидным частицам, а полученные композиты имеют однородную микроструктуру и низкую плотность, высокую прочность, стойкость к тепловому удару.

# 1.1.7.8. Химическое модифицирование поверхности порошка ZrB<sub>2</sub> карбидом кремния путем пропитки поликарбосиланом

В статьях [207, 300] рассмотрен вопрос получения материалов на основе предварительно синтезированных композиционных порошков  $ZrB_{2(ядро)}/50$  масс. %  $SiC_xO_{y(ofoonov Ka)}$  в результате нанесения на поверхность боридного компонента пленки поликарбосилана с последующими сушкой и пиролизом при температуре 650°С. По БЭТ удельная площадь поверхности полученного порошка составила 88 м<sup>2</sup>/г, СЭМ/EDS свидетельствует, что частички продуктов пиролиза поликарбосилана расположены наповерхности частиц  $ZrB_2$ . Композиционный порошок использован для изготовления методом SPS (1900, 2000, 2100°С, 50 МПа, 15 мин) керамики, наилучшие свойства получены для образца, сформованного при 2000°С – микротвердость по Виккерсу 16.22 ПГа, терциностойкость – 3,69 МПа·м<sup>1/2</sup>. Теплопроводность всех образцов в интервалетемператур 100-1000°С составила 78,09-57,20 Вг·м<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.

В работе [300] сравниваются характеристики композиционных порошков

ZrB<sub>2</sub>/SiC (масс. отношение ZrB<sub>2</sub>:SiC=78:22), полученных при использовании различных источников SiC – поликарбосилан и карбид кремния различной квалификации. Показано, что при горячем прессовании композиционных порошков при температуре 2200°C (50 МПа, выдержка при данной температуре в течение 2 ч) в случае образца, в составе которого присутствует SiC на основе поликарбосилана, достигается максимальная пористость 93.01 % (что объясняется особенностями образующейся при термической деструкции поликарбосилина микроструктуры). Для данного образца средний размер кристаллитов обеих фаз также является наибольшим среди полученных образцов – 88,5 и 82,6 нм для ZrB<sub>2</sub> и SiC, соответственно, в то же время как для него отмечена минимальная теплопроводность (54,30-71,55 Br·м<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>) из-за максимального значения межфазного сопротивления (3.89·10<sup>-8</sup> м<sup>2</sup>·K·Br<sup>1</sup>).

# 1.1.7.9. Перспективный прекурсор для синтеза высокодисперсного диборида циркония – координационный полимер [Zr(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>BH<sub>4</sub>]<sub>n</sub>

В работе [301] в качестве перспективного перкурсора для получения высокодисперсного порошка, преимущественно состоящего из ZrB<sub>2</sub> с примесью ZrCисвободного углерода, представлен координационный полимер, строение которого представлено на рис. 47. Данное исследование может быть важным для разработки методик нанесения защитных антиокислительных покрытий состава ZrB<sub>2</sub>/SiC-ZrC методом PIP (polymer infiltration pyrolysis) для углерод-углеродных и углерод-карбидокремниевых композиционных материалов.



Рисунок 47 – Схема синтеза борсодержащего прекурсора (слева) и рентгенограммы продуктов его пиролиза при различных температурах (справа) [301]

# 1.1.7.10. Диспергирование керамики ZrB<sub>2</sub>/SiC и стабилизация наноразмерной сус-

### пензии

Метод диспергирования крупнодисперсных фрагментов керамики состава ZrB<sub>2</sub>/SiC для получения стабильной (более 23 ч без седиментации) коллоидной системы с размерами частиц до 100 нм предложен в патенте [302]. Для этого готовился водный щелочной раствор с pH=11 (с добавкой гидрата аммиака), к которому добавлялся диспергирующий агент, например, аммониевая соль акриловой кислоты и порошок ZrB<sub>2</sub>, далее в течение 14-16 мин данная суспензия обрабатывалась ультразвуком (мощность 100Вт, частота 180кГц). Полученные частицы имели размер не более 80 нм, чистота более 99 %.

# 1.1.7.11. Сравнение различных методов синтеза композиционных порошков ZrB<sub>2</sub>(HfB<sub>2</sub>)/SiC

Обобщенные сведения о рассмотренных методах получения композиционных порошков  $MB_2/SiC$  или  $MB_2/SiC$ -MC (M = Zr, Hf) суммированы в таблице 10.

Очевидно, с точки зрения температуры синтеза и морфологии композиционного порошка (предпочтительным является проведение процесса при как можно болеенизких температурах с получением наноразмерного порошка) следует обратить внимание на работы, связанные с получением максимально реакционно способных высокодисперсных промежуточных составов с использованием золь-гель метода [272-280] иметода осаждения [272]. Дополнительное снижение температуры боротермического/карботермического восстановления в работах [278, 282] обеспечивается применением СВЧ-излучения.

Практически значимым является и представленное в [207, 300] химическое модифицирование поверхности боридных порошков при их пропитке поликарбосиланами с последующим термическим разложением и создание систем ZrB<sub>2(ядро)</sub>/SiC<sub>(оболочка)</sub>, т.к. в данном случае можно также рассчитывать на изменение механизма окисления композитов, синтезированных на их основе, и на снижение скорости роста зерна ZrB<sub>2</sub> при изготовлении UHTC.

Состав порошка	М етод получения	Температура и дли-	Морфология порошка	Ссылка
		тельность синтеза		
	Метод осаждения + боро/карботермиче-		$ZrB_2$ – стержневидные частицы, средняя длина 800 нм,	
	ское восстановление	1550°С, 2 ч	средний диаметр 250 нм; SiC – меньший размер частиц,	
ZrB <sub>2</sub> /SiC			неправильная форма	[272]
	Золь-гель метод + бор о/карботер мическое		Равноосная морфология для частиц среднего диаметра	1
	восстановление		~800 нм, одновременно содержащих $ZrB_2$ и SiC	
			Равноосная морфология для сферических частиц сред-	
ZrB <sub>2</sub> /SiC	Золь-тель метод + обро/кароотер мическое	1550°С, 2 ч	него диаметра ~1 мкм, одновременно содержащих $ZrB_2$	[274]
	восстановление		иSiC	
ZrB <sub>2</sub> /SiC	Золь-гель метод + бор о/карботер мическое		ZrB <sub>2</sub> – средний размер кристаллитов по Шереру	
		1400°С, 3 ч	~80±5 нм; β-SiC - средний размер кристаллитов по Ше-	[277]
	восстановление		реру ~40±5 нм	
	Золь-гель метод + бор о/карботер мическое		$ZrB_2$ – размер зёрен 1-2 мкм; $ZrB_2$ – средний размер кри-	
	восстановление	1300°С, 3 ч	сталлитов по Шереру 58 нм; SiC –средний размер кри-	
ZrB <sub>2</sub> /SiC	в СВЧ-поле		сталлитов по Шереру 27 нм	[278]
	Золь-гель метод + бор о/карботер мическое	1500°С, 3 ч	ZrB <sub>2</sub> – средний размер кристаллитов по Шереру 88 нм.	
	восстановление без воздействия		SiC сполний размер кристанитов по Шереру об ник,	
	СВЧ-излучения		ыс – среднии размер кристаллитов по шереру 57 нм	
ZrB <sub>2</sub> /SiC	Золь-гель метод + бор о/карботер мическое	1300-1500°C,	Размер частиц ~1 мкм	
	восстановление	ЗОмин		
	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,			1

Таблица 10 – Методы получения смешанных порошков MB<sub>2</sub>/SiC или MB<sub>2</sub>/SiC-MC (M = Zr, Hf).

		100		
ZrB <sub>2</sub> /SiC (примесь ZrC)	Золь-гель метод + бор о/карботер мическое восстановление	1500°С, 1 ч	Средний размер кристаллитов <200 нм (сферическая морфология, трудно провести различие между ZrB <sub>2</sub> и SiC)	[280]
ZrB <sub>2</sub> /SiC	Боро/карботермическое восстановление в СВЧ-поле	1300°С, 3 ч	ZrB <sub>2</sub> – средний диаметр сферических частиц 0,1-1,0 мкм, SiC – частицы с формой волокон диаметром 0,1-0,5 мкм и длиной 1,4-4,2 мкм, равномерно распределены между зёрнами ZrB <sub>2</sub>	[282]
	Боро/карботермическое восстановление- без воздействия СВЧ-излучения	1500°С, 3 ч	ZrB2 – стержневидные частицы гексагональной геометрии размером 1,5-5,5 мкм         SiC       –       гранулярные       частицы       размером         1,9-3,8 мкм	
ZrB <sub>2</sub> /SiC	Боро/карботермическое восстановление	1500°С, 1 ч	Частицы SiC равномерно распределены между зёрнами ZrB <sub>2</sub>	[284]
ZrB <sub>2</sub> /SiC	Карботермическое восстановление + SPS	1500°С, 1 ч (карбо- термическое вос- становление) + 1400°С, 1 ч (SPS)	Равномерно распределённые частицы размером 10- 40 нм	[285]
ZrB <sub>2</sub> /SiC	Боро/карботермическое восстановление	1650°С, 1 ч	Средний размер частиц порошка 0,4 мкм	[286]
ZrB <sub>2</sub> /SiC-ZrC	CBC (без NaCl)	1940°С (т-ра сгорания)	Размер частиц 0,5-3,0 мкм	[287]
ZrB <sub>2</sub> /SiC-ZrC	CBC (1,0 моль NaCl)	1670°С (т-ра сгорания)	Существенная доля частиц имеет размер <1 мкм	

		101		
ZrB <sub>2</sub> /SiC-ZrC (при- месь ZrSi)	CBC (1,5 моль NaCl)	1490°С (т-ра сгорания)	Размер частиц 0,1-0,2 мкм	
ZrB <sub>2</sub> /SiC ZrB <sub>2</sub> /SiC-ZrC	CBC	_	Гомогенное распределение зёрен размером <1 мкм	[288]
ZrB2/SiC-ZrC	CBC	2200±50°C (т-ра сгорания)	Средний размер частиц 15 мкм (диапазон размера 0,04- 60 мкм). Каждая частица содержит смесь фаз, причёмча- стицы большего размера состоят из нескольких зёрен ZrB <sub>2</sub> и ZrC размером 1-3 мкм.	[289]
ZrB <sub>2</sub> /SiC	CBC	2200°С (т-ра сгорания)	Размер частиц менее 20 мкм ( $D_{50}=2,51\pm0,02$ мкм). Ча- стицы включают в себя зёр на $ZrB_2$ и SiC размер ом менее 4 мкм.	[290]
HfB2/SiC	CBC	2150°С (т-ра сгорания)	Размер частиц менее 30 мкм ( $D_{50} = 3,0\pm0,2$ мкм). Ча- стицы включают в себя зёрна $HfB_2$ и SiC размером <4- 5 мкм.	
HfB <sub>2</sub> /SiC	CBC	2150°С (т-ра сгорания)	Размер частиц менее 30 мкм (D <sub>50</sub> = 3,0±0,2 мкм)	
HfB <sub>2</sub> /SiC-HfC	CBC	2250°С (т-ра сгорания)	Размер частиц менее 40 мкм ( $D_{50} = 3,05\pm0,01$ мкм). Ча- стицы включают в себя зёр на HfB <sub>2</sub> , SiC и HfC размером <2-3 мкм.	[291]
ZrB <sub>2</sub> /SiC-ZrC	CBC		Размер частиц 1-10 мкм	[292]
ZrB <sub>2</sub> /SiC-ZrC	MSR	_	Наночастицы гексагонального монокристаллического ZrB <sub>2</sub> (диаметр ~110 нм)	[293]

102						
ZrB <sub>2</sub> /SiC	Модифицированный SPS	1130°С, 10 мин (об- разец с добавкой NaCl)	ZrB <sub>2</sub> -размер частиц 80 нм (ПЭМ), средний размер кри- сталлитов по Шереру 42,8 нм; SiC – размер частиц 20нм (ПЭМ), средний размер кристаллитов по Шереру 17,1 нм	[295]		
ZrB <sub>2(ядро)</sub> / SiC <sub>x</sub> O <sub>y(оболочка)</sub>	Нанесение пленки поликарбосилана с по- следующим термолизом при 650°С	650°C	Продукты пиролиза поликарбосилана SiC <sub>x</sub> O <sub>y</sub> располо- жены на поверхности частиц ZrB <sub>2</sub> , у дельная площадь ко- верхности 88 м <sup>2</sup> /г, применялся для SPS- компактирования	[207, 300]		
ZrB <sub>2</sub> /SiC	Ультразвуковое диспергирование круп- ного порошка состава ZrB <sub>2</sub> /SiC	Вода с pH=11, ам- мониевая соль ак- риловой кислоты, УЗ 100Вт, 180кГц, 14-16 мин	Стабильная не менее 23 ч суспензия, размер частиц <80 нм, чистота >99 %	[302]		

Важными являются статьи, посвященные изучению таких экспрессных и технологически удобных методов синтеза композиционных порошков как самораспространяющийся высокотемпературный синтез и его различные модификации [287-294], в том числе и при использовании в качестве исходного реагента циркона ZrSiO<sub>4</sub> [287, 293].

Большой интерес представляют работы [295-296], в которых метод искрового плазменного спекания применялся не для изготовления керамических материалов, а фактически для инициирования СВС.

Установлено, что для большинства описанных методов одной из проблем является невозможность получения композиционных порошков  $ZrB_2(HfB_2)/SiC$  без примеси карбидов ZrC(HfC), которые синтезируются в тех же условиях, что исоответствующие боридные фазы, поэтому методы химического модифицирования порошков диборидов в данном контексте имеют некоторые преимущества.

В целом, из изученного массива материалов можно сделать вывод о том, что большинство научных групп, работающих в области создания UHTC, в той или иной степени осуществляет исследования, направленные на разработку методов получения композиционных порошков MB<sub>2</sub>/SiC-MC (M=Zr, Hf), которые дают возможность более эффективного изготовления ультравыс окотемпературных керамических материалов или нанесения защитных антиокислительных покрытий Ct/C- и Ct/SiC-композитов.

Несмотря на довольно большой круг выполненных работ, создание новых методов получения композиционных порошков ZrB<sub>2</sub>(HfB<sub>2</sub>)/SiC, в том числе и с допированием соответствующими карбидами, имеет несомненные перспективы, является весьма актуальной и практически значимой задачей.

# 1.1.8. Испытания UHTC материалов, моделирующие условия, в которых находятся сверхзвуковые летательные аппараты при проходе через атмосферу

Как уже было сказано, выбор материала для использования в специализированных системах тепловой защиты определяется конструкцией, средой и требованиямик

свойствам материала. Окончательный выбор материала должен базироваться на тестировании готового материала в соответствующей среде; причем осуществление испыпаний в некорректной среде, в неправильно выбранных условиях может привести к отбрасыванию перспективного или к выбору неподходящего материала.



Рисунок 48 – Схема размещения образца UHTC HfB<sub>2</sub>/SiC в головной части Mk12A баллистической ракеты Minuteman III (испытание SHARP-B1) [27]

### 1.1.8.1. Летные испытания

Поведение UHTC на основе HfB<sub>2</sub> в конце 1990-х годов исследовалось в двух лётных испытаниях, SHARP-B1 и SHARP-B2, проведенных в Исследовательском центре Эймса HACA [20, 27]. Первое лётное испытание (SHARP-B1) состоялось 21.05.1997, второе (SHARP-B2) – 28.09.2000. Цель эксперимента заключалась в подтверждении принципиальной возможности использования носового затупления малого радиуса (3,6 мм) и острых передних кромок без систем актив-

ного охлаждения. В эксперименте SHARP-B1 элемент из материала HfB<sub>2</sub>/SiC устанавливался в носовой части конического носового блока Mk12A межконинентальной баллистической ракеты Minuteman III (рис. 48, 49).



Рисунок 49 – Внешний вид закрепленных HfB<sub>2</sub>/SiC в головной части (a, SHARP-B1) и острых кромок (б-г, SHARP-B2); острые кромки в сборке до летных испытания (в) и после (г) [20, 27]

Температура поверхности образца материала регистрировалась с помощьютермопар. Начало абляции носка зарегистрировано на высоте 58 км при температуре поверхности материала 2760°С. После завершения лётных испытаний были предприняты усилия по модификации и устранению недостатков в UHTC, наблюдаемых при испытаниях SHARP B2: материалы характеризовались очень низким модулем Вейбулла(~4) и низкой прочностью вследствие наличия дефектов обработки [20, 27].

### 1.1.8.2. Наземные испытания

В целом же, летные испытания являются чрезвычайно затратным и организационно сложным мероприятием, поэтому для выявления перспективных материалов преимущественно используются наземные установки, моделирующие аэродинамическую нагрузку при полете по заданным траекториям с требуемыми характеристиками. Наиболее простым вариантом, позволяющим осуществлять сравнительный анализ между предлагаемыми материалами, представляется воздействие пламенем кислородно-ацетиленовой горелки. Более корректным и гибким вариантом является использование электродуговых (ark-jet) плазмотронов [1, 6, 7, 10, 11, 15-18, 26, 30, 32, 38, 40, 45, 46, 48, 49] – рис. 50 [45], что позволяет изменять в довольно широких пределах скорость потока, его состав, давление в камере и другие параметры.



Рисунок 50 – Взаимодействие образца, помещенного в держатель, и потока диссоциированног о воздуха (электродуговой плазмотрон) [45]

Благодаря проведенным плазмохимическим исследованиям материалов Zr(Hf)B<sub>2</sub>/SiC в ряде случаев удалось определить коэффициенты излучения (ε) и каталитической рекомбинации (γ) при различных условиях воздействия, а также выявить их изменения с модификацией поверхности в ходе окисления и ростом температуры.

Ниже будут рассмотрены наиболее интересные и значимые, с

нашей точки зрения, работы, связанные с тестированием полученных ультравысокотемпературных материалов на основе ZrB<sub>2</sub> и HfB<sub>2</sub> при воздействии потоков диссоциированного воздуха.

# 1.1.8.2.1. Испытания, в которых модели образцов имеют практически плоскую переднюю сторону [6, 7, 10, 15, 32, 45, 46, 48, 49, 56].

В статье [6] определялись особенности поведения образцов HfB<sub>2</sub>/20об. %SiC, полученных методом горячего прессования, при воздействии на них потоком воздуха с применением электродугового плазмотрона. Образцы изготавливались в виде деталей



Рисунок 51 — Внешний вид системы «образец-держатель» при выполнении плазмохимических испытаний [6]

держкой на каждом этапе по 10 мин.

Установлено [6], что при использовании «мягкого» режима и при первом, ипри втором этапе введения образца в поток диссоциированного воздуха на поверхности образца устанавливается температура 1690°С, причем во время выдержки она остается практически постоянной. Для образца же, подвергнутого более жесткому воздействию, при первоначальном воздействии устанавливается температура ~1800°С, которая в ходе испытания растет с увеличивающейся скоростью и по окончании времени выдержки составляет >2200°С. При повторном введении образца в струю достаточно быстро (~200 с) устанавливается температура ~2400°С. Данные СЭМ позволили определить толщину оксидного слоя и зоны, обедненной SiC: для образца, подвергнутого

с плоской поверхностью, которые закреплялись в держателях из графита, покрытых SiC – рис. 51. Исследования выполнялись в двух режимах – со сравнительно мягким воздействием (тепловой поток Q составляет 285 Вт/см<sup>2</sup>, давление Р 0,005 МПа) и более жестким (Q = 350 Вт/см<sup>2</sup>, Р=0,007 МПа). Образцы двукратно вводились в плазменную струю с вы«мягкому» воздействию, они составляют 70 и 2 мкм, а для образца, испытанного в более жестких условиях – 340 и 740 мкм, соответственно.

Авторы [6] делают вывод о том, что в первом случае при температурах, приближающихся к 1700°С, и низком давлении окисление компонентов позволяетсоздать пассивирующий слой. А во втором – происходит переход к активному окислению SiC, защитный стекловидный слой со временем удаляется с поверхности образца, с формированием пор в виде каналов, стимулируя активное окисление SiC с образованием газофазных продуктов, в результате чего растет толщина обедненного этим компонентом слоя. Рост температуры во второй половине первого запуска для данного образцаони объясняют комбинацией нескольких факторов – постепенным удалением первоначально образовавшегося слоя на основе  $SiO_2 - B_2O_3$  и выходом HfO<sub>2</sub> наповерхность, что приводит к увеличению каталитичности и снижению коэффициента излучения, кроме того, рост температуры может происходить и из-за низкой теплопроводности HfO<sub>2</sub>, что не позволяет удаляться теплу по кондуктивному механизму.

В работе [7] горячепрессованные плотные образцы ZrB<sub>2</sub>/20 об.% SiC (в видетел с плоской передней стороной) подвергались испытаниям на электродуговом плазмотроне при дозвуковых режимах и тепловых потоках 1,7 и 5,4 MBt/m<sup>2</sup> (средняя энгалыция  $H_0 - 2$ -4 MДж/кг, время воздействия – 10 мин). При тепловом потоке 1,7 MBt/m<sup>2</sup> температура поверхности плоского образца составляла 1650°С, изменения массы не зафиксировано. Во втором случае (Q=5,4 MBt/m<sup>2</sup>) происходили активное окисление и деструкция материала (по сути вспенивание материала – рис. 52) – потеря массы составила 15,75%, а изменение толщины ~3 мм; максимальная температура поверхности  $T_{mx}$  превысила 2300°С. В результате уноса потоком большого количества расплавленных продуктов окисления, воздействия высоких сдвиговых нагрузок краятаблекиподверглись большей эрозии – были сглажены. По данным СЭМ на поверхности образовался плотный слой, практически полностью состоящий из ZrO<sub>2</sub> с небольшимивключениями SiO<sub>2</sub>, далее находится более пористый слой ZrO<sub>2</sub>, который и переходит в зону, обедженную SiC (25 мкм).



Рисунок 52 – Внешний вид образца состава  $ZrB_2/20o6.\%SiC$  в ходе (a) и после (b, c) плазмохимического воздействия при тепловом потоке 5,4  $MBm/m^2$  (температура поверхности: 2300 °C) [7]

Из описанного выше материала [7] изготавливались образцы с острой передней кромкой (радиус кривизны – 3,5 мм), которые в той же установке подвергались воздействию диссоциированного воздуха (число Маха 2,7, время – 10 мин). В результате температура резко возросла до 1350°С, и далее установилась при 1450°С. Образования трещин не произошло, изменение массы составило 0,03 %, в то время как С/SiC-композиционная деталь аналогичной морфологии, испытанная при тех же условиях потеряла 8,3 % массы, а значительная часть ее передней кромки разрушилась–рис. 53. Показано, что материал на основе ZrB<sub>2</sub> является более перспективным в качестве материала для сверхзвуковых применений, по сравнению с классическим C/SiC-композитом.



Рисунок 53 – Фотографии моделей с острой передней кромкой до (a, c) и после (b, d) плазмохимическог о воздействия: (a,b) ZrB<sub>2</sub>/SiC; (c, d) C/SiC [7]

Авторами [10] исследовано явление скачкообразного возрастания температуры при плазмохимическом воздействии на поверхности материала  $ZrB_2/30$  об.% SiC,  $(Zr_{0.96}W_{0.04})B_2$  и  $(Zr_{0.96}W_{0.04})B_2/30$  об.% SiC, на основе которых изготовлены образцы сложной формы с рабочей частью в виде цилиндра диаметром 30 мм с радиусом кривизны боковых поверхностей 7 мм, в результате чего получились детали с грибовидной формой.

Режим работы плазмотрона: массовый расход воздуха 16 г/с, статическое давление в камере 10 кПа, энтальпия набегающего потока – 10-28 кДж/г, что регулировалось
мощностью плазмотрона от 170 до 390 кВт. При этом при повышении мощности >330 кВт наблюдалось скачкообразное увеличение температуры на несколько сотен градусов (с существенной потерей массы) при отсутствии изменений в рабочих параметрах установки, что, как полагают авторы [10], связано с изменением энергетического баланса на поверхности, а не увеличением энтальпии набегающего потока. Врамках экс перимента определялись коэффициенты излучения и каталитической активности. Показано, что для всех образцов до переключения в более высокоэнергетический режим коэффициент излучения составлял 0,9-0,95, а после – 0,75÷0,9 (побольшей части ~0,8). Коэффициенты рекомбинации для воздействия малой мощности находились в интервале 3,1-6,3·10<sup>-3</sup>, после увеличения мощности они резко возросли до значений 0,16-0,37. Объяснение происходящих процессов авторы видят в сочетаниироста<sub>ф</sub><sub>them</sub>и уменьшением q<sub>rerad</sub>, изменением химии поверхности.

В работе [32] изучены образцы ультравыс окотемпературной керамики на основе HfB<sub>2</sub>, полученные посредством горячего прессования (HP) и спекания в электрическом поле (FAS) с добавлением 10-20 об. % SiC, 5 об. % TaSi<sub>2</sub> и 5 об. % иридия. Образцы, изготовленные по методу FAS, характеризуются меньшим размером зёрен (в 1,5-2 раза) по сравнению с образцами, изготовленными по методу HP, и несколько повышенной твердостью.

Испытания на стойкость к окислению модельных образцов (диаметр – 25,4 мм, высота – 8 мм) с плоской поверхностью проводились в условиях, моделирующих среду вокруг сверхзвукового летательного аппарата при возвращении его в атмосферу ( $Q_{xon.ctehka} \sim 250 \text{ Bt/cm}^2$ , длительность 5 мин) при помощи электродуговой плазменной установки. На рис. 54 представлены фотографии поверхностей образцов после проведения электродугового испытания в тепловых потоках ~250-280 Bt/cm<sup>2</sup> в течение 5 мин. Параметры испытания приведены в табл. 11.

Для образцов HfB<sub>2</sub>/20об.% SiC температура поверхности составляла ~1690°C (HP) и ~1530°C (FAS). Аналогичная ситуация наблюдается для образцов с добавкой TaSi<sub>2</sub>. Поверхности образцов с SiC и TaSi<sub>2</sub> остаются гладкими в процессе испытания и после охлаждения. Однако на поверхности образца с добавкой иридия в ходе испытания ния образовались вкрапления. На поверхности образцов после испытанияприсутствует

слой SiO<sub>2</sub>, под которым расположена область, обеднённая SiC, с пористыми зёрнами HfB<sub>2</sub>. В целом, стойкость к окислению образцов с добавкой TaSi<sub>2</sub> выше по сравнению с HfB<sub>2</sub>/SiC керамикой. Результаты для образцов, полученных горячим прессованием, показывают, что хотя добавление TaSi<sub>2</sub> и приводит к уменьшению толщины оксидного слоя, толщина области, обеднённой SiC, увеличивается. Отмечено, что придобавлении TaSi<sub>2</sub> и Ir толщина оксидного слоя уменьшается примерно в 3 раза.

Таблица 11 – Условия электродугового испытания [32]: Q – тепловой поток, τ длительность, ε - коэффициент излучения, L – толщина слоев.

Образец	Q,	τ, c	T, ℃	є после	L окис-	L области,
	Вт/см <sup>2</sup>			испыт	ленного	обеднённой
					слоя, мкм	SiC, мкм
HfB <sub>2</sub> /20SiC (HP)	280	600	1690	0,67	13	24
HfB <sub>2</sub> /20SiC (FAS)	250	600	1530	0,87	3	8
HfB <sub>2</sub> /10SiC-5TaSi <sub>2</sub> (HP)	250	600	1560	0,89	7	34
HfB <sub>2</sub> /10SiC-5TaSi <sub>2</sub> (FAS)	250	600	1515	0,89	3	6
HfB <sub>2</sub> /15SiC-5TaSi <sub>2</sub> -5Ir (HP)	250	600	1590	0,87	4	9

Образцы, изготовленные по методу FAS, имеют пониженную толщину оксидного слоя и толщину области, обеднённой SiC, по сравнению с образцами, полученнымиметодом HP. Авторы [32] считают, что введение в HfB<sub>2</sub> частиц SiC с небольшим размером зёрен обес печивает увеличение протяжённости поверхности раздела HfB<sub>2</sub>/SiC и уменьшение расстояния между частицами SiC, что позволяет за более короткое время образовывать на поверхности защитный оксидный слой (см. также [33]).

В работе [303] исследованы коэффициент излучения, каталитичность и особенности микроструктуры ультравысокотемпературного материала состава  $ZrB_2/SiC_f$  при повышенной температуре, создаваемой солнечной печью, неравновесном воздушноплазменном потоке. Образцы, содержащие 15 об. % SiC-волокон (HI Nicalon) и 5 об. % Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (маркировка образца ZS) или 10 об. % ZrSi<sub>2</sub> (образец ZZ) в качестве спекающих добавок, изготавливались методом горячего прессования при давлении 40-50 МПа и



Рисунок 54 – Фотографии поверхности образцов после проведения испытания в электродуговом плазмотроне [32]



Рисунок 55 – Эволюция коэффициента рекомбинации атомарного кислорода <sub>У0</sub>на образцах ZS (красные маркеры) и ZZ (черные маркеры) [303]

при температурах 1650 (ZZ) и 1700°С (ZS). Установлено, что при общем давлении воздуха 200 Па для образца ZS происходит увеличение коэффициента излучения с 0,75 (1200 K) до 0,90 (1750 K). Для образца ZZ во всем интервале температур 1200-1800 К значение є практически не отклоняется от 0,65. На рис. 55 представлены результаты исследования эволюции коэффициента рекомбинации атомов кислорода на этих образцах в зависимости от температуры.

Установлено, что при температурах до 1810 К на поверхности присутствует преимущественно боросиликатное стеклои следы ZrO<sub>2</sub>, в то время как при температуре 2250 К на поверхности присутствует уже только диоксид циркония.

> В статье [210] описано изготовление материала состава HfB<sub>2</sub>/SiC методом SPS/FAST с применением дополнительного индукционного нагрева (давление до 100 МПа, температура 1800°С, время выдержки20 мин). При этом показана высокаяоднородность по плотности по всему образцу диаметром 100 мм. С использованием кислородно-пропано-

вой горелки показано, что полученные данным методом образцы выдержкивают без разрушения двукратный нагрев до ~2400°С (в центре пламени) в режиме «нагрев (14 мин) – охлаждение – нагрев (3 мин)».

Испытание плоских керамических образцов состава ZrB<sub>2</sub>/50 об. % SiC-4об.%ZrSi<sub>2</sub> проводилось в сверхзвуковой двухфазной струе продуктов сгорания керосина в воздухе [304]; соотношение компонентов близко к стехиометрии, давление в камере сгорания составляло 1,2МПа, температура ~2100°С, расход воздухаи керосина 75 и 5 г/с, соответственно, рассчетная скорость потока на выходе из горелки составляла 1650 м/с, температура 1750°С. Дополнительно в струю вводились в качестве абразивного компонента порошки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с размерами 63-80 мкм (скорость частицнавыходе из сопла 480 м/с), 200-250 мкм (290 м/с) и печного шлама с размерами 100 мкм (420 м/с). Воздействие на образцы проводили при углах натекания струи 30, 45 и 75 градусов (рис. 56). Расстояние сопло-образец – 80 мм. Температура поверхности составляла 1250, 1310 и 1490°С, соответственно.

Показано [304], что при использовании абразивов  $Al_2O_3$  при углах натекания 30 и 45° не происходило значительного изменения внешнего вида материалов (некоторое



Рисунок 56 – Испытание образца ZrB<sub>2</sub>/SiC-ZrSi<sub>2</sub> при угле натекания 30° [304]

матирование поверхности), коэффициенты уноса составили 3,8×10<sup>-5</sup> и 2,8×10<sup>-4</sup> (при размере частиц <80 мкм) и 4,4×10<sup>-2</sup> (размер частиц 200-250 мкм, наповерхности появились мелкие кратеры). При использовании в качестве абразива печного шлама (угол натекания 90°) наблюдались явные следы эрозии поверхности и химического взаимодействия.

В исследовании [305] методом го-

рячего прессования (32 МПа, 1940-2100°С, 15-50 мин) изготовлены керамические материалы на основе HfB<sub>2</sub>, содержащие 20 об. % SiC (образец HS), 20 об. % SiC и 4 об. % WC (HSW), 4 об. % HfC (HH), а также 4 об. % WSi<sub>2</sub> (HW). Их испытания (рис. 57) проводились на кислородно-ацетиленовой горелке в одинаковых условиях. Показаю, что температура поверхности в данном случае устанавливается ориентировочно 2180-2275°С. Для всех образцов отмечено отслоение верхней окисленной областив различной степени, вероятно, коррелирующейся с разницами в термомеханических свойствах и давлениях пара образующихся при окислении оксидов.

Методом SPS при умеренных параметрах (температура 1375°С, выдержка 5 мин, давление 25 МПа) в работе [306] изготовлены материалы ZrB<sub>2</sub>/15 об.% SiC и ZrB<sub>2</sub>/30 об. SiC %, имеющие плотности 93,1 и 94,2 %, твердость Hv0.1 10,5 и 11,1 прочность на изгиб 335,5 и 391,6 МПа, соответственно. Их абляционные свойства изучались с применением кислородно-ацетиленовой горелки стандарта GJB 323-96A (Китай), давление и истечение кислорода составляли 0,4 МПа и 0,42 л/с, ацетилена 0,095 МПа и 0,31 л/с, температура пламени 3000°С. Эксперимент проводился в течение 100 с. Установлено, что абляция составила 0,115 для образца, содержащего 15 об. % SiC, и0,261 мг/см<sup>2</sup>·с –



Рисунок 57 – Взаимное расположение образца и горелки (а), температуры поверхности образцов (b) и внешний их вид после воздействия (внизу) [305]

для образца, содержащего 30 об. % SiC. Отмечено значительное различие в характере абляции в наиболее нагретом местеи на периферии. Предположено, что избыточное количество карбида кремния может отрицательно сказываться на формировании максимально упорядоченной микроструктуры.

В работе [307] основное внимание уделено микроструктуре и морфологии поверхности образцов, состав которых описан в [306] и которые изготовлены методом горячего прессования при температуре 1580°С (время выдержки 2 мин), и давлении 25МПа, после воздействия на них килородно-ацетиленовой горелки (4186 кВт/м<sup>2</sup>). Показано, что в результате образуется многослойная окисленная система, причем промежуточный слой стекла, богатый SiO<sub>2</sub>, замедляет диффу-

зию кислорода, но способствует активному оксилению SiC.

В работе [308] рассмотрен вопрос влияния на поведение образцов состава ZrB<sub>2</sub>/20 об. % SiC под воздействием кислородно-ацетиленовой горелки (скоростиистечения кислорода и ацетилена 0,9 и 0,9 л/с, давление газов – 0,45 и 0,1 кПа) состава и микроструктуры их поверхности. Для модифицирования поверхности выполнено предварительное окисления в статичном воздухе печи и при давлении кислорода 100 Га при 1500°C (0.5 ч) – рис. 58. Как видно, для окисленных в стоячем воздухе образцов (ZS2) на поверхности сформировался слой стекла, а для окисленных при пониженном давлении кислорода, что обычно вызывает активное окисление карбида кремнияс образованием SiO, наблюдается повышение пористости – ZS3. При этом под воздействием кислородно-ацетиленовой горелки для этих групп образцов значительно различаются установившиеся температуры – рис. 59.

Видно (рис. 59), что имеющееся на поверхности образцов ZS2 стекло на 100-200 градусов понижает среднюю температуру по сравнению с таковой, установившейся для образцов с немодифицированной поверхностью. А окисление при пониженном содержании кислорода, сформировавшее на поверхности еще более пористуюструктуру, вероятно, состоящую и из диоксида циркония как продукта окисления ZrB<sub>2</sub>, приводит к резкому увеличению температур поверхности до ~2300°C.





Рисунок 58 – Микроструктура поверхности образцов состава ZrB<sub>2</sub>/20 об. % SiC (ZS1) и предокисленных в стоячем воздухе (ZS2) и при давлении 100 Па O<sub>2</sub> (ZS3) [308]

Рисунок 59 – Температура поверхности образцов состава состава ZrB<sub>2</sub>/20 об. % SiC (ZS1) и предокисленных в стоячем воздухе (ZS2) и при давлении 100 Па O<sub>2</sub> (ZS3), установившаяся под воздействием кислородноацетиленовой г орелки [308]

1.1.8.2.2. Испытания, в которых модели образцов имеют радиус кривизны 0,5-

### 10 мм [1, 18, 26, 30, 38].

Авторами [1] выполнено электродуговое плазменное воздействие на материалына основе спечённых без давления HfB<sub>2</sub> и HfC в интервале температур 1950-2400°С. Для исследований в электродуговой плазме выбраны следующие материалы: HfB<sub>2</sub>/5 об.% MoSi<sub>2</sub> (HB5) и HfC/5 об.% MoSi<sub>2</sub> (HC5). Спечённые образцы изготовливались в виде полусферических тел, поверхности отшлифованы до шероховатости 0,25 мкм. Коэффициенты излучения составили 0,9 (1600-2000°С) для HB5 и 0,7 (1800-2400°С) для HC5. Образцы подвергались воздействию установившихся энтальпийных потоков при помощи электродуговой плазменной установки, расстояние образцов открая горелки–6 см, состав газового потока 75% Ar – 25% N<sub>2</sub> с массовым расходом 1,45 г/с, диапазон H<sub>0</sub> – от 20 до 28 MДж/кг, при атмосферном давлении. На выходе горелки плазма, со-держащая аргон, молекулярный азот и атомный азот, расширяется через сопло (диаметром 5 мм), входит в контакт с окружающим воздухом, что приводит к диссоциацииатмосферного кислорода и образованию смеси, состоящей из Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NO, O и N.



На рис. 60а, b показана зависимость температуры поверхности от времени испытания для образцов НВ5 и НС5, соответственно. Максимальная температура поверхности для образца НВ5 достигала 1950°С (рис. 60а). Вычисленный тепловой поток в

Рисунок 60 – Зависимость профилейтемпературы от времени в ходе электродуг овых испытаний для (a) HB5 и (b) HC5-I и HC5-II модельных образцов [1]

точке полного торможения составлял 5-8 МВт/м<sup>2</sup>. При наиболее высокой температуре коэффициент излучения составлял примерно 0,9. В ходе испытания первого образцана основе карбида гафния (HC5-I) температура поверхности достигала 2050°С (рис. 60b). В ходе испытания второго образца HC5 (HC5-II) температура поверхности достигала

2400°С и удерживалась на данном уровне в течение ~4 мин. Соответствующий расчётный тепловой поток составлял ~10 МВт/м<sup>2</sup>. В обоих испытаниях измеренный коэффициент излучения при максимальных температурах составлял ~0,7. Анализ поперечного сечения HB5 [1] выявил, что окисленный слой состоит из нескольких подслоев, хорошо прилегает к основной массе образца, что предполагает отсутствие микро/макрорасслаивания. Под поверхностным слоем SiO<sub>2</sub> (~10 мкм) расположены в основном крупные зёрна HfO<sub>2</sub> и частицы, состав которых близок к SiO<sub>2</sub>. Внутри стекловидной фазынаходятся незначительные включения алюминия. Самый внутренний слой окисленной части образца содержит оксиды молибдена, кремния и HfO<sub>2</sub>, образование обеднённого кремнием слоя не наблюдалось.

Для образца HfC-I после испытаний цвет поверхности изменялся оттёмно-серого до светлого; на поверхности присутствует только растрескавшийся HfO<sub>2</sub>, без стекловидной фазы. Исследование сечения образца с применением СЭМ показало, что образуется слоистый окисленный слой толщиной ~90 мкм, хорошо прилегающий кобъёмной части материала. Наружный слой состоит из HfO<sub>2</sub> и стекловидной фазы на основе SiO<sub>2</sub>, который частично заполняет поры. Промежуточный слой содержит небольшое количество пор и состоит из HfO<sub>2</sub> с изолированными включениями оксида молибдена. Внутренний слой содержит оксикарбиды гафния и кремния, а также зерна Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C (в этой области поры отсутствуют). Аналогичные особенности наблюдались для образца HfC-II, тестированного при 2400°С, хотя в этом случае оксидный слой (толщиюй~300 мкм) частично отделился от объёма материала. Несмотря на наличие MoSi<sub>2</sub> в качестве SiO2-образующей фазы, на поверхности HfC не обнаружено следов сплошного стекловидного слоя. Авторы предполагают, что именно наличие матрицы карбида препятствует образованию стабильного слоя SiO<sub>2</sub>. Можно предположить, что молекулыСО, образующиеся при окислении HfC, реагируют с MoSi<sub>2</sub> с высвобождением летучего SiO. В поперечном сечении слоистая структура окисленной части напоминает результаты, представленные в литературе по окислению монолитного HfC, добавление MoSi<sub>2</sub> к композиту [1] привело к образованию SiO<sub>2</sub>, который частично заполнил внутренние поры слоя HfO<sub>2</sub>, что должно улучшить стойкость композита к окислению. Во внутреннем слое присутствуют частицы HfO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> и SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>, причём последние расположены

Экспериментальные результаты для образца на основе HfC предполагают частично каталитическое поведение. При температуре 1800°С образец на основе HfC проявляет некаталитические свойства. При увеличении температуры каталитическая эффективность увеличивается до величины 2.10<sup>-3</sup> (2400°С) [1].

В работе [26] динамическое окисление полученной методом горячего прессования керамики ZrB<sub>2</sub>/15об.% SiC исследовано в условиях аэротермического нагревас использованием высокоэнтальпийного сверхзвукового потока смеси N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> в плазменной аэродинамической трубе. Методом электроэрозионной обработки от образца, полученного горячим прессованием, отделялся полусферический образец (радиус кривизны 5 мм, см. рис. 61а [30]). Он помещался на держателе из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на расстоянии 10 мм от



Рисунок 61 – Фотографии модельных образцов до (a, b) и после (c, d) испытаний в электродуг овой плазменной установке; R - радиус кривизны [30]

можения –  $5 \div 7,5$  MBt/м<sup>2</sup>.

края горелки, газовый расход составлял 1 г/с, статическое давление в камере ~240Па,  $H_0$  и  $P_{max}$  варьировались в диапазоне 9,3-18,5 МДж/кг и 6,8-9,5 кПа, соответственно. Энтальпия  $H_0$  в ходе эксперимента увеличивалась от 9,3 до 18,5 МДж/кг: полная длительность нагрева составляла ~160 с. Коэффициент излучательной способности составляет ~0,6 (при 1 мкм,  $H_0$ =18,5 МДж/кг). Каталитическая эффективность рекомбинации є составляет 3-5·10<sup>-3</sup>. Температура поверхности образца для испытаний в условиях аэротермического нагрева достигала 2130 К, Q в окрестности точки полноготор-

Поверхность образца после испытания покрыта стеклообразным слоем на основе SiO<sub>2</sub> (верхний, очень тонкий подслой), полученным за счёт окисления SiC, ислоем оксида циркония (нижний подслой, скрепляемый остаточным стеклообразным расплавом) (рис. 62). Толщина окисленного слоя варьируется от 170-200 мкм (рядом с точкой полного торможения потока) до примерно 100 мкм (на боковой поверхности). Хотя окисленный слой и содержит некоторое количество остаточных пустот, он сохраняет адгезию к подложке и достаточную компактность. Оценочное парциальное давление О и О<sub>2</sub> на поверхности образца составляет 2 и 0,4 кПа, соответственно, что приводит к активному окислению SiC.



При этом окисление SiC происходит так быстро, что подслой, обеднённый им, просто не успевает образоваться и переходит сразу в подслой ZrO<sub>2</sub>. Отмечено наличие не-

Рисунок 62 – Поперечное сечение образца после испытаний в электродуг овой плазменной установке (SEM): (a) – рядом (d<sub>1</sub> ~200 мкм) и (b) – далеко от точки полного торможения потока(d<sub>2</sub> ~160 мкм) [26]

больших примесей углерода в материале.

В работе [30] стойкость к окислению и оптические свойства ZrB<sub>2</sub>/SiC композиа, полученного методом горячего прессования, исследовались в условиях аэротермического нагрева в сильно диссоциированном потоке, который моделирует условия, в которых находится возвращаемый аппарат. Образцы UHTC с острым или тупым профилем подвергались воздействию высокоэнтальпийных потоков газовой смеси N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (вплоть до 10 МДж/кг) в течение 540 с; температура поверхности достигала ~2100 К.

ZrB<sub>2</sub>/20 об. % SiC-композит изготовливался горячим прессованием из порошков ZrB<sub>2</sub> и β-SiC с добавлением Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (3 об.%) в качестве спекающей добавки [30]. Из полученной таблетки выделены образцы для исследования аэротермодинамических свойств: полусферический образец (радиус кривизны 5 мм) и конический образец (радиус кривизны 0,5 мм) – рис. 61.

Модельные образцы подвергались воздействию установившихся энтальпийных потоков при помощи электродуговой плазменной установки, состав газовойсмеси: N<sub>2</sub> (80 масс.%) и O<sub>2</sub> (20 масс.%), массовый расход смеси составлял 1 г/с, расстояние модельных образцов от края сопла - 10 мм; статическое давление в камере ~200 Па, H<sub>0</sub> и Р<sub>тах</sub> – в диапазоне 4,5-10,3 МДж/кг и 6,8-9,5 кПа, соответственно (табл. 12). Рассчитанные величины теплового потока составляли 4,7 МВт/м<sup>2</sup> для полус ферического образца и 11 МВт/м<sup>2</sup> для конического образца. Образцы помещались в горячую струюгазас H<sub>0</sub> <5 МДж/кг, далее H<sub>0</sub> постепенно повышалась до максимального значения 10,3 МДж/кг; полное время испытания составляло ~10 мин. Измеренные при помощи пирометразначения температуры поверхности (этап 5) составили 2053 К (полус ферический образец) и 2083 К (конический образец), коэффициент излучательной способности (при 1 мкм) лежит в диапазоне 0,6-0,65 при температурах свыше 2000 К.

	Этап 1	Этап 2	Этап 3	Этап 4	Этап 5
Мощность дуги, кВт	15,9	18,9	22,4	25,6	29
H <sub>0</sub> , МДж/кг	4,5	5,5	7,3	8,6	10,3
Р <sub>макс.</sub> , кПа	6,8/0,07атм	7,4	8,1	8,8	9,5/0,1атм
t, c	80	60	60	60	230

Таблица 12 – Основные параметры электродуговых плазменных испытаний [30].

На поверхности образцов после испытания присутствует окисленный слой, состоящий из нескольких подслоёв (стеклообразный верхний подслой на базе SiO<sub>2</sub> и нижний подслой на базе ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>). Толщина окисленного слоя для полус ферического образца составляет от 60 до 150 мкм (рис. 63а), для конического образца–от 50 до 190 мкм





(рис. 63b). В отличие отконического образца, для которого толщина области, обеднённой SiC, составляет максимум 70 мкм на вершине конуса, в случае полусферического образца не зафиксировано наличие области ZrB<sub>2</sub>, обеднённой SiC.

В [309] изделие более сложной формы (рис. 64) в

Рисунок 63 – Поперечные сечения верхней части полусферическог о образца(а) и сечение вершины конического образца (b) после испытания (SEM): (1) – верхний стеклообразный слой с вкраплениями частиц ZrO<sub>2</sub> очень малого размера, (2) – оксидный подслой с крупными кристаллами ZrO<sub>2</sub>, (3) – область, обеднённая SiC, (4) – исходный состав [30]

виде клина с радиусом кривизны 1 мм и половинным углом 18.2° изготовлено из мате-



Рисунок 64 – Внешний вид образца состава ZrB<sub>2</sub>/15 об.% SiC, подготовленног о для испытания в [309]

Испытание проводилось на дуговой установке с возможностью воздействия высокоэнтальпийными сверхскоростными потоками воздуха, средняя скорость составляла 3 М. В ходе эксперимента производилось ступенчатое увеличение мощности (рис. 65) с 16,3 до 39,7 кВт, в результате чего происходило увеличение энтальпии потока с 10,4 до 20,4 МДж/кг, а также теллового потока на краю клина с 5,4 до 14,5 МВт/м<sup>2</sup>. При этом происходит соот-

риала ZrB<sub>2</sub>/15 об.% SiC методом горячего прессования при температуре 2200 К и давлении 30 МПа (плотность 5.45 г/см<sup>3</sup>, модуль Юнга 500 ГПа, коэффициент тепловогорасширения  $6,2 \cdot 10^{-6}$  (20-1473 К), теплопроводность при комнатной температуре 75, а при 2273 К–56 Вт/м·К).



Рисунок 65 – Изменение температуры, зафиксированное пирометром и при ИК-термог рафии на поверхности образца в [309]; синим отмечено ступенчатое увеличение энтальпии

ветствующее увеличение и температуры поверхности вблизи края образца с 1520 до 2120 К (~1850°С) с тенденцией дальнейшего роста при неизменной мощности. Этот факт трактуется авторами как свидетельство изменения химического состава поверхности материала в месте образца, ближе всего расположенном к соплу.

Выполнены [309] численные эксперименты, соответствующие осуществленному воздействию, получены карты распределения тепловой и механической нагрузки–рис. 66. Изменение массы образца после воздействия составило менее 0,1%, изменение геометрических параметров – около 0,5%. С применением пирометра на различных стадиях эксперимента показано, что для наиболее высокотемпературных участках нафинальных стадиях эксперимента коэффициент излучения составлял 0,6, что, вероятно,



связано с постепенным появлением на поверхности ZrO<sub>2</sub>, а для более удаленных открая и, следовательно, холодных є=0.8 благодаря существованию на поверхности стекла.

6.00E+06 1.00E+07 1.40E+07 1.80E+07 2.00E+07

Рисунок 66 – Контуры распределения энтальпии (на нижней шкале отсечки в Дж/кг) в области вокруг передней кромки: вид сбоку (а) и сверху (б) [309]

## 1.1.8.2.3. Испытания, в которых модели образцов имеют клиновидную форму с радиусом кривизны менее 0,5 мм [7, 11, 16, 17, 40].

В работе [16] выполнено интересное исследование по воздействию пламеникислородно-ацетиленовой горелки на детали, изготовленные из горячепрессованного материала ZrB<sub>2</sub>/20 об.% SiC, с острыми кромками в виде клиньев (рис. 67) с различным радиусом кривизны (0,15 - R1; 0,5 - R2; 1,0 - R3; 1,5 мм - R4). Установлено, что в соответствии с известной формулой q $\propto$ R<sup>-1/2</sup> (где q – тепловой поток) максимальная температура T<sub>пах</sub>, которая концентрировалась на вершине клина, изменялась с увеличением радиуса кривизны – табл. 13. Отмечено [16], что по ходу эксперимента T<sub>пах</sub> снижалась (особенно это заметно для моделей R1 и R2), для которых отмечена и наиболее интенсивная потеря массы и абляция материала с острого конца кромки – рис. 68.

На основании того факта, что в результате плазмохимического воздействия для моделей с радиусом кривизны 0,15 и 0,5 мм произошло резкое увеличение этого радиуса, что приводит к изменению расчетных аэродинамических характеристик, в данной работе в качестве оптимальной геометрии рекомендован R3 (1,0 мм), который изменил свои характеристики незначительно.

Молепь	Значение В мм	Время аблянии с	Температура поверхности, °С		
тодель		Бремя цоляция, е	Т <sub>макс</sub>	Тсредн	
R1	0,15	300	2100	1935	
R2	0,5	300	2040	1920	
R3	1,0	300	2000	1910	
R4	1,5	300	1930	1910	

Таблица 13 – Условия плазмохимического воздействия на образцы с разным радиусом кривизны [16]



Рисунок 67 – Модели с острой передней кромкой на базе материалов ZrB₂/SiC с различным радиусом кривизны(R): (a) схема изг отовления модели с острой передней кромкой из заг отовки, (б) образцы R1, 0,15 мм (с) R 2, 0,5 мм, (г) R3, 1,0 мм, (д) R4, 1,5 мм [16]



Рисунок 68 – Внешний вид образцов с различными R после теста на кислородно-ацетиленовой г орелке [16]

Результаты СЭМ позволили сделать вывод о формировании трехслойной окисленной зоны: первый слой состоит преимущественно из ZrO<sub>2</sub> с небольшим содержанием SiO<sub>2</sub> (толщина 200-250 мкм в области максимального воздействия), далее образуется обеденная SiC зона, под которой находится неизменный материал ZrB<sub>2</sub>/2006.% SiC – рис. 69.

Авторами [17] исследовалось поведение моделей также с острой передней кромкой с радиусом кривизны 0,1 мм в сверхзвуковом потоке плазмы (электродуговой плазмотрон) для горяче-

прессованных материалов существенно различной природы: 1)  $ZrB_2/1506.\%$  SiC-206.% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и 2) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/3506.% MoSi<sub>2</sub>-206.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-506.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Второй материал был выбран исходя из известных превосходных механических свойств материалов на основе



Рисунок 69 – Микроструктура образца R3 с радиусом кривизны 1,0 мм после воздействия кислородно-ацетиленовой горелкой [16]



Рисунок 70 – Внешний вид образцов Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ 35об.%MoSi<sub>2</sub> – 2об.%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5об.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) и ZrB<sub>2</sub>/15об.%SiC – 2об.%Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (b) после воздействия сверхзвукового потока воздуха [17]

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (прочность, трещиностойкость), измеренные значения теплопроводности для этих материалов значительно различались: для первого – 80 (25°С) и 58 (1500°С) Вт/(м·К), а для второго – 31 (25°С) и 13 (1300°С) Вт/(м·К).

Номинальное число Маха составляло 3, скорость потока газа – 1 г/с, стапическое давление в камере ~200 Па, энальпия – от 8 до 16,5 МДж/кг, мощность поднималась ступенчато. Образец на основе ZrB<sub>2</sub> подвергался двукратному воздействию с подъемом средней температуры (не учитывающей ее экстремальный рост на кромке) до 1550±25°С (коэффициент излучения на 1 мкм составлял 0,75-0,73). Для образца на основе Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoSi<sub>2</sub> напоследней ступени первого цикла произошло катастрофическое разрушение-рис. 70, что авторы объясняют недостаточно высокой теплопроводностью материала, приводящей к локальному перегреву, размягчению и его уносу [17].

Как видно, белый окисленный слой для образца на основе ZrB<sub>2</sub> образуется только вблизи от края образца.

Исследование методом СЭМ боковых по-

верхностей (рис. 71а) показало, что по мере приближения к острому краюменяется состав окисленного слоя: на расстоянии около 2 мм от кромки на поверхности преобладает ZrO<sub>2</sub>, последующая зона длиной ~1 мм состоит из распределенных в стекловидном слое на основе SiO<sub>2</sub> островных структур, содержащих ZrO<sub>2</sub>. На самой вершине клина сформирован пористый слой ZrO<sub>2</sub> толщиной около 100-140 мкм, который имееточень малую адгезию к внутренним слоям.

Исследование микроструктуры шлифа позволяет сделать вывод о том, что толщина этого ZrO<sub>2</sub>-слоя изменяется от 140 до 50 мкм (на боковой поверхности)–рис. 71b. Радиус кривизны в результате плазмохимического воздействия увеличился от 0,1 до 0,14 мкм. Наблюдается и формирование обедненной SiC области, которая имеетзначимую толщину лишь со стороны острой кромки. Таким образом, в данной работе [17] показана важность подбора UHTC с высокой теплопроводностью, что позволяетза счет кондуктивного переноса тепла внутри моделей сложной формы в их менее нагретые регионы осуществлять переизлучение тепла во внешнюю среду, частично отводятелю от областей локального перегрева.



Zone 1: zirconia,  $d_1 \approx 2 \text{ mm}$  Zone 2: silica + zirconia,  $d_2 \approx 1 \text{ mm}$ 

Рисунок 71 – Микроструктура (СЭМ) боковой поверхности с наложенными расчетными температурами (а), внешний вид (b, слева) и микроструктура шлифа (b, справа) образца ZrB<sub>2</sub>/15об.%SiC – 2об.%Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>после двукратного плазмохимического воздействия: 1 – зона на основе ZrO<sub>2</sub>, 3 – SiCобеднённая зона, 2 – неокисленный материал [17]

Работа [40] связана с исследованием взаимодействия материала  $ZrB_2/5o6.\%Si_3N_4-20o6.\%SiC_f$  (короткие волокна Hi-Nicalon), полученного методом горячего прессования и обработанного в виде острого клина с радиусом кривизны 0,1 мм, с пламенем горелки электродугового плазмотрона, работающего на базе инертных газов (массовый расход 1 г/с). Для моделирования требуемого аэродинамического воздействия в среде воздуха кислород был смешан с азотом в смесительной камере после факела. В экспериментах использовалось сверхзвуковое сопло с номинальным числом Maxa = 3, проводилось ступенчатое увеличение мощности для достижения H<sub>0</sub> от 8 до

16,4 МДж/кг (табл. 14), суммарное время воздействия с учетом всех четырех пусков ~17 мин.

Таблица 14 – Максимальное значение энтальпии, время каждого запуска, наибольшая достигнутая температура, коэффициент излучения, измеренный пирометром, и общее время воздействия потока для ZrB<sub>2</sub>/SiC<sub>f</sub> и ZrB<sub>2</sub>/SiC<sub>p</sub> [40]

Образец	Эксп-т	Нотах, МДж/кг	Время, с	T <sub>max</sub> , °C	3	Суммарное
						время
ZrB <sub>2</sub> /SiC <sub>f</sub>	f1	13,8	285	1380	0,88	16 мин 45 с
	f2	17,0	330	1590	0,86	
	f3	12,3	120	1395	0,65	
	f4	17,0	270	1680	0,54	
ZrB <sub>2</sub> /SiC <sub>p</sub>	p1	10	240	1780	0,63	4 мин



Рисунок 72 – Температурные режимы испытаний (a) и результаты моделирования температуры поверхности в зависимости от расстояния от кромки(b) [40] (k – различная теплопроводность в приповерхностной зоне с учетом окисления с образованием ZrO<sub>2</sub>). Вертикальная черта – расстояние сбора данных пирометра Пирометрически установлено, что температура вдоль боковых поверхностей резко падает, запись температуры образцов осуществляласьс пятна диаметром 3 мм, а температуру острой кромки моделировали с примене-

нием вычислительной гидродинамики – рис. 72. Таким образом, показаю, чю введение волокон карбида кремния в качестве упрочняющей добавки позволило многократно воздействовать на образец без разрушения, в то время как для образцов, полученных на базе частиц SiC, было возможно только однократное высокотемпературное воздействие (последняя строка табл. 14).

На рис. 73 [40] показан внешний вид модели до и после испытания: отсутствуют заметные изменения формы, сохранился профиль, цвет на окончании клина сталболее



Рисунок 73 – Внешний вид образца до и после плазмохимического воздействия [40]

светлым, что как подтвердили данные СЭМ, свидетельствует об образовании на поверхности ZrO<sub>2</sub> в качестве основного компонента. Исследование микроструктуры исходного образца показало, что волокна Hi-Nicalon, состоящие из наноразмерных зерен SiC, аморфизированной фазы Si-C-O и остаточного углерода, в композиционном материале распределены равномерно, в результате горячего прессования они структурировались в SiC-ядро, окруженное оксикарбидной оболочкой Si<sub>x</sub>C<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, в

которую встроены частицы ZrC. Между зернами материала наблюдалось образование вторичных фаз – ZrO<sub>2</sub>, BN, Zr-Si-фазы и стекла, содержащего Zr-Si-B-N-O [40].



Рисунок 74 – Микроструктура шлифа композита ZrB<sub>2</sub>/SiC<sub>f</sub> после 4-х пусков плазмотрона: внешний вид и схема распределения слоев от исходной UHTC, через слоі обедненный SiC, к внешнему на основе ZrO<sub>2</sub>, содержащему также и SiO<sub>2</sub> и следы углерода – (а); увеличение концевой области с выделением следов C и SiO<sub>2</sub>, внедрен ных в ZrO<sub>2</sub> – (b); морфология волокна SiC ниже зоны обеднения с соответствующими EDS-спектрами [40]

На рис. 74 показано сечение образца, в котором можно выделить не менее трех типичных областей: 1) внешний потрескавшийся слой ZrO<sub>2</sub> с включением агломератов углерода, 2) ZrO<sub>2</sub>-слой, содержащий расплавленный SiO<sub>2</sub> в областях, где первоначально были расположены волокна SiC (чего не наблюдалось в случае применения не волокон, а частиц SiC), имеющий толщину примерно 120 мкм, 3) область ZrB<sub>2</sub>, обедненная SiC, толщиной ~ 400 мкм. Следует отметить, что микроморфология частиц ZrO<sub>2</sub> – округлая вместотипичных столбчатых структур. Толщина внешнего слоя  $ZrO_2$  варьировалась от 120 мкм на вершине до 40-50 мкм на боковых поверхностях [42]. Авторы полагают, чю окисление многослойных волокнистых образований в составе композита происходит, в том числе, и по реакциям с образованием углерода, особенно внутренней части, где состав представляет собой чистый SiC, и существует малое давление пара кислорода – реакции(6) и (7). Окисление волокон в зоне под слоем на основе  $ZrO_2$ , по мнению, авторов [40], начинается с перехода в газовую фазу внешнего слоя  $Si_xC_yO_{z(s)}$  (с образованием SiO, CO, CO<sub>2</sub>), а затем происходит окисление ядра SiC с образованием SiO<sub>2</sub> и газообразных продуктов. Отмечено, что при окислении композитов, армированных SiC<sub>6</sub>, волокна ведут себя как отдельные частицы, окисляются медленнее, чем глобулярные частицы SiC<sub>p</sub>, которые образуют своеобразный трехмерный каркас. Кроме того, авторы считают, что образование заметных примесей углерода в объеме ZrO<sub>2</sub> может привести к увеличению теплопроводности окисленной части материала, что будет положительно сказываться на отводе тепла из критических зон, уменьшать перегрев, размягчение и абляцию с острой вершины.

#### 1.2. Методы синтеза высокодисперсных тугоплавких карбидов

Как видно из вышеописанных литературных работ, в качестве модифицирующих добавок для ультравысокотемпературных материалов состав ZrB<sub>2</sub>(HfB<sub>2</sub>)/SiC, значительно улучшающих механические характеристики и ингибирующих рост зернаборидной фазы, часто предлагаются сверхтугоплавкие карбиды – тантала, циркония, гафния. Карбид кремния же является ключевым компонентом таких композиционных материалов. Кроме этого, эти карбиды, особенно наиболее тугоплавкие сложные карбиды тантала-циркония и тантала-гафния (рис. 75 [310, 311]), находят применение как основа ультравысокотемпературных материалов для ракетных двигателей и острых кромок летательных аппаратов [120, 312-314].

Поэтому развитие методов их получения, особенно в высокодисперсном состоянии (что может повысить энергоэффективность технологий), является важной и актуальной задачей, требующей больших интеллектуальных и трудовых затрат.



Рисунок 75 – Температуры плавления смешанных карбидов в системе TaC – ZrC и TaC – HfC по данным: кружки – [310], квадраты – [311]

В целом, методы получения тугоплавких карбидов, как и карбида кремния, можно разделить на следующие группы:

1) Синтез из элементов, включающий прямой синтез (например, получение монокристаллов при плазменно-дуговом нагреве [315]), самораспространяющийся высокотемпературный синтез (CBC) и синтез в плазме;

2) Карботермическое восстановление оксидов соответствующих элементов;

3) Синтез через газовую фазу, в том числе и модифицирование металлов при взаимодействии с углероводородами, а также взаимодействие галогенидов элеменюв с углеродородами.

Первые две из описанных группы методов требуют применения повышенных температур (как правило, не менее 1500-2000°С), что априори не позволяет получить высокодисперсные продукты из-за значительного укрупнения непосредственнов ходе синтеза. Известно также, что при высоких температурах получения происходигзагрязнение продуктов технологическими примесями.

Газофазные методы позволяют получать высокодисперсные продукты, поскольку в данном случае используются существенно меньшие температуры, однако они чаще всего применяются для получения карбидных покрытий, в том числе на углеродных или карбидокремниевых волокнах.

Особенно большие трудности необходимо преодолеть при получении сложных карбидов, например, карбидов тантала-циркония или тантала-гафния. Чаще всего применяется высокотемпературное карботермическое восстановление смесиоксидов (при этом существует большая вероятность получения смеси индивидуальных карбидов изза различной реакционной способности оксидов металлов) или спекание соответствующих карбидов, часто с добавками, например, кобальта.

Помимо описанных способов получения тугоплавких карбидов существуетмножество других, более редко встречающихся методов, например, синтез в расплавах солей, электрохимические методы, синтез при термолизе полимерных предшественников и др. Ниже будут кратко описаны некоторые из работ, посвященных синтезу тугоплавких карбидов, которые могут дать представление о возможностях по их получению в нанокристаллическом состоянии.

#### 1.2.1. Методы синтеза на основе оксидов металлов

В статье [316] высокодис персный TiC синтезирован при реакции TiO<sub>2</sub> с металлическим магнием и гидроксо-карбонатом магния в качестве источника углерода при температуре 550°C (автоклав) с выдержкой 10 ч. (MgCO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·Mg(OH)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O давал при термолизе CO<sub>2</sub>, который, по мнению авторов, восстанавливался магнием. Общее уравнение реакции:

 $(MgCO_3)_4 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O + 4TiO_2 + 22Mg \rightarrow 4TiC + 27MgO + 6H_2$ (51)

После отмывки хлороводородной кислотой и дистиллированной водой приультразвуковой обработке с последующей промывкой этанолом и сушкой установлено, что присутствует кубическая фаза TiC, размер частиц 20-40 нм (ПЭМ), удельная площадь поверхности 15 м<sup>2</sup>/г. Показано, что окисление высокодисперсного TiC начинается при 350°C, при 480°C скорость окисления резко возрастает, заканчивается окисление уже при 800°C.

В [317, 318] описан метод синтеза карбидов тантала, ниобия и вольфрама при твердофазном взаимодействии соответствующих оксидов с синтезированным пореакции между  $C_3N_3Cl_3$  и LiN<sub>3</sub> тетранитридом триуглерода, большой избыток которого запаивали в кварцевой ампуле с оксидом металла (вакуум 1·10<sup>-5</sup> Па) и подвергалитермообработке при 1150°С, выдержка в течение 1 ч. Избыточный углерод авторы не удаляли. Установлено, что размер частиц составлял в [316] 4 (TaC), 35 (NbC) и 60 нм (WC), а в [318] – имели средний размер частиц: 10, 15 и 8 нм, соответственно. По данным EDX-анализа, на поверхности карбидов присутствуют следы кислорода и воды, которые появились в результате сорбции. Необходимо отметить, что текст статей практически индентичен, кроме размеров частиц, кроме того, статьи представлены разными коллективами авторов, поэтому имеются закономерные сомнения в достоверностирезультатов.

В [319, 320] представлен метод получения ZrC с применением приемов золь-гель синтеза при использовании в качестве прекурсора пропоксида циркония, модифицированного ацетилацетоном (соотношение 1:3, термообработка в течение 2 ч при 170-195°C), в раствор которого в качестве источника углерода вводилась или фенолформальдегидная смола, или глицерин. Для гидролиза в систему добавлялась водаприрН 4-5, процесс проводился при 50°C в течение 2 ч. Гели сушились в вакууме при 120-140°C (2 ч), ксерогели термообрабатывались в токе аргона при 800-1100°C (2ч), далее система нагревалась до температуры 1200-1300°C и выдерживалась 2 ч в токе аргона.

В статье [321] описан синтез ZrC и HfC карботермическим методом, в котором для получения высокодисперсной стартовой системы алкоксоацетилацетонаты металлов, полученные при взаимодействии алкоксидов металлов и ацетилацетона, смешивались также с глицерином и фенольной смолой, а гидролиз осуществлялся водой. При этом прекурсоры после синтеза частично подвергались гидролизу при добавлении концентрированной азотной кислоты (n(HNO<sub>3</sub>):n(Zr) = 0.04-0.27, n(H<sub>2</sub>O) n(Zr)=24) притемпературе 50°C (2ч). Гидролизованные растворы концентрировали на роторном испарителе, далее сушли при температуре 120°C (2 ч). Ксерогели пиролизовали при 800-1100°C (1-2 ч) в токе аргона, после чего проводили карботермический синтез в интервале температур 1200-1800°C. Размер кристаллитов ZrC составлял 40(1200°C) и 120 нм (1400°C).

Для синтеза HfC в [322] из HfCl<sub>4</sub> синтезировали изопропоксид, который смешивали с большим избытком ацетилацетона (n(Hf):n(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) = 0.020-0.033) и пропанол/бензольным раствором, полученную систему подвергали термообработке при 145-155°C (4 ч). Далее проводилась замена растворителя на этанол, прекурсоры гидролизовались при температуре 45°C (1ч) в кислотной среде (n(HNO<sub>3</sub>):n(Hf) = 0.18-1.54, n(H<sub>2</sub>O):n(Hf)=16). После сушки системы подвергались тем же стадиям термической обработки, что описано для получения ZrC. Размер кристаллитов HfC составил 18 (1200°C), 34 (1400°C) и 49 нм (1475°C).

В работе [322] пропоксид циркония присутствии С ацетилацетона термодеструкции при температуре 800°C гидролизовался, после получена реакционноспособная система ZrO<sub>2</sub>-C. Карботермический синтез бинарного соединения Zr(C,O,N) начинался в азоте около 1100°C, в среде аргона – 1200°C, продукты, полученные при температурах 1500 или 1600°С, представляли собой кубические твердые растворы оксикарбида Zr(C,O) или оксикарбонитрида циркония Zr(C,O,N) с размером частиц ≤1 мкм.

Для синтеза карбида титана в [323] органо-неорганические гели получалив водных и органических средах с применением как рутила, так и алкоксидов титана (н-бутоксид и изопропоксид). В качестве источников углерода использовались углеродистый гель (carbonaceous gel), сахароза и ацетиленовая сажа. При этом в ходесоставления данных систем в них вводились «комплексообразующие добавки»–ҢО<sub>2</sub>, уксусная кислота или этилацетат, которые применялись для снижения гидролитической активности алкоксидов. Далее в ходе термической деструкции при 600°С получаливысокодисперсные системы TiO<sub>2</sub>-C, которые термообрабатывались в токе аргона при температуре 1600°С (1 ч). Авторами отмечалось, что образование кристаллических фаз TiO<sub>2</sub> в данном случае происходило выше 600°С, что объясняется присутствием матричного углерода, препятствующего кристаллизации. Показано, что в случае применения рентгеноаморфного TiO<sub>2</sub> температура карботермического восстановления снижается по сравнению с использованием рутила.

В [324] использовались полимерные прекурсоры для изготовления волокон ТаС, для чего к раствору Та(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub> в бутаноле добавляли ацетилацетон (2,5-крапный мольный избыток) и нагревали в атмосфере азота при 50°С в течение 1 ч. Далее при температуре 80°С в раствор вводились этиленгликоль, винная кислота, гидрохиюл, сахарозу, катехин или резорцин. После упаривания образовывались вязкие растворы или гели. Волокна формировались на вязких гелях вручную стеклянной палочкой при 40-50°С. Пленки наносились только из системы с сахарозой при погружении алюминиевой фольги или стеклянной палочки в раствор. Сушка проводилась на воздухе в течение 1 недели, далее пленки нагревались при 150°С (1ч). Все полученные образцы подвергались термической обработке в трубчатой печи при 500-1500°С (1ч) в атмосфере арогона. Показано, что при температурах 1100-1300°С в продуктах присутствуют оксиди монокарбид тантала, а при 1500°С – только карбид тантала. Получить прочные волокна ТаС не удалось во всех экспериментах.

В работе [325] для синтеза бинарных соединений – карбидов, боридов, нипридов – применялись алкоксиды соответствующих металлов, к которым добавлялисьмногоатомные спирты в органических растворителях (диглим или высококипящие углеводороды) при температуре 100-200°С. По мере протекания реакции полимеризации продукт осаждался в виде дисперсного порошка, к которому для подбора необходимого для карботермического восстановления количества углерода добавлялись полифункциональные ароматические спирты. Получившиеся системы термообрабатывали в инертной атмосфере при температуре 800°С с последующей карботермией при температурах 1000-1650°С в среде гелия или в вакууме. Данная методика применяласьидля получения смешанных карбидов (Ti,V)С и (Ta,Nb)С.

Карбид титана с размером частиц 90 нм синтезировался в [326]. Для эюго проводилось карботермическое восстановление рутила (5 нм), полученного при гидролизе тетрахлорида титана, сажей. ТіС синтезировался при 1350°С (1 ч) в среде аргона. Врезультате получен чистый карбид титана со средним размером частиц 84 нм. Предложен трехстадийный процесс, на первом этапе происходит образование нестабильной кислород-дефицитной фазы  $Ti_nO_{2n-1}$ , далее происходит конверсия этой фазы в оксикарбид TiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, а на финальных этапах происходит образование карбида титана.

Усы карбида тантала в [327] получали в присутствии порошка никеля (как катализатора, образующего жидкую фазу Ni<sub>3</sub>C). Усы выращивали при температурах 1150-1350°C (3 ч) в атмосфере азота (давление 0,1 МПа) по механизму пар-жидкость-твердое в расплавных системах Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–NaCl–C–Ni и Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–NaF–C–C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> (сахароза), по тому же механизму происходил синтез в системе Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–KCl–C–Ni, приэтом часть усов росла по механизму жидкость-твердое, галогениды натрия и калия выступали в качестве галогенирующих агентов.

# 1.2.2. Методы синтеза на основе солей металлов и полимерных прекурсоров Наночастицы карбидов железа, ванадия, тантала и титана в [328] синтезирова-

лись на основе хлоридов металлов при восстановлении 13K<sup>+</sup>(15-crown-5)<sub>2</sub>Na<sup>-</sup>ибромидом углерода в тетрагидрофуране при температуре -30÷-80°C в атмосфере азота. Полученные продукты оказались аморфными, поэтому их подвергали термической обработке при 950-1200°C (в зависимости от объекта). Средний размер кристаллиюв составил 26 нм, размер частиц 5-22 нм (ПЭМ), удельная площадь поверхностивары/ровалась от 66 до 164 м<sup>2</sup>/г.

Высокодисперсные частицы TaC в работе [329] синтезировались механохимическим методом. Для этого раствор оксалата тантала в воде подавался в форсунку установки распылительной сушки (250°С), продукт прокаливался при температуре 500-700°С (2 ч), в результате чего получен наноразмерный порошок Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, который помещался в виде суспензии в н-гексане вместе с углеродным порошком в шаровую мельницу. Механохимическую обработку проводили в течение 24 ч (скорость вращения 120 об./мин). Синтез TaC осуществлялся в токе водорода при 900°С (2 ч) и при 1050-1100°С (3-6 ч). Уже при 1050°С образуется чистый карбид тантала с размером частиц<200 нм.



Нанокомпозиты SiC/TaC в [330] синтезировались путем термической деструкции в инертной атмосфере поли[(диметилсилан)диацетилена] (рис. 76) и полимерного оксида металла.

Рисунок 76 – Поли[(диметилсилан)диацетилен]

Для этого на начальном этапе происходило термическое структурообразование поли[(диметилсилан)диа-

цетилена], а далее проводилось восстановление оксидов углеродом, выделившимся при деструкции поли[(диметилсилан)диацетилена]. При этом при 1400°С отмечалось образование наноразмерного кубического карбида кремния с размером частиц 2.5-5 нм, равномерно распределенного в углеродной матрице. Для получения химическиакивного оксида тантала этоксид тантала растворяли в тетрагидрофуране, добавляли в него необходимое количество поли[(диметилсилан)диацетилена], перемешивали 5 мин, после чего растворитель удалялся. В результате сушки при  $60^{\circ}$ С (24 ч) на воздухе произошел гидролиз танталсодержащего прекурсора. После вакуумной сушки и отгонки растворителей в токе аргона образец нагревался до  $250^{\circ}$ С и далее до  $1400^{\circ}$ С (2,5 ч). Получившийся продукт имел состав Та<sub>8.00</sub>Si<sub>6.80</sub>C<sub>15.13</sub>, удельная площадь поверхности составила 187 м<sup>2</sup>/г.

Пиролиз полимерных прекурсоров применялся и в работе [331] для получения композитов ZrB<sub>2</sub>/ZrC/SiC и HfB<sub>2</sub>/HfC/SiC. Для этого порошки циркония и гафния диспергировались в растворе поликарбосилановых и полинорборненилдекаборановых полимеров в тетрагидрофуране и этиленхлориде. Синтез проводился при температуре 1300 и 1600°C в среде аргона, выдержка в течение 1,5 ч. На рентгенограмме рефлексы фаз карбидов наблюдались лишь при температуре синтеза 1600°C.

#### 1.2.3. Газофазные методы синтеза

Покрытия диборида и карбида титана на кремниевых и стальных пластинках наносились в [332] при температурах подложки 400-450°С осаждением KrF-лазером. Размеры зерен продуктов находились в интервале 10-70 нм, толщина составляла 100-300 нм.

Композиционные микрострубки состава TaC/C/TaC в работе [333] получалипутем нанесения из газовой фазы тантала на углеродные микротрубки, полученные каталитическим пиролизом ацетилена. Синтез проводился в атмосфере пентахлорида тантала и водорода при температуре 900-1200°C.

Пленки ТаС в исследовании [334] получали на кварцевых и кремниевых подложках из газовой фазы на основе комплекса Me<sub>3</sub>CCH=Ta(CH<sub>2</sub>CME<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Осаждение проводилось при давлении 10<sup>-3</sup>Па, температура зоны сублимации составляла 318 К. После завершения подачи прекурсора образцы подвергались термообработке в течение 30 мин. По данным РФА, нанесенные при температерах 623-823 К пленки являлись ренггеноаморфными, а при температуре 1273 К наблюдались рефлексы фазы TaC.

В работах коллектива Н.И. Баклановой подробно исследованы методы нанесения покрытий сверхтугоплавких карбидов на углеродные и карбидокремниевые волокна [335-339]. Так, в [335] в качестве защиты волокон Nicalon из газовой фазы наносился карбид тантала. Металлический тантал, кристаллы иода и тетрафторид углерода помещались в никелевую трубку и уплотнялись, синтез проводился при 1200-1300Кв течение 17 ч (для I<sub>2</sub>) и 40 ч (для CF<sub>4</sub>), давление в системе составляло 10<sup>2</sup>Па. Полученная на карбидокремниевых волокнах пленка карбида тантала имела толщину 1 мкм. На поверхности присутствовал также оксид тантала.

В [340] изучалось влияние газофазных компонентов I<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> на систему Та/C/TaC, для чего порошки смешивались в эквимолярном соотношении, далее прессовались таблетки, которые помещались в стальную камеру сгорания, которая вакуумировалась и заполнялась аргоном. Иод и CO<sub>2</sub> под давлением подавалисьв камеру, как нагреватель применялась вольфрамовая нить. Исследовались изменения микроструктуры и состав продуктов.

Роль газового переноса при горении системы Та-С в СВС-процессе исследовалась и в работе [341]. Исходными материалами служили порошок тантала, сажа ПМ-15 и размолотый графит. Процесс проводили в среде аргона при давлении 1 МПа. В приготовленном цилиндрическом образце инициировали реакцию СВС, которая распространялась в виде волны горения. В результате реакции на поверхности танталовой проволоки наблюдали образование золотистого слоя карбида тантала толщиной несколько микрон. Анализ газообразных продуктов синтеза показал, что газовая смесь, помимо основного компонента – аргона, содержит около 10% СО, содержание СО<sub>2</sub> на 2 порядка ниже. Авторы утверждают, что лимитирующим фактором процессаявляется состояние поверхности образца, а не газовая диффузия, которая даже при давлении 30 МПа составляла значимую величину. Примесь железа в танталовой проволоке стимулировала увеличение скорости горения.

Вработе [342] карбид титана синтезировался методом MOCVD при 150°С идавлении < $10^{-5}$  мм рт. ст. В качестве стартового реагента использовался тетра(неопентил)титан Ti[CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. В результате пропускания металлоорганического соединения Ti[CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] в горячей зоне на предметных стеклах Ругех осаждался карбид титана. Электронная Оже-спектроскопия и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS) подтвердили образование аморфного карбида титана. В образцах присутствует до 10 ат. % адсорбированного кислорода на поверхности пленки. Кристаллические покрытия карбида титана образуются при давлении  $10^{-4}$  мм рт. ст.

Метод термо-CVD применялся в работе [343] для синтеза TiC в результате пропускания в токе гелия толуола и тетрахлорида титана над кварцевыми подложками при 300-1100°С. Процесс проводился в присутствии никелевого катализатора и без него. Показано, что без катализатора продукт был рентгеноаморфным. В случае применения катализатора кристаллический TiC образовывался при температурах ≥900°С; притемпературах 1000-1100°С карбид титана карбид титана имел нестехиометрический состав – TiC<sub>0.87</sub>.

Нанопрутки и наночастицы TaC по механизму пар-твердое получали в работе [344], в качестве источника углерода использовались многослойные углеродные нанотрубки диаметром 8-17 нм. В данном эксперименте порошок тантала запаивался с небольшим количеством иода в кварцевые ампулы. Соотношение  $n(MYHT):n(Ta)n(I_2) =$ 10:10:1, ампулы нагревали до температур 780-1100°C, время термообработки составляло >48 ч. При температурах синтеза 920, 1000 и 1100°C продукт состоял из однофазного TaC, а при температурах синтеза 780 и 850°C – присутствовали TaCu Ta<sub>2</sub>C. Размер кристаллитов составляли 34 (1100°C), 27 (1000°C), 14 (920°C), 12 (850°C) и 6 нм (780°C). Показано, что морфология продуктов существенно различается в зависимости оттемператур синтеза.

## 1.3. Методы синтеза высокодисперсных тугоплавких оксидов, в том числе сложного состава

Методов получения тугоплавких оксидов, в том числе и сложного состава известно великое множество. Классическим является высокотемпературное спекание индивидуальных оксидов, негативной стороной которого является принципиальная невозможность получить высокодисперсные продукты из-за повышенных температур синтеза (если не принимать во внимание последующее диспергирование). Существуют также методы окисления сплавов, деструкции прекурсоров, различные плазменные методы, которые основное свое применение находят для нанесения покрытий (например, [345]), что относится и к методу химического осаждения из газовой (паровой) фазы [346], известны работы по механохимическому синтезу. Для синтеза нанопорошков традиционно наиболее распространено использование растворных методов – осаждения из растворов солей с последующей термообработкой, синтез в эмульсиях имицеллах поверхностно-активных веществ, гидротермальный метод, золь-гельтехника исинтез при горении (сжигания, цитратный, гликоль-цитратный и прочие модификацииметода Печини). Однако несмотря на некоторое возможное сужение области литературного исследования путем ограничения объектов (для использования в качестве компонентов ультравысокотемпературных керамических композиционных материалов обычно предлагаются стабилизированные оксиды титана, циркония и гафния, оксиды элементов ШБ-группы, включая лантаноиды, силикаты вышеназванных элементов, прежде всего иттрия и алюминия), количество публикаций по синтезу наночастиц данных оксидов растворными методами слишком велико для качественной проработки. Поэтому в настоящем разделе будут кратко описаны лишь избранные работы, преждевсегосвязанные с получением сложных оксидов металлов методами осаждения, горения изольгель техникой, что позволит дать представление о современном уровне и направлении научной мысли в этой области.

В работах В.В. Попова с соавторами [347-353] подробно описаны особенности получения очень перспективных к качестве компонентов высокотемпературных материалов и покрытий высокодисперсных тугоплавких цирконатов и гафнатов редкоземельных элементов с применением метода осаждения из растворов солейгидраюм аммиака (до заданных pH) с последующей промывкой, сушкой и термической обработкой, исследованы особенности эффектов упорядочивания, формирования фаз флюорита и пирохлора и фазовых превращений в зависимости от условий осаждения и термообработки. Так, в [347] для Eu<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> изучена эволюция кристаллизации взависимости от условий изотермического отжига: установлено, что при прокаливании при 1000°C (З ч) полученных после осаждения и сушки смешанных гидроксидов образуется нанокристаллическая фаза с дефектной структурой флюорита, а повышение температуры до 1200°C вызывает зарождение и рост нанодоменов пирохлорной фазыв объеме крупных кристаллитов флюорита. При увеличении температуры термообработки до 1500°C происходит полный перед в фазу пирохлора.

Статьи [348-353] посвящены описанию особенностей синтеза по приведенной выше методике и структурообразования в системах Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MO<sub>2</sub> (где M–Zr, Hf, Ln, преимущественно, Gd и Dy, а в [352] дополнительно Sm, Eu, Tb). Установлено, что при термообработке исходных порошков гидроксидов/гидратированных оксидов при 600-700°С наблюдается начало формирования нанокристаллитов со структурой флюорига,

137

при прокаливании образцов при 1200°С для  $Ln_2Hf_2O_7$  (Ln - Sm-Tb) происходитобразование фазы пирохлора, а для  $Dy_2Hf_2O_7$  этого не происходит и при термической обработке при температуре 1600°С. В [353] изучена эволюция наноразмерного оксида состава  $Dy_2HfO_5$  при термообработке осажденной исходной системы до температуре 1600°С.

Синтезом и изучением цирконатов и гафнатов редкоземельных элеменюв, как со структурой флюорита, так и со структурой пирохлора занимается коллектив А.В. Шляхтиной и др. [354-361]. Основной задачей является выявление роли нестехиометрии составов Ln<sub>2±x</sub>Hf<sub>2±x</sub>O<sub>7-x/2</sub> в изменении их электрических свойств с цельювыявления перспективных составов твердых электролитов. Синтез целевых фаз осуществлялся с применением соосаждения [354-356] и механоактивации оксидов [356-361].

В работе [362], посвященной получению и исследованию термофизических свойств термобарьерных покрытий на основе La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, допированных CeO<sub>2</sub>, исходный порошок сложного оксида синтезировался путем соосаждения из водных растворов солей (нитратов и хлоридов) раствором гидрата аммиака при pH 12.5, после чего осадок отделялся, промывался, сушился при 120°C (12 ч), прокаливался сначала при 600°C (10 ч), а далее при 1200°C (5ч). Затем из порошка готовились таблетки, для которых определялись термофизические свойства.

Синтез нанопорошков в системе  $ZrO_2$ –HfO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> четырех различных составов (ZrO<sub>2</sub>:HfO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, мол. %: 1) 87:5:8, 2) 85:7:8, 3) 82:10:8, 4) 77:15:8), чрезвычайно перспективной в качестве компонента высокотемпературных композитов, в работе [363] выполнен при соосаждении из охлажденных (0-2°C) водных растворов нитратов иоксонитратов металлов раствором гидрата аммиака при добавлении хлорида аммония, способствующего уменьшению степени агломерации и поддержанию pH 9-9,5. После промывки и сушки при 100°C (10 ч) продукты подвергались термообработке при температурах в интервале от 400 до 1450°C. Показано, что после кристаллизации размер частиц составлял около 5-8 нм. Для изготовленной на основе данных порошков керамики показано, что частичная замена циркония на гафний (7-15 мол. % HfO<sub>2</sub>) предотвращает значительный рост кристаллитов.

Иттрий-алюминиевый гранат является признанным улучшающим спеканиекомпонентом высокотемпературной керамики. Одним из наиболее распространенных методов его синтеза является, как уже сказано выше, цитратный метод, в рамках которого к водному раствору нитратов металлов в заданном мольном соотношении добавляются органические лиганды с сильными комплексообразующими свойствами (чаще всего многоосновные карбоновые кислоты, например, лимонная кислота, далее этилиганды дополнительно играют роль восстановителей). После образования координационных соединений в растворах вводятся многоосновные спирты, которые в результате реакций поликонденсации формируют при упаривании с нагреванием полимерную сетку, включающую в свой состав и координированные катионы металлов, препятствуя, таким образом, кристаллизации солей из растворов. После сушки системы происходиг инициирование реакции горения – сильно экзотермической окислительно-восстановительной реакции, в которой окислителями являются присутствующие нитратные группы от исходных солей металлов либо специально введенные дополнительно при добавлении нитрата аммония и других подобных соединений, а функцию восстановителя выполняют органические компоненты – цитратные ионы, остатки многоатомных спиртов или продукты их взаимодействия. Так, в [364] для синтеза нанокристаллического допированного церием иттрий-алюминиевого граната оксид иттрия растворялся в азотной кислоте, к полученному раствору добавлялись нитраты алюминия и церия, далее вводились лимонная кислота (в эквимолярных соотношения к суммарному количеству катионов металлов) и этиленгликоль (в соотношении с лимонной кислотой 1:1 и 1:2), рН стабилизировался на уровне единицы путем введения раствора гидрата аммиака. После упаривания при 120°С получали ксерогель, который прокаливался на воздухе при 1000°С. Показано, что однофазный ИАГ образовывался при pH≤4, при pH≥6 присутствуют примесные фазы  $Y_4Al_2O_9$  и YAlO<sub>3</sub>. Изучены спектральные свойства образцов, показано, что интенсивность полосы поглощения ~530 нм зависит от стартового соотношения компонентов и рН среды.

Нанопорошок иттрий-алюминиевого граната и керамику на его основе получали в [365] из нитратов алюминия и иттрия, к которым добавлялись лимонная кислота, глицерин, этиленгликоль в качестве органического «топлива». После упаривания при 150°С образовавшаяся полимерная система загоралась при 380-400°С; показаю, чтов продуктах присутствует избыточный углерод, который удалялся при прокаливании при температурах 650-1000°С. Фазовый состав продуктов существенно зависелогтемпературы термообработки и типа добавляемого органического соединения – табл. 15. Как видно, окончательное формирование фазы ИАГ происходит через появление фазы YAIO<sub>3</sub>. Помимо индивидуального иттрий-алюминиевого граната синтезировались образцы, допированные церием, европием и неодимом, удельные площади поверхности продуктов, полученных при 1000°С на основе системы с глицерином, находилисьв интервале 36-41 м<sup>2</sup>/г. С применением искрового плазменного спекания при 1500°С получены образцы с плотностью до 98 %.

Таблица 15 – Фазовый состав продуктов, полученных в [365], в зависимостиоттемпературы термической обработки и типа введенного органического соединения

Темп.	Добавленный органический компонент					
т/о, °С	Лимонная кислота	Глицерин	Этиленгликоль			
650	рентгеноаморфный	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (tr.)	ренттеноаморфный			
800	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (tr.)	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (85%), YAlO <sub>3</sub> (15%)	ренттеноаморфный			
850	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (80%),	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (94%), YAlO <sub>3</sub> (6%)	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (84%),			
	YA1O <sub>3</sub> (20%)		YAlO <sub>3</sub> (16%)			
900	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (92%),	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (95%), YAlO <sub>3</sub> (5%)	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (71%),			
	YAlO <sub>3</sub> (8%)		YAlO <sub>3</sub> (29%)			
1000	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (100%)	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (100%)	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (100%)			

В статье [366] для получения допированного неодимом иттрий-алюминиевого граната используется также метод сжигания геля. Для этого в нагретый до 50-60°С водный раствор нитратов указанных металлов вводилась лимонная кислота, далеераствор упаривался при ~80°С до образования желтоватого прозрачного геля. После нагрева геля до 200°С проводили его сжигание при различных температурах от 500 до 1100°С на воздухе (выдержка 2 ч). По данным термического анализа в интервале температур 400-450°С происходит выгорание углерода и разложение нитратов, при болеевысоких температурах 855 и 901°С наблюдаются еще два малоинтенсивных и уширенных экзоэффекта, вероятно, связанных с кристаллизацией. Образование кристаллической фазы

ИАГ, допированного неодимом, при термообработке с выдержкой 2 ч происходит лишь при температурах 850°С и выше, размер кристаллитов составляет 59 нм, а размер частиц 89 нм.

Одна из модификаций метода сжигания для синтеза нанокристаллических  $Ln_2Zr_2O_7$  (Ln = La, Nd, Sm, Dy, Er) предложена в работах [367-368]: нитраты соответствующих металлов растворялись в расплаве стеариновой кислоты, выдерживались при данной температуре при перемешивании в течение 2 ч для удаления воды, после чего раствор воспламенялся на воздухе. Полученные продукты прокаливали на воздухе при температурах 600-900°C (5 ч).

В статье [369] с целью получения нанокристаллического иттий-алюминиевого граната и керамики на его основе, допированной церием, сравниваются двеметодикисжигания геля и алкоксидный вариант золь-гель техники. Так, первом варианте оксид иттрия растворяют в 0,2М растворе уксусной кислоты при 55-60°С (10ч), в полученную систему добавляют водные растворы нитратов алюминия и церия и этиленгликоль. После упаривания получен желтоватый гель, который сушили при 100-120°C, азатем термообрабатывали при 800°С (2 ч). Кристаллизацию проводили при температурах 800-1600°С (6 ч). Для золь-гель синтеза [369] в раствор бутоксида алюминия в изопропаноле по каплям приперемешивании вводили 1-2 М раствор воды в изопропиловом спирте. В такой активированный раствор добавлялся раствор бутоксида иттрия в изопропаноле, перемешивали полученную суспензию 12 ч. После удаления растворителя получали транспарентный гель, который после сушки при 80°С (4 ч) переходил в белый порошок. Термическая обработка проводилась при температуре 300°С с последующим прокаливанием при 600-1200°С для кристаллизации фазы иттрий-алюминиевого граната. Показано, что во втором случае наблюдается меньшая температура образования кристаллической фазы – 700°С по сравнению с 1000°С.

Еще одну модификацию золь-гель синтеза нанокристаллического допированного церием иттрий-алюминиевого граната использовали авторы [370]. Для этого водный раствор нитратов иттрия, алюминия и церия, поливинилового спирта и мочевины гомогенизировали при температуре 100°C в течение 2 ч, далее полученный «золь» нагревали при температуре 250°С (2 ч) до образования желтого геля, который прокаливался при 800-1100°С (4 ч) до получения нано/микро-порошка иттрий-алюминиевого граната.

Классический вариант золь-гель синтеза использован в [371] для получения поликристаллических волокон  $Y_3Al_5O_{12}$ . Для этого путем взаимодействия порошкаалюминия с водным раствором соляной кислоты при 90°С (5-8 ч) синтезирован золь  $Al_2(OH)_nCl_{6-n}$ , в котором в необходимом мольном соотношении растворен ацетат иттрия. Далее в систему добавлен полиэтиленгликоль; раствор перемешивали при температуре 60-65°С (2-4 ч) до получения пригодного для вытягивания золя с вязкостью 1800-3500 мПа·с. Вытянутые нити подвергали термической обработке при температуре 400-1550°С (2 ч). Показано, что кристаллиты  $Y_3Al_5O_{12}$  размером 25 нм образуются при термообработке при 900°С, при более высоких температурах происходит значиельное увеличение размера кристаллитов (220 нм при 1550°С) и снижение предела прочности на разрыв с 970 до 380 МПа.

Стабилизированный иттрием оксид циркония в работе [372] синтезировали путем растворения в воде ZrCl<sub>4</sub> и нитрата иттрия, добавления к раствору пектина и сахарозы (5:50), постепенного выпаривания растворителя для формирования геля. Полученный гелеобразный продукт подвергнут термической обработке при 1000°C с предварительной выдержкой при 600°C (1 ч) на воздухе. Полученный порошок сосредним размером кристаллитов 20 нм и размером частиц 40 нм (по данным ПЭМ) применялся для создания 8YSZ-электролитов и анодов NiO-YSZ.

В работе [373] наноразмерные порошки YSZ (4,5-13 мол. % YO<sub>1.5</sub>) синтезировались на основе алкоксидного метода. Для этого раствор в н-пропаноле пропококсида циркония модифицировался добавлением ацетилацетона ( $n(C_5H_8O_2):n(Zr) = 0.8$ ), далее он смешивался с раствором нитрата иттрия в пропаноле, затем добавлялась вода ( $n(H_2O):n(Zr) = 9.50$ ). После гелеобразования при 50°С порошки подвергались термообработке при 950°С. Изучалось влияние содержания оксида иттрия на фазовый состав продуктов. Так как эффективность применения золь-гель технологии существенно зависиг от свойств прекурсоров, в частности, соотношения алкоксо- и хелатообразующих лигандов, чрезвычайно интересной является работа [374], в которой рассматривается влияние на скорость гидролиза н-пропоксида циркония добавления различного типа и в



Рисунок 77 – Кинетика изменения интенсивности рассеяния света в зависимости от количества добавляемого ацетилацетона {a), [Zr]=0.06 M, [H<sub>2</sub>O]=0.24 M, T= 30°C, [acacH]=0.006M (a); 0.005M (b); 0.004 M (c); 0.003 M (d); 0.002 M (e); 0.001M (f); 0.0 M (g)}; кинетика изменения интенсивности рассеяния света в зависимости от типа добавляемого β-дикетона {**б**}, Zr]=0.06 M, [H<sub>2</sub>O]=0.24 M, T= 25°C, [β-дикетон]=0.006M, ацетилацетон (a), трифторацетилацетон (b), ди-

бензоилметан(c)}; схема образования олигомеров при гидролизе алкоксидов в присутствии β-дикетонов **{в**)} [374] различных количествах βдикетонов ацетилацетона, трифтор- и гексафторацетилацетона, бензоилацетона, дибензоилметана и дипивалоилметана. Протекание гидролиза фиксировалось турбидиметрическим методом, в качестве тестового раствора готовился 0,06 М раствор н-пропоксида циркония в н-пропаноле, содержащего дополнительно воду (0,24 моль/л) и ацепилацетон (0,003 моль/л). На рис. 77а можно видеть, что при уменьшении содержания ацетилацетона в растворах происходит значительное увеличение скоро-

сти образования коллоидной системы (золя или полимерного геля): при отсуктвиихелатообразующего лиганда формирование коллоидной системы происходит в течение 3000 с, а при концентрации  $C_5H_8O_2$  всего 6  $10^{-3}$  моль/л – в течение 18600 с, чю говориг о больших возможностях варьирования скорости протекания реакции поликонденсации при гелеобразовании путем экранирования некоторого сектора координационной

143

сферы – см. рис. 77в. Это подтверждается также и данными рис. 77б, где представлено влияние на скорость гелеобразования типа β-дикетона.

Показано, что в приведенных условиях при использовании для модифицирования координационной сферы ацетилацетона время, необходимое для формирование коллоидной системы, составляет около 2·10<sup>4</sup> с, при использовании более объемного галогенидного производного трифторацетилацетона – уже 9,4·10<sup>4</sup> с, а для дибензоилметана - 46·10<sup>4</sup> с. Таким образом, показано, что для протекания реакций гидролиза и поликонденсации при золь-гель синтезе высокодисперсных порошков оксидов металлов, в том числе, сложного состава, важным является не только концентрация, но итипмодифицирующего лиганда.

Раствор алкоксоацетилацетонатов циркония и титана в [375] применялся для получения золей оксидов указанных металлов. Причем для цирконийсодержащего золя применялись две методики – золь-гель синтез и синтез в микроэмульсиях. В первом случае раствор н-пропоксида циркония в пропаноле, модифицировался ацетилацетоном ( $n(Zr):n(C_5H_8O_2)=1:1$ ), а затем к нему по каплям добавлялся раствор водыв пропаноле ( $n(Zr):n(H_2O)=1:3$ ) и перемешивается в течение 1 ч. Данный золь, наравне в золем, синтезированными методом микроэмульсий, и титансодержащими золями использовался для создания микропористых мембран.

В работе [376] показаны возможности синтеза наноразмерных тетрагонального  $ZrO_2$  и моноклинного  $HfO_2$  при термической деструкции [ $Zr_3O(O^tBu)_{10}$ ] и [ $Hf(O^tBu)_2(thd)_2$ ] (Hthd - 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандион).

Для синтеза наноматериалов на основе TiO<sub>2</sub> в [377] предложено применять водорастворимые карбоксилатные комплексы, например, оксалаты, лактаты ициграты, способные упорядочиваться в полиядерные координационные соединения, обратимо (в зависимости от среды) переходящие в наночастицы анатаза. В работе [378] синтезирован новые хелатные комплексы циркония и гафния с бисацетилацетонатными лигандами, селективные при сорбции водорода.

В работах [379-380] наноразмерные частицы TiO<sub>2</sub> синтезировались на основе спиртовых растворов изопропоксидов титана при их гидролизе водными растворамис
различными значениями pH (2, 4, 11) с последующими отделением, промывкой и сушкой при 110°С. Показано, что поверхностный заряд, задаваемый водородным показателем гидролизующего состава, значительно влияет на фотокаталитически свойства образцов и их эффективность в качестве наполнителей электрореологических жидкостей.

Синтез наноразмерных сложных оксидов циркония-титана, перспективных как компоненты высокотемпературной стеклокерамики, с использованием золь-гель технологии имеет значительные преимущества и широко распространен.

В работах [381-388] в качестве исходных соединений применяются неорганические соли металлов – хлориды и оксохлориды, оксонитраты. В [382] проводился гидролиз тетрахлоридов титана и циркония в воде в присутствии карбоксиметилцеллюлозы и полиметилметаксилата, далее материал применялся в качестве покрытия, улучшающего коррозионную стойкость нержавеющей стали в биологических жидкостях организма. Близкий по сути метод описан в статьях [383-385], где контроль процесса гидролиза ZrCl4 и TiCl4 в воде осуществлялся за счет варьирования pH (4-10).

Авторы [386] для получения TiZrO<sub>4</sub> оксохлорид циркония растворяли в безводном этаноле, куда добавлялся бутоксид титана. Полученную систему гидролизовали раствором воды в этаноле, регулируя pH изменением концентрации соляной кислоты.

Частицы ТiZrO<sub>4</sub> размером 2-5 нм синтезированы в [387] с использованием оксохлорида циркония, оксонитрата титана и безводной лимонной кислоты.

Алкоксиды и гетеролигандные координационные соединения применялись для получения TiZrO4 в работах [388-395]. Так, в [388] алкоксиды титана и циркония гидролизовались водой, после длительного перемешивания и сушки, системы прокаливались при температуре 550°С, в результате чего синтезировался уже кристаллический продукт. В [389] гидролиз алкоксидов металлов проводился водным 0,5 М раствором азотной ксилоты; полученные продукты предлагались в качестве носителей катализаторов выхлопных систем автомобилей с повышенной стойкостью к отравлению серой за счет повышенной кислотности поверхности. Влагой воздуха гидролизовались алкоксиды циркония и титана при нанесении покрытий на ITO-стекла методом dip-сoating в [390-391]. В [392] в раствор в пропаноле алкоксодов циркония и титана вносили при перемешивании водный раствор азотной кислоты (до pH 6), полученный осадок сушили с применением ИК-лампы, далее подвергали термической обработке на воздухе при температурах 500, 600 и 700°С (12 ч). Кристаллизация фазы шриланкига произошла около 700°С. При повышении температуры термообработки существенно снижалась удельная площадь поверхности с 242 (500°С) до 62 м<sup>2</sup>/г (800°С). В работе [393] для синтеза составов в системе TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> также использовались алкоксиды металлов, гидролизованные раствором азотной кислоты при 70°С. Полученные материалы далее прокаливались при температурах 400, 600 и 800°С; кристаллизация фазы TiZrO<sub>4</sub> происходит при термообработке при 600°С и выше, хоть и отмечено, что одновременно присугствует и аморфная фаза.

Для получения пористой керамики TiZrO<sub>4</sub> в [394] в пропанольный раствор бутоксида циркония и изопропоксида титана, стабилизированных 0,3 моль ацетилацеюна на моль алкоксида металла, вводили азотную кислоту, гель сушили при 110°C идалее прокаливали при 500°C. Термический анализ показал, что кристаллизация происходиг приблизительно при 700°C.

В [395] для синтеза составов в системе TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> бутоксиды циркония и титана растворялись в 2-бутаноле, при этом в бутоксид циркония добавлялось небольшое количество ацетилацетона. Далее при перемешивании к раствору добавлялся раствор гидрата аммиака до рН9, после чего по каплям прибавлялась вода до образования геля. После промывки дистиллированной водой и сушки при 80°С образцы прокаливалина воздухе при 550°С (5 ч). Для состава TiZrO<sub>4</sub> получены наибольшие значения удельной площади поверхности (137 м<sup>2</sup>/г) и кислотности поверхности (2368.9 микромоль-NH<sub>5</sub>/г).

Для получения тонких пленок состава TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> [396] н-пропоксид цирконияи н-бутоксид титана растворялся в безводном этаноле, содержащем диэтаноламин(в качестве хелатирующего агента), далее вводился раствор воды в этаноле. Мольное соотношение диэтаноламина к суммарному количеству алкоксидов составляло 0,7:1, воды к алкоксидам – 2:1. Через 20 дней после гидролиза золи методом spin-coating наюсились на стеклянные подложки, которые далее прокаливались при 700°C в течение 30 мин. Установлено, что в этих условиях формируется фаза TiZrO<sub>4</sub>, исследованы оплические свойства тонких пленок.

В целом, можно говорить о том, что методы получения наноразмерных тугоплавких оксидов металлов весьма разнообразны, постоянно совершенствуются, аметодики их синтеза с применением золь-гель технологии и гликоль-цитратного метода имеют несомненные преимущества.

#### 1.4. Заключение по главе 1

В рамках обзора литературы рассмотрены некоторые аспекты теплообмена в условиях взаимодействия деталей с острой передней кромкой с высокоэнтальпийным высокоскоростным потоком диссоциированного воздуха, специфика которых позволяет выделить некоторые характеристики материалов, которые позволяли бы обозначить их в качестве перспективных для использования в гиперзвуковых летательных аппаратах:

1) Кроме высоких температур плавления и фазовой стабильности в широком интервале температур, материалы должны иметь сравнительно высокую окислительную устойчивость, в том числе и в реакциях с атомарным кислородом, поэтому важной и практически значимой задачей является развитие методов повышения окислительной стойкости;

2) Высокая теплопроводность материалов должна обеспечить отвод тепла от сильно перегретых областей, что особенно важно для моделей с острым передним краем, поскольку локальные перегревы до ~2500°С вызывают размягчение и унос высокоскоростными потоками газа, изменение геометрии детали, что не может не сказываться на летных характеристиках изделий в целом;

 Материалы должны иметь минимальную каталитическую активность в экзотермических реакциях поверхностной рекомбинации γ, чтобы свести к наименьшему значению химическую составляющую аэродинамического нагрева;

4) Высокий коэффициент излучения є материала позволяет интенсифицировать процесс переизлучения полученного тепла с относительно холодных боковых поверхностей, что в совокупности с высокой теплопроводностью позволяет материалу играљ роль своеобразной пассивной тепловой трубы. Проанализированы особенности окисления материалов на основе  $ZrB_2$  и HfB<sub>2</sub>, допированных SiC; совместное присутствие этих компонентов в UHTC позволяет, благодаря продуктам окисления –  $Zr(Hf)O_2$ ,  $B_2O_3$ , SiO<sub>2</sub>, формировать сложные многослойные структуры, где внешняя область (при сравнительно низких температурах <1650-1800°C) состоит из каркаса  $ZrO_2(HfO_2)$ , в каналах и на поверхностикоторого образуется вязкое боросиликатное стекло, являющееся диффузионным барьером длякислорода, в более глубоких областях может располагаться область  $Zr(Hf)B_2$ , обедненная SiC за счет его активного окисления. При более высоких температурах на поверхностиможетпроступать пористый оксид циркония или гафния, а защитный слой боросиликатного стекла локализован в более глубоких слоях материала.

Установлено, что для повышения трещиностойкости и стойкости к термическому удару в состав керамических материалов желательно включать упрочняющие компоненты – углеродные, карбидокремниевые, оксидные волокна, наноформы углерода – графитовые нанопластинки, нанотрубки, графеновые листы.

По данным литературных источников, свойства исходных порошков значительно влияет на характеристики изготовленных на их основе UHTC, поэтому выполнен обзор литературы по методам получения композиционных порошков состава MB<sub>2</sub>/SiC и MB<sub>2</sub>/SiC-(MC), где M – Zr, Hf. Показано, что наиболее перспективнымиметодами является золь-гель синтез и химическое модифицирование поверхности частиц ZrB<sub>2</sub>(HfB<sub>2</sub>) карбидом кремния.

В результате обобщения данной информации сформулировано представление о перспективности внесения добавок, оптимизирующих процесс спекания, улучшающих механические свойства и окислительную стойкость керамики, причем показано, что наилучшие характеристики получены при использовании высокодисперсных компонентов.

В некоторых исследованиях отмечено значительное улучшение механических свойств при наличии в составе керамических материалов состава ZrB<sub>2</sub>(HfB<sub>2</sub>)/SiC сверхтугоплавких карбидов (TaC, ZrC, HfC). Помимо этого, присутствие оксикарбидов тантала, циркония и гафния, вероятно, позволяет им играть роль антиоксилительного барьера.

148

Рассмотрены предлагаемые различными научными группами способы увеличения окислительной стойкости UHTC за счет введения дополнительных компонентов (TaSi<sub>2</sub>, CrB<sub>2</sub> и др.), увеличивающих благодаря явлению ликвации вязкость боросиликатных стекол, а значит и уменьшающих скорость диффузии кислорода через них.

Перспективным признано введение в состав UHTC соединений редкоземельных элементов (например,  $Y_3Al_5O_{12}$ , LaB<sub>6</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), которые должны стабилизировать образующийся Zr(Hf)O<sub>2</sub>, т.е. максимально нивелировать влияние полиморфных превращений при многократной термической нагрузке, уменьшить отслоение в набегающих потоках газа.

Таким образом, при общем консенсусе о перспективности материалов на основе систем HfB<sub>2</sub>/SiC и ZrB<sub>2</sub>/SiC остро стоят вопросы разработки методов получения таких материалов, анализа механизма окисления и формирования антиокислительной защиты при различных режимах воздействия, поиска оптимального состава, который даст возможность достичь наилучшие механические свойства композитов и максимально улучшить их поведение в потоках диссоциированного воздуха. Для решения этого вопроса необходимо разбить проблему на несколько подзадач:

 Разработка методов получения нанокристаллических карбидов, включая карбид кремния, как компонентов UHTC и систематическое изучение зависимости свойств итогового материала от их количества, дисперсности и химической природы.
Изучение влияния пористости получаемых материалов на их механические свойстваи поведение в потоке диссоциированного воздуха.

2) Разработка составов антиокислительных добавок в материалы на основе систем HfB<sub>2</sub>/SiC и ZrB<sub>2</sub>/SiC, позволяющих снизить активность первичного окисленияи уменьшить толщину окисленного слоя за счет имеющегося в составе стекловидного компонента. Данная область исследований должна быть неразрывно связана с развитием экспериментальных методов получения высокодисперсных порошков или золей стекловидных антиокислительных компонентов, выявлением их наиболее перспективных составов, а также определением оптимально необходимого количества таких составляющих керамических ультравысокотемпературных композитов. 3) Изучение влияния добавок, которые, как предполагается, могут стабилизировать образующиеся при окислении оксиды циркония или гафния в тетрагональной или кубической сингонии. Это включает осмысленный выбор химической природытаких веществ, разработку методов их получения в высокодисперсном состоянии (чтобы максимально облегчить процесс изготовления керамики) и подбор оптимальных количеств таких соединений в составе UHTC.

Таким образом, для развития данной области предлагается использование оригинальных подходов к синтезу высокодисперсных тугоплавких соединений (карбидов и оксидов) – важнейших составляющих компонентной базы для UHTC, ицеленаправленный выбор составов и методов изготовления керамических материалов.

## 2. Использованные реактивы и оборудование

#### 2.1. Использованные реактивы

Для изготовления ультравысокотемпературных керамических материалов состава HfB<sub>2</sub>/SiC (глава 3) использовались коммерчески доступные порошки диборида гафния (ч, размер частиц 2-3 мкм, агрегатов ~20-60 мкм) и карбидакремния (ч, средний размер частиц 100 мкм).

Для изготовления пористой SiC-керамики с применением полимерной технологии (глава 4) использовались: в качестве кремнийсодержащего компонента – диатомитовый порошок марки «Биокремнезем» (производство Diamix, Инзенское месторождение, Ульяновск, Россия), содержание SiO<sub>2</sub> – 89.2, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5.75, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2.26, K<sub>2</sub>O – 1.23, MgO – 0.76, TiO<sub>2</sub> – 0.36, CaO – 0.33, Na<sub>2</sub>O – 0.06 масс. %; полимерный источник углерода – связующее фенольное порошкообразное марки СФП-012К (производство ОАО «Карболит»); в качестве смазочного материала, необходимого для формования изделий, стеарат цинка (содержание основного вещества > 98 %).

Для синтеза нанокристаллического SiC (главы 4, 7) через стадию золь-гель получения высокодисперсного стартового состава SiO<sub>2</sub>-C использовались следующие реактивы: тетраэтоксисилан Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> ос.ч. 14-5; лак бакелитовый маркиЛБС-1 (производство OAO «Карболит»); муравьиная кислота CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ч.д.а.; ацетон CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> ч.д.а.

Для синтеза алкоксида тантала как прекурсора для золь-гель получения наюкристаллического TaC и сложных карбидов (глава 5) использовались хлорид тантала(V) (х.ч., 0,2% Nb); гидрат аммиака (25%-водный раствор); н-пентанол (ч.д.а). Для синтеза прекурсоров карбидов циркония, гафния и сложных карбидов (глава 5) применялись тетракис(2,4-пентандионато)цирконий(IV) (>99 %); тетракис(2,4-пентандионато)гафний(IV) (>99 %) и изо-пентанол (ч.д.а.). Для последующего получения тугоплавких карбидов – лак бакелитовый марки ЛБС-1 (производство ОАО «Карболит»), этанол (ректификат).

Для синтеза иттрий-алюминиевого граната Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> гликоль-цитратным методом (глава 6) использовались нитрат алюминия Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (ч); нитрат иттрия  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O(x \cdot q);$  азотная кислота (ос. ч.); 25% - ный водный раствор  $NH_3 \cdot H_2O(oc. \cdot q.);$  моногидрат лимонной кислоты  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O(\cdot q);$  этиленгликоль  $C_2H_6O_2(\cdot q).$ 

Для синтеза гафнатов неодима и гадолиния  $Nd_2Hf_2O_7$  и  $Gd_2Hf_2O_7$  гликоль-циратным методом (глава 6) дополнительно использовались октагидрат оксида-дихлорида гафния HfOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (ос.ч.); оксид неодима  $Nd_2O_3$  (ч); гексагидрат нитрата гадолиния  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (ч).

Для синтеза сложного оксида состава 15 мол.  $Y_2O_3 - 60$  мол.  $ZrO_2 - 25$  мол. НfO<sub>2</sub> гликоль-цитратным методом (глава 6) использовались октагидрат оксида-дихлорида гафния HfOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (ос.ч.); гидрат оксида-нитрата циркония (ч); нитрат иттрия (ч); моногидрат лимонной кислоты (ч); этиленгликоль (ч); азотная кислота (ч); 25%ный водный раствор NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (ч).

Для синтеза сложных оксидов золь-гель методом прекурсоров класса алкоксоацетилацетонатов металлов (глава 6) применялись тетракис(2,4-пентандионато)цирконий(IV) (>99 %); тетракис(2,4-пентандионато)гафний(IV) (>99 %); трис(2,4-пентандионато)алюминий(III) (>99 %); гидрат трис(2,4-пентандионато)иттрий(III) (>99 %); тетра(н-бутоксид) титана (>99 %) и изо-пентанол (ч.д.а.).

### 2.2. Использованное оборудование

Для аттестации полученных материалов, изучения их поведения под воздействием потока диссоциированного воздуха (глава 3) использовалось следующее оборудование:

Изготовление образцов выполнялось на установке искрового плазменного спекания «Spark Plasma Sintering System: SPS-515S» (производство Dr.Sinter-LABTM, Япония).

Элементный анализ выполнялся с использованием лазерного масс-спектрометра ЭМАЛ-2.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (излучение CuKα, разрешение 0,02°).

Для части образцов рентгенофазовый анализ проводился на приборе D/MAX-2500V/PC (RigakuCorporation, Япония), шаг съемки – 0.01°. ИК-спектры пропускания проб образцов записывались на ИК-спектрометре «ИнфраЛЮМ ФТ-08» в виде суспензии в вазелиновом масле в стеклах КВг.

Параметры шероховатости измерялись с применением портативного измериеля шероховатости TR200 (TimeGroupInc.) с применением базовой длины 1,25 мм.

Термическое поведение продуктов на воздухе исследовалось с использованием совмещенного ТГА/ДСК/ДТА анализатора SDT Q-600.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) выполнена на трехлучевой рабочей станции NVision 40, CarlZeiss; элементный состав микрообластей определялся с помощью приставки для энергодисперсионного анализа EDX OxfordInstrumets.

Для части образцов сканирующая электронная микроскопия выполнена на приборе JEOL JSM-6610; элементный состав микрообластей определялся с помощью приставки для энергодисперсионного анализа EDX OxfordInstrumets.

Компьютерная микротомография выполнена на настольном рентгеновском микротомографе SkyScan 1172 с компьютерным кластером. Трёхмерные модели образца, отражающие его внутреннее строение, построены с использованием специализированного программного обеспечения, позволяющего получать различные срезы виртуальной модели образца и выполнять их математическую обработку.

Эксперименты по воздействию дозвуковой струи диссоциированного воздухана поверхность образца выполнены на 100-киловаттном высокочастотном индукционном плазмотроне ВГУ-4 [397] в ИПМех РАН при мощности анодного питания плазмотрона (N) от 45 до 72 кВт при давлении от 100 до 200 гПа.

Измерение температуры поверхности образца производилось с помощью пирометра Mikron M–770S в режиме пирометра спектрального отношения (температурный интервал 1000–3000°C, диаметр области измерения ~5 мм).

Для регистрации распределения температуры по лицевой поверхности образца использовался термовизор "Тандем VS-415U": измерения проводились при установленном значении спектрального коэффициента излучения є на длине волны 0,9 мкм равном 0,6. Это значение было подобрано в сравнительных экспериментах поодновременному определению температуры поверхности аналогичных образцов с применением термовизора "Тандем VS-415U" и пирометра спектрального отношения Mikron М–770S таким образом, чтобы обеспечивалось равенство показаний обоих приборов.

Для регистрации спектров излучения пограничного слоя использовалсямалогабаритный дифракционный спектрометр высокого разрешения HR-4000 ("OceanOptics", USA) с линейным CCD детектором (3648 пикселов) с волоконно-оптическим вводом излучения. Методики определения insitu химической природы уносящихся с поверхности компонентов, а также изменения скорости их уноса во времени представлены в [398-400]. Приёмник излучения имеет диапазон спектральной чувствительности 0.2÷1.05 мкм, но в данном эксперименте прибором регистрировался спектральный диапазон 200÷650 нм. Оптическая ось расположена параллельно лицевой поверхности образца на расстоянии 2 мм от неё при толщине пограничного слоя ~10 мм.

Для получения по полимерной технологии и исследования пористой SiC (глава4) дополнительно применялось следующее оборудование:

РФА проводился на приборе ДРОН-2, камера Huber, детектор ImagingPlate, германиевый монохроматор, CuK<sub>α1</sub>-излучение, шаг съемки – 0.005°.

Разрушающее напряжение при сжатии определяли с применением прибора "ЗИМ-УМ-5А" (скорость подъема плит 5 мм/мин) – для образцов полимерного композиционного материала; и прибора Plast-Bend-Tester в режиме до 50 кг со скоростью 2 мм/мин - для пористых карбидокремниевых образцов.

Значения удельной площади поверхности образцов определялись с применением анализатора Sorbtometer-M (по методу БЭТ,  $N_2$ , 77К). Детальное исследование распределения пор по размеру в интервале 5-250 нм проведено с использованием анализатора газового адсорбционного ASAP 2020 (Micrometrix) в Научном центре новых каталилических технологий (Scientific Centerfor New Catalytic Technologies, SCNCT) МИГХТ. Распределение пор по размеру в интервале диаметров от 10 нм до 10 мкм получено методом ртутной порометрии на приборе AutoPoreIV 9500 instrument (Micrometrics).

Гидродинамический диаметр и ζ-потенциал суспензий карбида кремния оценивали на анализаторе размеров частиц, дзета-потенциала и молекулярной массы Brookhaven 90 Plus (угол измерения 90°, температура 25°С, 10 ранов по 30 сек каждый, дисперсионная среда – вода MilliQ, разведение исходного образца – в 125 раз). Анализ проводили в унимодальном и мультимодальном режиме MSD - MultimodalSizeDistribution. ζ-Потенциал определяли с помощью приложения ZETAPALS в указанных условиях. Для приготовления суспензий SiC использовался ультразвуковой генераюрИ10-0.63 с магнитострикционным преобразователем (титан) и рабочей частотой 22±10% кГц.

Просвечивающая электронная микроскопия выполнялась на приборе JEM-1001 (JEOL).

Для получения нанокристаллического порошка SiC через золь-гель технику (глава 4) сверх уже описанного использовалось следующее оборудование:

Элементный анализ выполнялся с использованием лазерного масс-спектрометра ЭМАЛ-2.

Микроструктура плёнок изучалась дополнительно с помощью сканирующего зондового микроскопа SolverPro-M (НТ-МДТ).

Измерение динамической вязкости растворов проводилось с применением ротационной вискозиметрии на приборе FungilabSmart L, шпиндель L2, при скорости сдвига 100 об/мин, температура – 60±5°С.

Изучение структуры пор в интервале 1-200 нм и определение удельной площади поверхности проводилось по методу низкотемпературной сорбции азота (77 К) на измерителе удельной поверхности ASAP 2020 V3.04H (Micromeritics, USA).

Изготовление образцов пористой SiC-керамики (глава 4) и ультравыс окотемпературных керамических образцов HfB<sub>2</sub>/SiC (глава 7) выполнялось на установке искрового плазменного спекания «Spark Plasma Sintering System: SPS-515S» и на прессегорячего прессования Thermal Technology Inc. модель HP20-3560-20.

Морфология синтезированных частиц нанодисперсных сверхтугоплавких карбидов (глава 5) исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии с микродифракцией с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-100 СХІІ (JEOL, Япония). Для изучения микроструктуры оксидных порошков, полученных гликоль-цитратным методом (глава 6) использовались помимо вышеописанного оборудования сканирующие электронные микроскопы Quanta 600 FEG и JSM5910LV (JEOL Serving Advance Technology) с энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором с приставкой Crystal (производство Oxford Instrument Analytical).

Исследование особенностей парообразования выполнено в Санкт-Петербургском государственном университете научной группой под руководством чл.-корр. РАН В.А. Столяровой методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии [401] на масс-спектрометре MC-1301 при энергии ионизирующих электронов 30 эВ и 25 эВ (для составов Nd<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и Gd<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).

Испарение образцов системы  $Al_2O_3 - Y_2O_3$  проводилось из сдвоенной однотемпературной вольфрамовой камеры, нагреваемой электронной бомбардировкой. Температура измерялась оптическим пирометром ЭОП-66 с точностью  $\pm 10^{\circ}$  в диапазоне температур 2200-2800 К. В измеренную величину температуры вводилась поправка на поглощение стеклом окна вакуумной системы масс-спектрометра.

Изучение парообразования и термодинамических свойств  $Nd_2Hf_2O_7$  и  $Gd_2Hf_2O_7$ проведено также с применением сдвоенной однотемпературной эффузионной камеры, изготовленной из вольфрама. Нагрев камеры с образцами и измерение температуре\ы в интервале 2100-2750 К осуществлялось аналогично эксперименту с системой AbO<sub>3</sub>– Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Парциальные давления молекулярных форм пара над Ln<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*p<sub>i</sub>*) определялись методом сравнения ионных токов по уравнению:

$$p_1 = \frac{p_2 I_1 T_1 \sigma_2 \gamma_2 a_2}{I_2 T_2 \sigma_1 \gamma_1 a_1}$$

где  $\sigma_i$  – полное сечение ионизации молекул,  $I_i$  – величина ионного тока,  $a_i$  – природная распространенность изотопа, по которому производились измерения,  $\gamma$  – коэффициент конверсии вторично-электронного умножителя масс-спектрометра. Индексы 1 и 2 относятся к исследуемому образцу и стандарту. В качестве внутреннего стандарта давления использовали золото [402].

Испарение образцов системы Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub> в диапазоне температур 2200-2950 К проводилось также из сдвоенной однотемпературной вольфрамовой камеры, нагреваемой электронной бомбардировкой. При этом исследуемый образецпомещают в одном отсеке, а эталонное вещество – в другой отсек. Испаритель имеетспециальный механизм перемещения этой двойной эффузионной ячейки – интенсивность ионных токов компонентов для каждой ячейки сдвоенной камеры измерялись поочередной в ходе одного и того же эксперимента. Масса навесок, загружаемых в эффузионную ячейку, составляет 2-4 мг. В измеренную величину температуры вводилась поправка на поглощение стеклом окна вакуумной системы масс-спектрометра. Аппаратура предварительно калибровалась по давлению пара CaF<sub>2</sub> [403], выбранного в качестве стандарта. Парциальные давления молекулярных форм пара определялись методом сравнения ионных токов, в качестве внутреннего стандарта давления использовали золото [402]; при этом внутренний стандарт помещался во все ячейки эффузионной камеры.

Электронные (УФ-) спектры растворов координационных соединений до и после замещения C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>-лигандов (глава 6) записывались после разбавления с помощью UV-Vis спектрофотометра СФ-56.

Измерения МУРН по изучению мезоструктуры синтезированных оксидных порошков Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (глава 6) проведены на установке малоуглового рассеяния нейтронов "Yellow submarine" (реактор BNC, Будапешт, Венгрия), работающей в геометрии, близкой к точечной. Измерения проводилось на двух длинах волн нейтронов  $\lambda = 0.46 \, \text{u} \, 1.2$ нм,  $\Delta \lambda / \lambda = 18\%$ . Использование двух дистанций образец-детектор SD = 1.57 и 5.5 м позволяло измерять интенсивность рассеяния нейтронов в диапазоне переданных импульсов 7·10<sup>-2</sup> < q < 3.1 нм<sup>-1</sup>. Рассеянные нейтроны регистрировались двумерным позиционно-чувствительным BF<sub>3</sub> детектором. Образцы порошков помещались в кварцевую кювету толщиной 1 мм. Исходные спектры для каждого интервала по q корректировались с применением стандартной процедуры [404] с учетом рассеяния арматуройустановки, а также фона зала. Полученные двумерные изотропные спектры были азимутально усреднены с учетом эффективности детектора [404] и насыпной плотности  $\rho_{\rm H}$ для каждого из образцов. Измерения проводили при комнатной температуре. Для предварительной обработки данных использовали программу BerSANS [405].

Анализируемая в эксперименте интенсивность малоуглового рассеяния нейронов  $I_s(q)$  определялась в соответствии с уравнением:

$$I_{s}(q) = M \cdot \left(\frac{I_{0}(\lambda)}{M}\right) \cdot T_{s} \cdot \Delta \Omega \cdot \varepsilon(\lambda) \frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} \cdot L_{s}$$

где M – счет монитора,  $I_0(\lambda)$  – интенсивность нейтронного пучка на образце,  $\Delta\Omega$ – телесный угол, под которым виден детектор из позиции образца,  $\varepsilon(\lambda)$  – эффективность детектора,  $d\Sigma(q)/d\Omega$  – дифференциальное макроскопическое сечение рассеяния 1 см<sup>3</sup>,  $T_{\rm S}$  – ослабление пучка прошедших через образец нейтронов, т.е коэффициент трансмиссии:

$$T_S = I(0)/I_0(0) = e^{(-\Sigma L_S)},$$

где  $\Sigma = \sigma_s + \sigma_a$  — интегральное сечение рассеяния, включающее в себя ядерное рассеяние  $\sigma_s$  и поглощение  $\sigma_a$ .

Для получения дифференциального сечения малоуглового рассеяния  $d\chi(q)/d\Omega$  в абсолютных единицах использовалась нормировка на сечение некогерентного рассеяния 1 мм воды H<sub>2</sub>O [404]:

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \frac{K}{D_S T_S} \cdot \frac{I_S(q)}{I_W(q)},$$

где  $I_W(q)$  - интенсивность малоуглового рассеяния нейтронов 1 мм воды H<sub>2</sub>O, аK – параметр, зависящий от как от длинны волны нейтронов, так и от коэффициента трансмиссии 1 мм воды H<sub>2</sub>O.

Функция разрешения установки аппроксимировалась функцией Гауссаи рассчитывалась отдельно для каждого расстояния SD с использованием стандартной процедуры [406].

Адгезия полученных плёнок сложных оксидов (глава 6) измеряласьмеюдом поперечных насечек с применением адгезиметра Elcometer 107. 3. Изготовление с применением классического SPS-метода пористых ультравысокотемпературных материалов состава HfB<sub>2</sub>/SiC (10÷45 об. % SiC) и изучение их поведения под воздействием потока диссоциированного воздуха

#### 3.1. Введение

Как показано в обзоре литературы, применение ультравыс окотемпературных материалов на основе диборидов циркония и гафния является перспективным для наиболее термонагруженных участков кромок крыльев и носовых частей летательных аппаратов. Поэтому развитие методов их изготовления представляется важной и актуальной задачей; наиболее распространенными являются горячее прессование и искровоеплазменное спекание при температурах 1900-2200°С, которые позволяют получить 98-100 % плотности относительно расчетных значений, что, как предполагают коллеги, позволит улучшить механические свойства и окислительную стойкость за счетзаруднения процесса диффузии кислорода. Однако повышенная пористость материалов может увеличить стойкость керамических материалов к термическому удару, поэтому интересным является развитие методов изготовления относительно пористых материалов HfB<sub>2</sub>/SiC и выявление их устойчивости к окислению при длительном воздействии потока диссоциированного воздуха при температуре выше 2000°С (до 2700°С). Помимо этого, в экспериметальной проверке нуждается утверждение, что UHTC, содержащие >30 об. % SiC, не способны выдерживать нагрева высокоэнтальпийными потоками воздуха при резких перепадах температур – охлаждение, нагрев, существование перегретых участков.

# 3.2. Изготовление методом искрового плазменного спекания и исследование керамических композиционных материалов HfB<sub>2</sub>/SiC

Искровое плазменное спекание выполнено в Институте химии Дальневосточного отделения РАН и Дальневосточном федеральном университете в сотрудничестве с чл.-корр. РАН В.А. Авраменко, к.х.н. Е.К. Папыновым и О.О. Шичалиным. Для изготовления образцов на установке искрового плазменного спекания предварительно измельченные смеси порошков HfB<sub>2</sub> и SiC в заданном соотношении помещались в графитовую прессформу, уплотнялись, вакуумировались (остаточное давление 6Па) идалее спекались при температуре менее 1500°C под давлением и при воздействии электрических импульсов с выдержкой при максимальной температуре в течение 20 мин. В результате получены цилиндрические образцы UHTC (диаметр – 15 мм, высота ~ 4-6 мм, масса ~ 3-6 г).

Измерение шероховатости поверхности показало, что для большинства образцов среднее арифметическое отклонение профиля R<sub>a</sub> на базовой длине составило от 0,5 до 2 мкм (в литературных источниках параметр R<sub>a</sub> лимитируется значениями 1-2 мкм), что свидетельствует о возможности их применения для экспериментов без дополнительной обработки поверхности.



Рисунок 78–Зависимость расчетной пористости полученных материалов HfB<sub>2</sub>/xSiC от содержания карбида кремния

В табл. 16 приведены обозначения образцов, их состав, плотность и расчетная пористость. Погрешность определения плотности не превышала  $\pm 0.3$  г/см<sup>3</sup>, расчетной пористости -  $\pm 1 \div 2$  %. Как видно на рис. 78 и из данных табл. 15, хоть и наблюдается большой разброс данных, в целом, имеется тенденция к снижению расчетной пористости при увеличении содержания карбида кремния. Для образца 15V-3 необходимо отметить экстремально высокую пористость – 49 %.

Внешний вид образцов аналогичен,

они представляют собой цилиндры серого цвета, однако на поверхности можно отметить присутствие небольших (диаметром ~ 20-60 мкм) неоднородностей. По данным СЭМ установлено, что на поверхности, которая для всех образцов состоит преимущественно из хорошо очерченных частиц размером 2-6 мкм, имеются вкрапления, сформированные из более мелких частиц, фазовый состав которых отличается. Помереувеличения содержания SiC в керамических образцах увеличивается количество этих включений, вероятно, состоящих в основном из карбида кремния. Показано, что образцы являются достаточно пористыми.

Обозначение	Содержание SiC, об. %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Пористость*, %
10V-1	10	6,10	37
10V-2	10	6,10	37
10V-3	10	6,40	35
15V-1	15	5,90	37
15V-2	15	5,80	39
15V-3	15	4,80	49
20V-1	20	6,00	34
20V-2	20	6,20	32
20V-3	20	6,30	30
25V-3	25	5,90	32
25V-4	25	6,30	27
35V-2	35	5,80	27
35V-3	35	5,40	32
45V-3	45	5,77	20
45V-1.14	45	5,60	23

Таблица 16 – Некоторые свойства полученных методом SPS керамических образцов состава HfB<sub>2</sub>/SiC

\*Определено по сравнению с расчетными значениями плотности, полученными по аддитивному методу (плотность HfB2 принята равной 10,5 г/см<sup>3</sup> [407], SiC – 3,2 г/см<sup>3</sup> [408]).

На ИК-спектрах пропускания всех полученных образцов, как и для исходного порошка SiC, помимо полос поглощения v(Si-C) при 800-850 см<sup>-1</sup> присутствуетиширокая малоинтенсивная полоса поглощения с максимумом при 1070-1080 см<sup>-1</sup>, связанная с валентными колебаниями v(Si-O) оксида кремния на поверхности частиц SiC.

На рентгенограммах образцов наблюдаются интенсивные рефлексы фазы диборида гафния, а также малоинтенсивные и уширенные рефлексы карбида кремния (рис. 79), интенсивность которых растет с увеличением содержания SiC.

Исследование термического поведения в токе воздуха в интервале температур

20-1200°С показало, в результате изготовления керамики наблюдается значительное повышение окислительной стойкости по сравнению с исходным порошком в результате формирования при окислении защитного стекловидного слоя.



Рисунок 79 – Рентгенограмма полученного при SPSкомпактировании порошков HfB2 и SiC образца состава HfB2/SiC (45 об. % SiC) до плазмохимического воздействия

Порошок, полученный при помоле изготовленого материала, имеет близкие значения прироста массы по сравнениюс индивидуальным HfB<sub>2</sub>, однако несколько отличается тенденция – для ис-

ходного порошка HfB<sub>2</sub> на кривой TГА не наблюдается насыщения при температуре 1200°С, в то время как для порошка HfB<sub>2</sub>/SiC уже при температуре около 1000°С происходит резкое уменьшение скорости окисления. Некоторое понижение температуры начала окисления для керамического материала и полученного из него порошка может объясняться появлением более мелких частиц HfB<sub>2</sub> в результате помола перед прессованием образца.

# 3.3. Исследование поведения композиционных керамических материалов состава HfB<sub>2</sub>/SiC в условиях нагрева потоком диссоциированного воздуха

Испытания проводились Институте проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН д.ф.-м.н. А.Ф. Колесниковым, к.ф.-м.н. А.Н. Гордеевым, расчеты энтальпии потока осуществлялись к.ф.-м.н. С.А. Васильевским.

Для исследования поведения полученных керамических композиционных материалов состава HfB<sub>2</sub>/SiC в условиях нагрева под воздействием дозвукового потока диссоциированного воздуха с помощью индуционного плазмотрона BГУ-4 образцы помещали в медную водоохлаждаемую модель, форма которой идентична так называемой евромодели (ESA standard model - цилиндр с плоским торцом диаметром 50 мм и радиусом скругления кромки 11.5 мм). Образцы устанавливались в критической точке водоохлаждаемой медной модели с помощью жгутиков из ваты на основе нитевидных кристаллов SiC, что позволяло избежать касания образца и модели. Для уменьшения отвода тепла в модель образцы устанавливались с выступом относительно лицевой поверхности на 1,5 мм. Использовалось дозвуковое сопло с диаметром выходного сечения 30 мм, расстояние от которого до образца также составляло 30 мм, начальное давление в барокамере плазмотрона устанавливалось на уровне 100 гПа. После установки образца керамического материала состава HfB<sub>2</sub>/SiC в державку осуществлялся ввод в струю диссоциированного воздуха при мощности анодного питания плазмотрона 45 кВт.

Энтальпия  $h_{\rm e}$  на оси струи на внешней границе пограничного слоя перед моделью определялась из условия равенства измеренного теплового потока q<sub>wCopper</sub> и теплового потока qwcalc, полученного из расчета неравновесного пограничного слоя по программе Gamma для  $\gamma_w=1$ . Здесь  $q_{wCopper}$  - тепловой поток к медному водоохлаждаемому калориметру, измеренный в дозвуковой струе плазмотрона, q<sub>wcalc</sub> - результат расчета теплового потока к холодной (T<sub>w</sub> = 300 K) идеально каталитической поверхности (у<sub>wCopper</sub> = 1) для условий эксперимента. При этом использованы два предположения [409]: 1) поверхность меди при T<sub>w</sub> =300 К является высококаталитической, 2) течение на внешней границе пограничного слоя близко к равновесному. Программа Gamma, используемая в расчетах, численно моделирует течение и теплообмен в химически неравновесном пограничном слое на оси дозвуковой струи высокоэнтальпийного воздуха перед критической точкой модели на основе решения краевой задачи для системы обыкновенных дифференциальных уравнений с учетом конечной толщины пограничного слоя и вклада теплоты рекомбинации атомов на стенке с заданным эффективным коэффициентом каталитичности  $\gamma_w$ [410].

Типичные картины изменения параметров воздействия и соответствующие изменения средней температуры поверхности образцов в критической точке (измеренной с применением пирометра спектрального отношения) представлены на рис. 80, информация по всем экспериментам суммирована в таблице 16 и Приложении А. Расчетные значения энтальпий потока варьировались от 28.2 до 35.3 МДж/кг.

Практически для всех образцов на первых секундах после ввода в струю наблюдается резкий рост температуры, вероятно, связанный с процессами окисления HfB<sub>2</sub> и SiC, по истечению 1-2 мин температура снижается, что, мы связываем с формированием защитного антиокислительного и слабокаталитического слоя боросиликатного стекла. Это находит подтверждение в спектрах излучения газовой фазы пограничного слоя над поверхностью образцов. Затем при некотором сочетании мощности анодного питания и давления в барокамера плазмотрона происходит более или менее быстрый рост средней температуры поверхности до ~2500-2700°C. Далее будет подробно описано поведение каждого из образцов.



Рисунок 80 – Изменение мощности анодного питания и давления в барокамере плазмотрона, а также соответствующее увеличение температуры поверхности образцов 10V-2 (а) и 45V-1.14 (б), усредненной по центральной области диаметром ~5 мм (пирометр Mikron M–770S)

*Образец 10V-1.* Режим воздействия на образец потока диссоциированного воздуха существенно отличался от таковых для остальных образцов: на первом этапе на уже разогретый до температуры ~1500°С образец, установленный вровень с поверхностью державки, из-за сбоя в системе охлаждения державки начала поступать холодная вода, после чего нагрев был остановлен. В результате произошло образование трещины на поверхности образца, который, тем не менее, был направлен на второй этап плазмохимического воздействия.

В результате ступенчатого повышения мощности анодного питания плазмотрона при фиксированном значении давления в камере (100 гПа) происходит незначительный рост средней температуры поверхности – на 50-100°, как и последующее повышение давления до 160 гПа (Приложение А.1).

Таблица 16 – Результаты исследования поведения образцов под воздействием дозвуковой струи диссоциированного воздуха высокочастотного индукционного плазмотрона ВГУ-4

Номер об-	Давление в барокамере	Мощность анодного	Максимальная	Общее время эксп-	Время выдержки при	Изменение	
разца	плазмотрона, гПа	питания плазмотрона,	темп-ра на поверх-	та, мин	темп-ре >2000°С*, мин	массы, %	
		кВт	ности*, °С				
	HfB <sub>2</sub> /SiC (10 об.% SiC)						
10V-1 <sup>§</sup>	$110 {\rightarrow} 120 {\rightarrow} 130 {\rightarrow} 140 {\rightarrow}$	45→53→64	2670	37	19	+1,0	
	$\rightarrow 150 \rightarrow 160 \rightarrow 170 \rightarrow 200$						
10V-2	$110 \rightarrow 120 \rightarrow 130 \rightarrow 140 \rightarrow$	45→53→64	2720	40	32	+0,15	
	$\rightarrow$ 150 $\rightarrow$ 160** $\rightarrow$ 150						
10V-3 <sup>§§§</sup>	$100 \rightarrow 110 \rightarrow 135^{**} \rightarrow$	45→53→64	2670	40	32	-0,5	
	$120 {\rightarrow} 130 {\rightarrow} 140 {\rightarrow} 150 {\rightarrow}$						
	→185**→160						
HfB <sub>2</sub> /SiC (15 of.% SiC)							
15V-1	$110 \rightarrow 120 \rightarrow 130 \rightarrow 140$	45→53→64	2740	42	34	-2,0	
15V-2	110→170	64→72→64	2740	40	38	-0,10	
15V-3 <sup>§§§</sup>	$100 \rightarrow 110 \rightarrow 120 \rightarrow$	45→53→64	2630	40	32	-1,9	
	$\rightarrow 140^{**} \rightarrow 130 \rightarrow 140 \rightarrow$						
	$\rightarrow 150 \rightarrow 160$						

165

			166			
HfB <sub>2</sub> /SiC (20 of.% SiC)						
20V-1	$110 \rightarrow 120 \rightarrow 150^{**} \rightarrow 130$	45→53→64	2600	35	33	-3,4
20V-2	$110 \rightarrow 120 \rightarrow 130 \rightarrow$	45→53→64	2540, 2600**	40	36	-3,60
	→170**→130					
20V-3 <sup>§§§</sup>	$100 \rightarrow 110 \rightarrow 120 \rightarrow 130 \rightarrow$	45→53→64	2630	40	27	-0,3
	$\rightarrow 150^{**} \rightarrow 140 \rightarrow 150 \rightarrow$					
	$\rightarrow 180^{**} \rightarrow 160$					
		HfB <sub>2</sub>	/SiC (25 of.% SiC)			
25V-3	100→300	45→53→64→72	2000→2600	10	0,5	-1,2
25V-4 <sup>88</sup>	100→150**→100	45→53→64	2050 <sup>§§</sup>	20	9	+0,4
		Hfl	B <sub>2</sub> /SiC (35 of.% SiC)			
35V-2	$100 \rightarrow 110 \rightarrow 120 \rightarrow 135 \rightarrow$	45→53→64	2000→2410	30	11	+0,1
	$\rightarrow$ 140 $\rightarrow$ 150 $\rightarrow$ 160					
35V-3	$100 \rightarrow 110 \rightarrow 120 \rightarrow 130 \rightarrow$	45→53→64	2640	30	11	+2,4
	$\rightarrow$ 140 $\rightarrow$ 150 $\rightarrow$ 160 $\rightarrow$					
	→130→100					
		Hfl	B <sub>2</sub> /SiC (45 of.% SiC)			
45V-3	$100 \rightarrow 110 \rightarrow 120 \rightarrow 130 \rightarrow$	45→53→64	2530	30	19	+1,1
	$\rightarrow 140 \rightarrow 150 \rightarrow 160$					
45V-1.14 <sup>\$\$\$</sup>	$100 \rightarrow 110 \rightarrow 125^{**} \rightarrow 120 \rightarrow$	45→53→64→72	2730	40	30	+1,5

167						
	$\rightarrow$ 130 $\rightarrow$ 140 $\rightarrow$ 165** $\rightarrow$					
	$\rightarrow 160 \rightarrow 150^{**} \rightarrow 180^{**} \rightarrow$					
	<b>→</b> 160					

\*Температура дана в соответствии с показаниями пирометра Mikron M-770S

\*\*Кратковременно

<sup>§</sup>Образец 10V-1 помещен в державку заподлицо, на первом этапе эксперимента при температуре ~ 1500 °C подвергся экстремальному охлаждению потоком воды, в результате в центре образца появилась трещина, однако в ходе второго запуска плазмотрона без разбора системы успешно выстоял в течение >36 мин без образования дополнительных трещин.

<sup>§§</sup>Для образца 25V-4 характерна неоднородность по составу: по данным термовизора на поверхности имелась область, которая нагрелась до температуры 2300÷2500 °C, в то время как остальная часть поверхности имела температуру ~ 1600÷1800 °C.

<sup>\$\$\$</sup>Процесс воздействия контролировался дополнительно с применением эмиссионной спектроскопии пограничного слоя над образцом.

По данным термовизора (рис. 81а), на первых стадиях поверхность была нагрета сравнительно равномерно. Далее, в конце 18 мин при давлении 200 гПа наблюдается образование на границе образца локальной перегретой зоны с температурой 1900-1950°С (рис. 81б), которая постепенно нагревается до температуры ~2700°С и увеличивается по размеру, что и приводит к постепенному увеличению средней температуры. Следует отметить, что участок с наибольшей температурой за 37 мин не распространился на всю поверхность образца (на рис. 81в последняя секунда испытания), поэтому и кривая изменения усредненной температуры не достигает плато.



Рисунок 81 – Термоизображения поверхности образца 10V-1 в различные временные периоды испытания (а-в) и внешний вид образца после воздействия (г)

На рис. 81г показан внешний вид выдвинутого из державки образца 10V-1 после длительного воздействия потока диссоциированного воздуха; видно, что можно выделить несколько участков поверхности образца, которые выдержали либо экстремально высокую (2600-2700°C), температуру либо сравнительно невысокую

~1650-1800°С. Кроме того, отчетливо видна трещина, образовавшаяся при резком охлаждении водой на первом этапе. Прирост массы образца составил 1,0 %.

В целом, необходимо отметить, что изменение температуры в ходе эксперимента при изменении параметров происходило менее заметно, чем обычно, что может быть связано с некоторым отводом тепла в результате взаимодействия с водоохлаждаемой державкой, в которую образец был помещен вровень с поверхностью модели.

*Образец 10V-2.* Образец 10V-2, в отличие от аналогичного по составу образца 10V-1, помещался в державку с выступом 1,5 мм, поэтому изменение температуры

его поверхности в зависимости от параметров (мощности анодного питания и давления в барокамере плазмотрона) существенно отличается – рис. 82. На кривой изменения средней температуры (Приложение А.1.) имеется отсутствующий для образца 10V-1 максимум температуры, вероятно, относящийся к тепловыделению в поверхностных реакциях окисления, который к концу первой минуты воздействия нивелируется.

По мере увеличения мощности и давления происходит незначительный прирост средней температуры, которая при максимальной мощности 64 кВт и давлении 120 гПа начинает систематически расти, слабо реагируя на последующее увеличение давления. На восьмой минуте средняя температура поверхности превысила 2000°С, а на 15-й – стабилизировалась при значении 2690-2720°С; в результате образец 10V-2 подвергся воздействию потока диссоциированного воздуха при средней температуре >2000°С в течение 32 мин, из которых 25 – при температуре поверхности ~2700°С.



Рисунок 82 – Термоизображения поверхности образца 10V-2 в различные временные периоды испытания (а-в) и внешний вид образца после воздействия (г)

Регистрация термоизображений дает объяснение началу роста температуры на 8 мин: как видно на рис. 82б на краю образца возникает все расширяющаяся область с температурой >2000°С (на 9-й мин – выше 2600°С). За счет увеличения площади этой области, которая в конце 15-й мин занимает всю

поверхность образца 10V-2 – рис. 82, происходит увеличение средней температуры, фиксируемой пирометром.

Кратковременное увеличение давления в барокамере плазмотрона со 150 до 160 гПа совершенно не повлияло на температуру поверхности, что может служить косвенным доказательством того, что поверхность является сильно каталитичной.

На рис. 82г показано, что поверхность образца 10V-2 после испытания имеет

равномерный белый цвет продуктов окисления состава HfB<sub>2</sub>/SiC. Прирост массы образца после 40 мин воздействия составил 0,15 %.

*Образец 10V-3.* На кривой изменения усредненной температуры для образца 10V-3 также отмечается кратковременный взлет температуры на первых секундах, вероятно, связанный с тепловыделением при протекании реакций окисления HfB<sub>2</sub> и SiC на поверхности (Приложение A.1.). Однако к окончанию первой мин воздействия средняя температура снижается и стабилизируется при ~ 1600±15°C.

При повышении мощности анодного питания (а, соответственно, при увеличении энтальпии потока) и давления в барокамере плазмотрона происходит ступенчатый рост и средней температуры поверхности образцов, причем на 7-8 мин наблюдается резкое увеличение температуры поверхности. Следует отметить, что для данного образца время быстрого роста температуры (~7 мин 30 с) может быть занижено, и ускорение процесса разогрева поверхности могло быть спровоцировано кратковременным, но значительным забросом давления в барокамере (со 120 до 137 гПа, что должно увеличить химический нагрев поверхности за счет процессов поверхностной рекомбинации); об этом факте свидетельствует последующее более плавное изменение средней температуры во времени.

С течением времени установилась средняя температура поверхности 2650-2670°С) при максимальных давлении в барокамере 160 гПа и мощности анодного питания плазмотрона 64 кВт (энтальпия потока 33.4 МДж/кг). Кратковременное увеличение давления в барокамере до 185 гПа не привело к росту средней температуры поверхности, что свидетельствует о том, что на данном этапе воздействия поверхность является высококаталитичной.

Параллельная регистрация распределения температуры по поверхности образца в ходе воздействия показала, что повышение и средней температуры поверхности образца, измеряемой пирометром спектрального отношения, обуславливает рост площади таких участков. На рис. 83. показано изменение во времени температуры в высокотемпературных (микрообласть 1 на соответствующем термоизображении) и относительно низкотемпературных (микрообласть 2) участках поверхности.



Рисунок 83 – Обозначения микрообластей (а) на поверхности образца 10V-3, приобретающих в ходе воздействия температуру ~2550-2750℃ (микрообласть 1) и минимальную температуру (микрообласть 2), и соответствующие кривые изменения температур в указанных областях во времени (б)



Типичные тепловые изображения поверхности образца 10V-3 в различные моменты воздействия приведены на рис. 84. Линией на них обознаположение узчено кого участка поверхности образца, в пограничном слое над которым анализировался состав газовой фазы на содержание соединений бора И кремния.

Можно видеть, что непосредственно после ввода образца в струю и на начальных стадиях воздействия поверхность образца прогревается относительно равномерно.

Рисунок 84 – Термоизображения поверхности образца 10V-3 в различные моменты времени испытания; линией обозначено положение узкого участка, в пограничном слое над которым регистрировались эмиссионные спектры

Однако на середине 8-й мин на краю

образца наблюдается формирование области с температурой ~1900÷2000°С, которая фактически не изменяет размер, а температура даже несколько понижается (что, возможно, связано с кратковременным увеличением давления со 120 до 137 гПа – см. Приложение А.1). Возникновение перегретых областей сопровождается некоторым увеличением количества бора и кремния в газовой фазе (по данным эмиссионной спектрометрии, рис. 85 и 86) с последующим возвращением к концентрации, которая наблюдалась над образцом, поверхность которого нагрета до 1750-1850°С.





Далее, начиная с 10-й мин происходит значительное увеличение температуры высокотемпературной области и постепенный рост ее площади, причем в основном процесс осуществлялся в течение следующих 4-5 мин: на 15-й мин большая часть поверхности уже имела температуру 2600-2700°C. Это иллюстрируется стабилизацией усредненной температуры участка поверхности, над которой регистрировались эмиссионные спектры.

При этом по мере роста площади высокотемпературного

участка происходило сначала резкое увеличение содержания бора, затем с незначительным запозданием – кремния, а далее наблюдалось очень быстрое уменьшение содержания указанных элементов, несмотря на по-прежнему высокую температуру поверхности (2550-2600°С). Вероятно, при нагреве до таких температур испарение компонентов боросиликатного стекла с поверхности происходит очень быстро. Последующие изменения концентрации бора и кремния на ~21-й и ~25-й мин связаны с исчезновением последний маленьких участков с температурой поверхности 1800-1900°С, их нагревом до ~2600-2700°С. Необходимо отметить, что в описываемом эксперименте равномерность распределения высоких температур после 15-20 мин несколько ниже, чем это отмечалось для других образцов – на фоне средней температуры ~2650°С наблюдались локальные еще более перегретые участки (до 2770-2790°С).



Рисунок 86 – Изменение средней температуры в анализируемой области поверхности образца 10V-3, г азовая фаза над которой исследовалась с применением эмиссионной спектроскопии, (а) и соответствующей относительной интенсивности линий кремния при 288.2 нм (б) и бора при 249.8 нм (в)

Возможно, это связано с особенностями окисления образца 10V-3, содержащего минимальное количество SiC (10 об. %): на начальных этапах нагрева в потоке диссоциированного воздуха могло формироваться более легкоплавкое стекло, которое под воздействием повышенных температур и интенсивного испарения компонентов образовывало выступающие над поверхностью пузырьки.

Образец 15V-1. Данный образец подвергнут наиболее длительному воздействию – общее время составило 42 мин (Приложение А.2). Следует отметить, что температурный режим образца 15V-1 схож с таковыми для других образцов состава HfB<sub>2</sub>/SiC – при ступенчатом росте мощности анодного питания плаз-

мотрона происходит незначительное увеличение температуры поверхности. На 5-6 мин начинается рост средней температуры, что обусловлено возникновением и увеличением площади областей локального перегрева, имеющих температуру гораздо выше 1900-2000°С (рис. 87). Наиболее активно этот процесс начинается на 7-8 мин после увеличения давления в барокамере плазмотрона со 110 до 120 гПа – рис. 876; в конце 13 мин температура поверхности образца выровнялась на всех участках, составив ~2640-2740°С (рис. 87в). Наибольшее давление в барокамере плазмотрона в данном случае составило 140 гПа.



После резкого охлаждения в результате выключения нагрева температура поверхности образца 15V-1 снизилась co значения ~2640-2740°С до 1050-1100°С за 5 секунд, что не привело к разрушению образца либо его расслоению. Внешний вид образца 15V-1 в державке после воздействия потока диссоциированного воздуха в течение 42 мин показан на рис. 87е. Потеря массы образца составила 2,0 %, что может быть свя-

Рисунок 87 – Термоизображения поверхности образца 15V-1 в различные временные периоды испытания (а-д) и внешний вид образца после воздействия (е)

зано с интенсивным испарением бор- и кремнийсодержащих продуктов с поверхности при экстремально высоких температурах (2600-2740°С) и относительно невысоких давлениях в барокамере плазмотрона.

*Образец 15V-2*. Плазмохимический эксперимент с участием образца 15V-2 имел целью исследовать его поведение при резком нагреве до высоких температур. Для этого образец вводился в струю диссоциированного воздуха при мощности анодного питания плазмотрона 64 кВт; давление в барокамере также в течение 1,5-2 мин повышалось со 100 до ~167-170 гПа. Изменение температуры поверхности образца приведено в Приложении А.2.

Так, температура поверхности на 2-3 мин превысила 2000°С в результате быстрого распространения возникшей на периферии образца с температурой 1700-1800°С локальной области перегрева (температура ~2700°С) – рис. 88а-в. Таким образом, через 11 мин температура поверхности зафиксировалась на значении 2700-2710°С.

Кратковременное (с 13 по 14 мин) увеличение мощности анодного питания



Рисунок 88 – Термоизображения поверхности образца 15V-2 в различные временные периоды испытания (а-в) и внешний вид образца после воздействия (г)

плазмотрона до 72 кВт привело к приросту температуры до 2740-2750°С, а после возвращения к мощности 64 кВт – вернулась к предыдущему уровню ~2700°С. На 15-й мин на термоизображении можно отследить появление зоны с несколько меньшей (на ~100°) температурой, что сохранилось до окончания экспери-

мента. Внешний вид образца в державке после испытаний показан на рис. 88г. Общая потеря массы образца через 40 мин воздействия потока диссоциированного воздуха составила 0,1 %.

*Образец 15V-3*. Для образца 15V-3 на рис. 89 приведены термоизображения его поверхности на наиболее важных этапах воздействия на него потоком диссоциированного воздуха. Как видно, в данном случае разогрев поверхности с 1700-1800°С также начинается с края образца в начале 9-й мин, причем на момент 8 мин 15 с изменения практически завершены (энтальпия потока составляла 34.25 МДж/кг).



Рисунок 89 – Термоизображения поверхности образца 15V-3 в различные моменты времени испытания; линией обозначено положение узкого участка, в пограничном слое над которым регистрировались эмиссионные спектры

Дальнейшее повышение давления в барокамере плазмотрона до 160 гПа и выдерживание образца при этих условиях в течение 23 мин не привело к изменению температуры или исчезновению небольшого участка с температурой 1800-1900°С.

175



Рисунок 90— Эмиссионные спектры (интервалы длин волн 248-253 и 287-289 нм)пограничного слоя в зависимости от времени испытания над поверхностью образца 15V-3



Рисунок 91 – Изменение во времени средней температуры в анализируемой области образца 15V-3 (а), и изменения относительных интенсивностей линий кремния при 288.2 нм (б) и бора при 249.8 нм (в)

Столь стремительное увеличение температуры практически всей поверхности образца 15V-3 отразилось и на изменениях состава газовой фазы – рис. 90 и 91.

Так, во время быстрого увеличения температуры участка поверхности, над которым регистрировались эмиссионные наблюдался спектры, резкий рост интенсивности линий бора, а затем, с небольшим запаздывавозрастало содержание нием. кремния (в интервале 8÷9 мин для наиболее интенсивной линии кремния 288.2 нм даже произошло зашкаливание).

При этом, уже на 10-й мин интенсивность линий кремния приближается к таковой, наблюдающейся для начальных этапов воздействия, когда температура поверхности составляла 1500-1600°С; однако для бора постепенное снижение интенсивности происходит практически до 20-й мин. Первый максимум на кривых интенсивности линий бора и кремния от времени, как и для образца 10V-3, соответствует усредненной температуре поверхности ~1900°С – вероятно, при этих условиях происходит наиболее интенсивное испарение боросиликатного стекла.

*Образец 20V-1.* Воздействие на образец потоков диссоциированного воздуха также регулировалось путем изменения мощности анодного питания плазмотрона с 45 до 53 и до 64 кВт с последующим ступенчатым увеличением давления в барокамере (Приложение А.З). Уже на первой стадии эксперимента при минимальных мощности и давлении начинается рост температуры поверхности, которая уже в начале 3-й мин превышает 2000°С (рис. 92а). В конце 2-й мин образец был вдвинут потоком газа в державку (размер выступа в результате составил ~0,5 мм), далее температура поверхности приняла значение 2370-2440°С с повышением до 2550-2610°С, за исключением небольших по площади зон с меньшим температурами (1800-1900°С), размер которых уменьшался в ходе дальнейшего повышения мощности и давления незначительно – рис. 926-в.



Рисунок 92 – Термоизображения поверхности образца 20V-1 в различные временные периоды испытания (а-в) и внешний вид образца после воздействия (г)

Следует отметить, что увеличение мощности анодного питания плазмотрона с 53 до 64 кВт привел небольшому повышению средней температуры (на ~50°), а существенное повышение давления со 120 до 153 гПа практически не повлияло на температуру поверхности образца

20V-1 (рост на ~ 15°), что может говорить о ее высокой каталитичности в процессах поверхностной рекомбинации атомов кислорода и азота. Внешний вид образца в державке после испытания приведен на рис. 92г – большая область поверхности, соответствующая высоким температурам испытания, имеет белый цвет, а для области «низких» температур характерен серый оттенок (съемка термоизображений и фотографии проводилась с противоположных сторон установки). Потеря массы

за 35 мин воздействия потока диссоциированного воздуха составила 3,4 %.

*Образец 20V-2.* Режим воздействия на данный образец повторяет таковой для аналогичного по составу образца 20V-1 – Приложение А.З. Отличие состоит в том, что уже на начальном этапе образец 20V-2 был частично вдавлен потоком газа в державку, в результате чего образовался наклон лицевой поверхности, приводящий к улучшению теплоотвода и замедляющий полный разогрев поверхности образца. Таким образом, достижение температуры выше 2000°С и начало ее активного роста происходит на третьей ступени нагрева при мощности анодного питания плазмотрона 64 кВт и давлении 110 гПа (рис. 93б), хотя медленное увеличение средней температуры образца наблюдается уже на первой ступени.



Рисунок 93— Термоизображения поверхности образца 20V-2 в различные временные периоды испытания (а-в) и внешний вид образца после воздействия (г)

Как видно, большую часть времени (>35 мин) температура поверхности образца составляла 2530-2550°С, причем существенное повышение давления до ~170 гПа практически не изменило это значение (рост на ~15°). Потеря массы образца составила 3,6 %.

Образец 20V-3. Для данного образца режим воздействия значительно отличался – из-за перекоса образца на начальной стадии воздействия и его касания медной водоохлаждаемой державки (рис. 94) происходил значительный отток тепла, поступающего с потоком диссоциированного воздуха, что, вероятно, понижает среднюю температуру, и наблюдается неравномерное распределение температуры по поверхности – рис. 95.

В результате в ходе воздействия высокоэнтальпийных потоков на поверхность в течение 40 мин температура примерно половины образца со стороны касания державки так и не превысила 1670°С (см. рис. 96). Как можно видеть на рис. 95, положение фронта раздела между высоко- и низкотемпературными областями



Рисунок 94 – Внешний вид образца 20V-3 состава HfB<sub>2</sub>/SiC (20 об. % SiC) на начальном этапе испытания (a) и после его перекашивания под воздействием потока воздуха (б)

поверхности, установившимися в результате воздействия, практически совпадает с узким участком, над которым в пограничном слое регистрировались эмиссионные спектры.

Благодаря повышенному отводу тепла процесс увеличения температуры происходил относительно медленно, поэтому интенсивность линий бора и кремния повышается со време-

нем не лавинообразно, как, например, это было свойственно для образца 15V-3, а процесс оказался растянут во времени – рис. 97-98.



Рисунок 95 – Термоизображения поверхности образца 20V-3 в различные моменты времени испытания; линией обозначено положение узкого участка, в пограничном слое над которым регистрировались эмиссионные спектры

Исходя из данных, представленных на рис. 95, 97 и 98, видно, что начиная с 17-й мин (а особенно после 19-й мин), при температуре на анализируемом участке поверхности ~1800÷1900°С начинается существенный рост интенсивности линий бора при умеренном увеличении содержания кремния в газовой фазе.

Примерно на 21-й мин на фронт раздела высоко- и низкотемпературных областей настолько приблизился к области, в пограничном слое над которой регистрировались эмиссионные спектры, что температура ближе к краям образца составила 2200-2300°C, для линий кремния отмечается постепенный рост интенсивности. На

179



Рисунок 96 – Обозначение на поверхности образца 20V-3 положения микрообластей (а), приобретающих в ходе воздействия температуру ~2550-2600°С (1) и минимальную температуру (2), и кривая изменения температур в указанных областях во времени (б)



Рисунок 97 – Эмиссионные спектры (интервалы длин волн 248-253 и 287-289 нм) пограничного слоя в зависимости от времени испытания над поверхностью образиа 20V-3

25-й мин граница раздела областей пересекла условную прямую фиксации спектров, с чем связан и резкий последующий рост содержания кремния в газовой фазе (средняя температура составила ~2200-2300°С). При-

мерно на 30-й мин вся

площадь узкого анализируемого приобрела участка температуру 2300-2400°С, что вызывает формирование максимума на кривых измеотносительной нения интенсивности линий как кремния, так и бора. При этом после стабилизации максимальной температуры на исследуемом участке уменьшение интенсивности линий кремния, а, следовательно, концентрации в пограничном слое происходит достаточно быстро – в течение 2-4 мин.

Однако данный процесс про-

текает гораздо медленнее, чем это отмечалось для образцов 10V-3 и 15V-3. Вероятно, это связано с различием в установившихся в исследуемых областях температурах: для образца 10V-3 температура составила 2550÷2620, для образца 15V-3 – 2600→2500 и для образца 20V-3 – 2300→2380°C. Несколько медленнее происходит

180


Рисунок 98. Изменение во времени средней температуры в анализируемой области поверхности образца 20V-3(а) и относительной интенсивности линий Si при 288.2 нм (б) и В при 249.8 нм (в)



незначительное повышение температуры поверхности (Приложение А.4) при повышении же на последнем этапе (N = 72 кВт) давления в барокамере плазмотрона со 100 до 300 гПа происходит резкий разогрев поверхности до >2600°С (особенно при-

Рисунок 99 – Термоизображения поверхности образца 25V-3 в различные моменты времени испытания

растает скорость нагрева при давлении >180-190 гПа). На рис. 99 показаны типичные термоизображения поверхности на различных стадиях воздействия.

Как видно, такой резкий разогрев за счет увеличения давления приводит практически к вскипанию окисленного слоя на поверхности, вероятно, образуются

процесс снижения интенсивности и для линий бора.

Образец 25V-3. Поскольку исследование поведения полученных образцов состава HfB<sub>2</sub>/SiC в высокоэнтальпийном потоке воздуха начиналось с серии образцов, содержащих 25 и 35 об. % SiC, целью испытаний являлось выявление принципиальной возможности того, что образцы данного состава могут выдержать столь жесткие воздействия, для образцов 25V-3 и 25V-4 минимально время и характерны наиболее мягкие режимы воздействия. Так, что образца 25V-3 суммарное время воздействия составило всего 10 мин. При ступенчатом повышении мощности анодного питания плазмотрона наблюдается выступающие над поверхностью пузырьки, которые приобретают температуру выше 2800°С.

*Образец 25V-4*. Данный образец подвергался более длительному по сравнению с образцом 25V-3 воздействию, суммарное время составило 20 мин. В результате ступенчатого увеличения мощности анодного питания плазмотрона 45→53→64 кВт (через 2 мин) происходил прирост массы на 50-70 градусов (Приложение А.4), а при увеличении давления со 100 до 155 гПа на кривой изменения средней температуры поверхности наблюдалась лишь небольшая ступенька в ~100°, однако, как видно, на термоизображениях рис. 100, в этот момент (окончание



6-й мин) на краю образца сформировалась область, имеющая температуру ≥1800°С, которая далее изза своей повышенной каталитичности еще больше разогрелась и постепенно увеличивалась по площади, вероятно, в результате испарения боросиликатного

Рисунок 100 – Термоизображения поверхности образца 25V-4 в различные моменты времени испытания

стекла и появления на поверхности диоксида гафния. При этом снижение через 2 мин давления с 155 гПа вновь до 100 гПа не привели к прекращению данного процесса. В результате воздействия наблюдался прирост массы на 0,4 %.

*Образец 35V-2*. Режим воздействия на образец являлся стандартным и заключался в ступенчатом увеличении мощности анодного питания плазмотрона с 43 до 64 кВт и последующим увеличением давления в барокамере со 100 до 160 гПа (Приложение А.5). На финальном этапе испытания средняя температура поверхности составляла около 1750-1800°С, и лишь на 14-15 мин, несмотря на отсутствие дополнительного ужесточения режима, происходит постепенное увеличение температуры до ~2420°С. Этот процесс, как и было описано выше, связан с возникновению на 12-й мин (более четко это просматривается на 15-й мин – рис. 101) на краю образца участка, температура которого постепенно повышалась с 1850-1900 до >2700°С.



Высокотемпературная область медленно увеличивает свою площадь, преимущественно по краям образца, на которых возникают и новые участки с температурой 2500-2700°С. Вероятно, перегретые края стимулируют процессы испарения с поверхности бо-

Рисунок 101 – Термоизображения поверхности образца 35V-2 в различные моменты времени испытания

росиликатного стекла, что приводит к росту температуры и в центральной области образца, к появления небольших областей с температурой 1850-2000°С при средней температуре 1750-1770°С.

Суммарное время воздействия составило 30 мин, наблюдался незначительный прирост массы 0,1 %.

*Образец 35V-3*. Режим воздействия на образец и соответствующее изменение средней температуры поверхности, определенной пирометром, приведено в Приложении А.5. В результате ступенчатого увеличения мощности анодного питания плазмотрона и давления в камере произошло увеличение температуры поверхности образца до 2600-2640°C, после чего образец выдерживался при данной температуре в течение >9 мин. Следует отметить, что температура, установившись, уже не реагирует на понижение давления в камере с 160 до 100 гПа, что указывает на то, что поверхность является высококаталитичной.

На рис. 102 показаны тепловые изображения поверхности образца 35V-3 в ходе плазмохимического эксперимента. Как видно, на начальных стадиях нагрев происходит достаточно равномерно по всей поверхности, присутствуют лишь области с повышенной температурой, относящиеся к перегреву несколько выступающего перед плоскостью образца теплоизолирующого материала – волокнистого



Рисунок 102 – Термоизображения поверхности образца 35V-3 в различные моменты времени испытания

карбида кремния, который далее полностью уносится потоком воздушной плазмы. Резкое увеличение температуры при стартовом нагреве (рис. 102а, Приложение А.5), вероятно, связано с бурно протекающими экзотермическими процессами окисления поверхности материала, которые в дальнейшем становятся затруднены и связаны с диффузией кислорода в объем материала через образующийся оксидный слой. Показано, что ступенчатое увеличение мощности анодного питания плазмотрона 45→53→64 кВт (временной интервал  $\leq 6$  мин) приводит также к ступенчатому росту температуры на 70-100°С. Лалее осуществлялось постепенное увеличение давления в камере со 100 до

160 гПа, реакцией на это являлся медленный и непрерывный рост температуры; при давлении 160 гПа произошло резкое увеличение средней температуры поверхности образца до значений 2500-2600°С, причем на начальном этапе происходит резкий рост температуры отдельных локальных областей на поверхности (рис. 102е), которые далее разрастаются и после 25-ой мин эксперимента практически сливаются в одну, которая и существует без изменения температуры вплоть до прекращения эксперимента после достижения общего времени 30 мин.

Следует отметить, что в ходе воздействия потока диссоциированного воздуха на поверхность образца не наблюдалось отслоение и удаление частиц, а также унос образовавшихся капель продуктов окисления. Можно предположить, что столь значительное и быстрое возрастание температуры обусловлено изменением химического состава поверхности, приводящим к падению интегральной степени черноты и росту каталитичности поверхности.

*Образец 45V-1.14*. После установки образца 45V-1.14 в державку осуществлялся ввод в струю диссоциированного воздуха при мощности анодного питания плазмотрона 45 кВт. Изменение температуры образца в критической точке, измеренной с применением пирометра спектрального отношения, приведено в Приложении А.6.

На кривой изменения средней температуры отмечается, как это наблюдалось и ранее для других образцов состава HfB<sub>2</sub>/SiC, кратковременный взлет температуры, вероятно, связанный с тепловыделением при протекании поверхностных реакций окисления диборида гафния и карбида кремния; при этом к концу первой минуты воздействия средняя температура снижается с ~1680 до ~1580°С и стабилизируется. Отмечено, что после повышения на второй минуте эксперимента мощности анодного питания плазмотрона с 45 до 53 кВт происходит постепенное увеличение средней температуры поверхности при постоянной мощности, что продолжается и при переходе на следующую ступень (N=64 кВт), а также в результате ступенчатого увеличения давления в барокамере плазмотрона. При увеличении же давления в барокамере до 130 гПа (N=const=64 кВт) на 11-й мин испытания происходит значительное ускорение прироста средней температуры поверхности, причем с данного момента времени она превысила значение 2000°С. После 25-й мин воздействия температура стабилизировалась при 2680-2690°С и при кратковременном изменении давления в барокамере плазмотрона варьировалась незначительно (изменения порядка 5-10 градусов), что свидетельствует о том, что поверхность является высококаталитичной.

Параллельная регистрация распределения температуры по поверхности образца в ходе воздействия осуществлялась с применением термовизора; на рис. 103 приведены изменения температур поверхности в двух различных областях 1 и 2 термоизображения поверхности образца в державке по ходу эксперимента (сверху указано соответствующее время от начала нагрева).

Иллюстрации показывают, что непосредственно после ввода образца в струю





и на начальных этапах нагрева его поверхность прогревается относительно равномерно, устанавливается температура около 1680→1610°С, которая после 2 мин воздействия снижается до 1500-1550°С. На третьей минуте после увеличения мощности анодного питания до 53 кВт на различных участках поверхности образца наблюдается медленное повышение температуры, этот процесс протекает до 8-9 мин (при N=64 кВт и Р=120 гПа), после чего на поверхности в центральной зоне образуются локальные области, имеющие температуру >1850°С при средней температуре 1750-1800°С, постепенно нагревающиеся и разрастающиеся.

ваемый образец существенно отличается от изученных ранее, для которых характерно появление ограниченных перегретых областей на краю образца. Вероятно, это может быть связано с имеющимися микронеоднородностями по составу, которые привели к резкому росту температуры и сопровождающим это интенсивным процессам испарения бор- и кремнийсодержащих компонентов, что, вероятно, приводит к появлению на поверхности высококаталитичного малотеплопроводного пористого каркаса диоксида гафния. Впрочем, дальнейшее развитие процесса уве-

Таким поведением описы-

личения площади поверхности образца, нагретой до температур 2600-2700°С, после 10-11 мин происходит также и с краев образца. Следует отметить, что через 26 мин воздействия струи диссоциированного воздуха на поверхности остается лишь одна небольшая область, имеющая температуру около 1850-1950°С, размер которой далее существенно не изменяется, несмотря на варьирование давления в барокамере и повышение мощности анодного питания плазмотрона через 39 мин до значения 72 кВт.

Кроме того, для данного образца, как и для изученных ранее образцов, наблюдается значительная неоднородность теплопроводности поверхности для областей, нагревавшихся в ходе воздействия потока диссоциированного воздуха до 2600-2700°С, и для участков, температура которых в ходе испытания не превышала 1750-1950°С, что иллюстрирует распределение температуры по поверхности после отключения нагрева. Это, очевидно, связано с существенным отличием химического состава поверхностной и приповерхностной окисленной зоны образца. Как видно из рисунка, перегретые области охлаждаются быстрее, чем относительно низкотемпературные.



Рисунок 104 – Линией обозначена область поверхности образца 45V-1.14, в пограничном слое которой записывались эмиссионные спектры Для более подробного исследования защитного действия боросиликатного стекла, образующегося при окислении керамических материалов состава HfB<sub>2</sub>/SiC, которое со временем при жестких условиях воздействия удаляется (испаряется) с поверхности образцов, в процессе эксперимента записывались эмиссионные спектры газовой фазы. На рис. 104 обозначен узкий участок поверхности образца (линия черного цвета), в пограничном слое над которым

анализировался состав газовой фазы, существенно изменяющийся в ходе воздействия. При этом значительное влияние на интенсивность линий бора и кремния [411-412] (рис. 105), оказывают как условия воздействия – мощность анодного пи-



Рисунок 105. Эмиссионные спектры (интервалы длин волн 245-255 (а) и 286-290 нм(б)) пограничного слоя над поверхностью образца 45V-1.14 в зависимости от времени испытания



тания и давление в барокамере плазмотрона, изменения которых приводит к образованию и дальнейшему разрастанию высокотемпературных областей на поверхности, так и длительность выдержки при установившейся температуре поверхности.

Для более удобного анализа кинетики изменения спектральных данных на рис. 106 приведены соответствуюкривые, щие средней температуре в области, в пограничном слое над которой записывались эмиссионные спектры, a нормированные также данные по содержанию соединений бора И кремния.

> Как видно, на 20 секунде после ввода образца в струю диссоциированного воздуха наблюдается резкий

Рисунок 106 – Изменение средней температуры в анализируемой области поверхности образца, газовая фаза над которой исследовалась с применением эмиссионной спектроскотии, (а), изменение относительной интенсивности линиибора (б) и кремния (в)

рост содержания соединений бора, что соответствует также и резкому росту температуры на поверхности до 1620-1640°С (вероятно, связанному с активным окислением компонентов материала, прежде всего, HfB<sub>2</sub>). Уже через 10 секунд интенсивность линии бора снижается более, чем на порядок, что обусловлено формированием боросиликатного стекла на поверхности, препятствующим дальнейшему протеканию окисления компонентов керамического материала. При этом средняя температура поверхности также снижается до 1580-1590°С, вероятно, в связи со снижением каталитичности поверхности и уменьшением возможности протекания экзотермических реакций взаимодействия HfB<sub>2</sub> и SiC с кислородом, в том числе атомарным.

Следует отметить, что к окончанию первой минуты воздействия струи диссоциированного воздуха на образец в пограничном слое присутствует незначительное количество как бора, так и кремния. Повышение мощности анодного питания плазмотрона, несмотря на некоторый прирост средней температуры поверхности образца до ~1780°С, не приводит к значительному повышению содержания соединений бора и кремния в газовой фазе.

Однако на 8-9 мин при увеличении давления в барокамере плазмотрона до 120 гПа на поверхности начинают возникать неоднородности в распределении температуры – возникают локальные области с температурой порядка 1950-2000°С, что приводит к некоторому увеличению интенсивности линий кремния и бора. После 10 мин воздействия на образец и давлении 130 гПа образующиеся локальные перегретые области приобретают температуру 2680-2700°С, с чем связана существенная интенсификация испарения боросиликатного стекла и проявление каталигически активного пористого каркаса диоксида гафния на поверхности образца. Формирование таких областей вызывает постепенный нагрев их границ в том числе и благодаря низкой теплопроводности HfO<sub>2</sub>, стимулируя нагрев соседних участков и усиление парообразования, что, в свою очередь, ведет к постепенному разрастанию участков с температурой выше 2600°С. Снижение интенсивности линий бора и кремния на ~12-й мин связано, очевидно, с тем, что распространение высокотемпературных зон происходит преимущественно вдоль края образца из-за несколько более высокой температуры (в связи с граничными эффектами), площадь же локальных областей с температурой 2600-2700°С на участке, над которым регистрировались эмиссионные спектры, практические не изменялась. При этом образовавшееся боросиликатное стекло, затрудняющее дальнейшее окисление материала, находится в порах образовавшегося пористого каркаса HfO<sub>2</sub>, вероятно, на расстоянии десятков или сотен микрометров (как представлено в модели [35]). Это, благодаря низкой теплопроводности диоксида гафния, особенно пористого, (1-6 Вт·м<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> в интервале 700-2500°С [413-414]), приводит к понижению температуры стекла  $SiO_2$ - $B_2O_3$  в порах  $HfO_2$  и уменьшению, таким образом, интенсивности испарения компонентов. Последующий резкий рост интенсивности линий бора и кремния на 13-16 мин связан с быстрым распространением области высоких температур (2500-2600°С) по поверхности, над которой регистрируются эмиссионные спектры, и связан в первую очередь именно с нагревом участков с температурой 1800-1850°С. Далее скорость распространения высокотемпературных участков на поверхности снижается, чем обусловлено и сравнительно невысокое содержание бора и кремния в газовой фазе. Причем изменение содержаний этих двух элементов происходит симбатно. После 30 мин воздействия область, над которой фиксировались эмиссионные спектры, практически полностью приобрела температуру ~2600°С, поэтому в газовой фазе и произошла стабилизация концентраций бора и кремния. Необходимо отметить, что интенсивность линий бора и кремния на финальных этапах испытания, при которых установилась температура поверхности около 2600°С, не превышает таковую для стадий начала эксперимента ( $<2\div3$  мин), при которых на поверхности находилось боросиликатное стекло, а температура составляла 1550-1700°С. В связи с этим можно предположить, что несмотря на высокую температуру поверхности (~2600°С), из-за низкой теплопроводности находящегося на поверхности HfO<sub>2</sub> температура боросиликатного стекла, находящегося в его каналах и порах, примерно соответствует указанной выше – 1550-1700°С. То есть на поверхности сформировалось своеобразное термобарьерное покрытие на основе пористого диоксида гафния.

Таким образом, несмотря на установившуюся на поверхности сверхвысокую температуру, находящийся в глубине объема пористого каркаса HfO<sub>2</sub>, сформировавшегося в ходе окисления материала HfB<sub>2</sub>/SiC и испарения при >2000°C оксидов бора и кремния, слой боросиликатного стекла, вероятно, продолжает выполнять свою функцию создания диффузионных ограничений транспорту кислорода в объем неокисленного материала.

*Образец 45V-3*. Данный образец, как и образец 45V-1.14, имеет максимальное содержание карбида кремния, поэтому большой научный интерес вызывает возможность проследить его поведение при больших перепадах температур.

Изменение средней температуры поверхности исследуемого в ходе нагрева данного образца, определенной пирометром Mikron M–770S, а также изменение параметров процесса – мощности анодного питания и давления в камере плазмотрона, показано в Приложении А.6. В результате ступенчатого увеличения мощности анодного питания плазмотрона и давления в камере произошел рост средней температуры поверхности образца до ~2500°C, после чего образец выдерживался при данной температуре в течение около 16 мин (выше 2000°C ~20 мин). Следует отметить, что при наибольшей в данном эксперименте мощности анодного питания плазмотрона 64 кВт и давлении в камере 130 гПа при достижении средней температуры поверхности 1880-1900°C происходит быстрый и неконтролируемый рост температуры, на который не влияет последующее изменения давления. Это указывает на то, что поверхность на данной стадии становится высококаталитичной.

На рис. 107 приведены термоизображения поверхности образца в державке по ходу эксперимента (данные термовизора), сверху указано соответствующее время от начала нагрева. В центральной врезке показан график изменения температуры для выделенных областей образца 1 и 2. Как видно по данным термовизора, на начальных этапах испытания образец прогревается относительно равномерно; разница в температуре в области 1 и 2 может быть связана с краевыми эффектами. Через 4,5 мин (280 с) на краю поверхности (средняя температура 1550-1650°С) по-является зона локального перегрева с температурой выше 2000°С. Образования трещин, связанных с большим перепадом температур, не происходит. На девятой

191

# 2400 e=0.6 1865 s 11 s -1860 s 56 s 25 Ū3 520 670 1000 1120 1390 220 s 1390 s 1000 1120 s 280 s 670 : 520

Рисунок 107 – Изменение температуры поверхности 45V-3 в микрообластях 1 и 2 в ходе эксперимента и термоизображения поверхности образца в различные временные периоды





31-ой мин эксперимента и соответствующее отмеченной линии изменение температуры: для «горячей» области (а) и для пересекающей высоко- и низкотемпературные участки (б) минуте (520 c) на краях образца появляются области с температурой выше 2600°C, которые по мере протекания эксперимента разрастаособенно лись. ЧТО явно проявилось через 11-12 мин (при наибольшей мощности анодного питания плазмотрона и давления в камере 130 гПа).

На рис. 108 представлено тепловое изображение поверхности образца на последних секундах эксперимента, на котором проведены ли-

нии, соответствующие приведенным рядом температурным срезам: на рис. 108а показано распределение температуры в высокотемпературной области (можно отметить присутствие краевых эффектов), а на рис. 1086 – срез пересекает обе области – высоко- и низкотемпературные. Как можно видеть, перепад температуры на ~800°С на расстоянии ~1,5 мм не приводит к растрескиванию или отслоению материала и окисленного слоя под воздействием потока диссоциированного воздуха.

Отдельное внимание необходимо уделить двум последним кадрам на рис. 107 – тепловые изображения на последней секунде испытания и через 5 секунд после

192

выключения нагрева. По кривым, отражающим температурный режим, можно видеть, что температура наиболее нагретых участков образца (область 2) за 5 с изменяется на ~1680°, а области 1 – на ~580°. При этом температура более нагретой в ходе эксперимента области 2 после отключения нагрева снижается с большей скоростью, чем более холодная при испытании область 1, т.е. температура области 1 на пятой секунде охлаждения выше таковой для области 2 примерно на 170°, что и видно на последнем кадре. Этот факт может говорить о принципиальном различии составов окисленного слоя в этих областях образца, которые должны существенно отличаться по теплопроводности: так, в максимально нагревающихся областях, аналогичных области 2, предположительно окисленный слой должен преимущественно состоять из известного своими термобарьерными свойствами диоксида гафния, а в «холодных областях», аналогичных области 1, количество малотеплопроводного HfO<sub>2</sub> должно быть существенно меньше. Таким образом, образовавшийся диоксид гафния (область 2) в ходе эксперимента играет роль термобарьерного покрытия и не позволяет части переданного тепла перейти в объем образца, что и приводит к перегреву поверхности, а после отключения нагрева тот же малотеплопроводный HfO<sub>2</sub> препятствует передаче тепла из объема образца к поверхности.

Следует также отметить, что при таком резком охлаждении (изменение температуры на ~1650°С за 5 с), как и в случае приведенных выше исследований образцов с меньшим содержанием карбида кремния, не наблюдается образования трещин и отслоения окисленной части образца.

## 3.4. Исследование элементного и фазового состава и микроструктуры UHTC состава HfB<sub>2</sub>/SiC после плазмохимического воздействия

В целом, воздействие высокоэнтальпийного потока воздуха на образцы керамических композиционных материалов HfB<sub>2</sub>/SiC, несмотря на различие в составах и пористости, приводит к аналогичным изменениям элементного и фазового состава и микроструктуры поверхности: на участках поверхности, которые подвергались нагреву при температурах 2500-2700°С, формируется пористый слой моноклинного диоксида гафния, в случае же относительно низкотемпературных участков (1700-1900°С) помимо HfO<sub>2</sub> из слоя боросиликатного стекла кристаллизуется силикат гафния HfSiO<sub>4</sub>. Такие «холодные» области при длительном воздействии (30-40 мин) сохранились на поверхности образцов 10V-1 (закрепление в державке заподлицо), 15V-3, 20V-1, 20V-3 (перекос образца и касание державки), 45V-3 и 45V-1.14. При этом для образцов 15V-3 и 20V-1 участки, температура которых не превышала 1750-1800°С, имели очень маленькую площадь, и для них на рентгенограммах не отмечено присутствия рефлексов фазы силиката гафния HfSiO<sub>4</sub>. Это можно объяснить длительной выдержкой (не менее 33 мин) при средней температуре поверхности ~2550-2740°С и при сравнительно невысоких давлениях ( $\leq$ 130-160 гПа, с кратковременными повышениями). Некоторым исключением является образец 15V-2, в опыте с которым давление составляло 170 гПа, однако отсутствие фазы HfSiO<sub>4</sub>, вероятно, вызвано более длительной выдержкой при температуре >2000°С (в течение 38 мин).

Наличие на рентгенограмме поверхности образца 10V-1 дополнительных рефлексов, соответствующих фазе гафнона HfSiO<sub>4</sub> (рис. 109а), можно связать с тем, что из-за низкой температуры в «холодных» областях (t<sub>пих</sub>=1600-1680°C, в том числе благодаря отводу тепла в державку) и повышенном по сравнению с другими экспериментами давлении в барокамере (200 гПа) происходит относительно малоинтенсивное испарение антиокислительного слоя боросиликатного стекла. Этот вывод косвенно подтверждается отсутствием рефлексов фазы HfSiO<sub>4</sub> на рентгенограмме аналогичного по составу образца 10V-2, поверхность которого в ходе воздействия потока диссоциированного воздуха равномерно разогрелась до температур 2690-2720°С. Кроме того, условия воздействия на образец 10V-2 способствовали удалению бор- и кремнийсодержащих продуктов окисления – эксперимент проводился при существенно более низком давлении в барокамере и большем времени выдержки при максимальных температурах, что подтверждает и разница в изменении массы в результате одновременного протекания процессов окисления и испарения жидких продуктов – компонентов образующегося боросиликатного стекла.

Образец 20V-3, на поверхности которого в результате касания краем медной водоохлаждаемой державки и соответствующего отвода тепла в нее образовались две примерно одинаковые по площади области, температура которых составляла ≤1620-1680°С (основная часть – 1510-1620°С) для относительно низкотемпературного участка и ~2550-2600°С для высокотемпературной области (температура границы установилась при значениях ~2300-2400°С), имеет существенно различающийся фазовый состав указанных участков. В первом случае на поверхности также присутствуют две фазы – тетрагональный гафнон HfSiO4 и моноклинный HfO2 – примерно в одинаковых количествах (53 и 47 %, соответственно, рис. 109б), а во втором – единственной кристаллической фазой является HfO2 в моноклинной модификации.

Лицевая поверхность образца 45V-3, на которой в ходе воздействия (суммарное время эксперимента 30 мин) наблюдалась довольно значительная по площади область с температурой ≤1750-1800°С, также проанализировано с применением РФА. Установлено, что помимо рефлексов фазы HfO<sub>2</sub> на рентгенограммах и «горячей», и «холодной» областей характерно наличие рефлексов примесной фазы диборида гафния, вероятно, привнесенной в ходе подготовки образцов для РФА. Для относительно низкотемпературной области основной фазой (~60 %) является силикат гафния HfSiO<sub>4</sub> в смеси с моноклинным HfO<sub>2</sub> – рис. 109в. Очевидно, с учетом данных фазовой диаграммы системы HfO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> [415], при температуре 1750±50°С создались условия (время, температура, концентрации), способствующие преимущественному испарению из расплава оксидов бора и кремния и последующей кристаллизации гафнона (возможно с примесью и моноклинного HfO<sub>2</sub>) в порах тугоплавкого диоксида гафния.

Рентгенофазовый анализ лицевой поверхности образца 45V-1.14 после воздействия потока диссоциированного воздуха показал, что, как это свойственно и для прочих образцов, для высокотемпературной области, подвергавшейся воздействию температур 2500-2700°С, единственной найденной фазой является моноклинный диоксид гафния, что можно объяснить интенсивным испарением с поверхности образовавшегося при окислении исходного керамического материала боросиликатного стекла. Для области же, температура которой в ходе воздействия высокоэнтальпийной струи не превышала 1960-2000°С, наблюдается смесь фаз (рис. 109г): основной фазой также является моноклинный HfO<sub>2</sub>, дополнительно присутствует набор рефлексов, характерных для диборида гафния (вероятно, из-за незначительной толщины окисленного слоя излучение достигает более глубоких слоев материала). Кроме того, имеется незначительное количество тетрагонального силиката гафния HfSiO<sub>4</sub>, который, очевидно, кристаллизуется из расплава остатков боросиликатного стекла на поверхности в анализируемой области.



Рисунок 109 – Рентг енограммы относительно низкотемпературных участков поверхности образцов 10V-1 (а), 20V-3 (б), 45V-3 (в) и 45V-1.14 (г) после воздействия на них высокоэнтальпийными потоками воздуха

В целом, необходимо отметить, что такое небольшое содержание гафнона можно связать с активно протекающим на поверхности процессом испарения бори кремнийсодержащих соединений, о чем свидетельствует и постепенный рост температуры. Таким образом, можно сказать, что для образца 45V-1.14 в относительно низкотемпературной области зафиксировалось промежуточное состояние между наблюдаемыми нами для предыдущих образцов высоко- и низкотемпературными участками: в данном случае так называемый низкотемпературный участок из-за длительного воздействия высокоэнтальпийными потоками воздуха начал переходить в высокотемпературный.

Внешний вид и микроструктура поверхности и шлифов образцов после длительного воздействия высокоэнтальпийными потоками воздуха исследовалась с применением оптической и сканирующей электронной микроскопии, подробно результаты исследования приведены в Приложении Б.

Среди всех проведенных экспериментов растрескивание образца непосредственно в ходе плазмохимического воздействия наблюдалось лишь для образца 10V-1, на который в ходе эксперимента пролилась охлаждающая державку вода. Отдельно стоит отметить, что наблюдаемая трещина в образце 15V-2 образовалась не в ходе воздействия, а при хранении образца через 2 недели после испытания (вероятно, произошла релаксация возникших напряжений или повреждение во время извлечения из державки).

Анализируя внешний вид и микроструктуру поверхности всех образцов, необходимо отметить, что и элементный состав (как и фазовый), и микроструктура поверхности для участков, подвергавшихся воздействия температур ~2500-2700°С, и для сравнительно низкотемпературных (температура <1800-1950°С) областей значительно различаются. Для высокотемпературных областей окисленная поверхность имеет вид белой пористой керамики (с характерным бимодальным распределением пор по размеру). Поверхность относительно низкотемпературных участков имеет серый цвет и свойственный стекловидным покрытиям блеск. В качестве примера на рис. 110 приведена микроструктура поверхности образца 45V-3 (по данным СЭМ).

Образец 10V-1 испытал наименее длительное высокотемпературное воздействие – время выдержки при средней температуре выше 2000°С для него составило всего 19 мин, были возможности для более активного теплового обмена с державкой, поскольку он был помещен в нее без выступа, а также половину общего времени испытания в барокамере плазмотрона поддерживалось наиболее высокое давление из всех проведенных экспериментов (200 гПа), что должно интенсифицировать процессы окисления и противодействовать процессам высокотемпературного

197



испарения компонентов боросиликатного стекла с поверхности.

В связи с этим, даже в центральной области (Приложение Б.2), где наблюдались температуры 2600-2700°С, полное испарение бор- и кремнийсодержащих компонентов не происходит, а в порах каркаса на основе тугоплавкого HfO<sub>2</sub> сравнительно неглубоко имеется боросиликатное стекло. Совершенно другая картина на поверхности участков, темпера-

образца 45V-3 после длительного нагрева в потоках диссоциировантура которых не преного воздуха: от высоко- (1) к низкотемпературным участкам (5-6) вышала 1800°С: поверхность полностью покрывает стекло, выдавленное из пор избыточным давлением SiO(г) и CO(г), на поверхности которого имеются застывшие пузырьки, которые свидетельствуют о протекающих процессах газообразования (рис. 111). Данные фазового контраста позволяют говорить о том, что создавшиеся условия на таких участках не позволили выйти на поверхность каркасу на основе HfO<sub>2</sub> (о чем говорят и данные EDX-анализа содержание Hf всего 3,6 ат.% по сравнению с Si – 18,5 ат.%). Соотнеся с существующей картиной данные РФА, можно предположить, что концентрационные (достаточно высокое содержание SiO<sub>2</sub>) и температурные условия позволили при резком охлаждении кристаллизоваться гафнону HfSiO<sub>4</sub>, что не противоречит фазовой диаграмме HfO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> [415].



Для аналогичного по составу образца 10V-2, содержащего также 10 об. % SiC, подвергнутого более жесткому воздействию – более длительная выдержка при температуре 2600-

Рисунок 111 – Микроструктура поверхности «низкотемпературного» участка образца 10V-1 после воздействия потоков диссоциированного воздуха (СЭМ): по данным детектора вторичных электронов (а) и в режиме контраста по среднему атомному номеру (б)

2700°С (~25 мин, >2000°С – 32 мин), существенно меньшее давление в барокамере плазмотрона, что должно интенсифицировать процессы перехода в газовую фазу оксидов бора и кремния, на всей поверхности образца сформировалась пористая структура, состоящая преимущественно из диоксида гафния (примеси кремния на поверхности EDX-анализ не обнаружил). Вероятно, защитный слой боросиликатного стекла в результате активного испарения с поверхности находится в более глубоких участках многослойной окисленной приповерхностной зоны образца.

Для образца 15V-1 наблюдается более пористая микроструктура поверхности (проявляется большая доля крупных пор с размером 20-50 мкм). Данные энергодисперсионного анализа центральной области площадью 6 мм<sup>2</sup> показали, что она состоит преимущественно из HfO<sub>2</sub>, имеется незначительная примесь кремния.

Аналогичная ситуация для образца того же состава – 15V-2, микроструктура поверхности которого очень близка: наблюдается оплавленный пористый каркас на основе HfO<sub>2</sub>, присутствия боросиликатного стекла на поверхности не зафиксировано (EDX-анализ не показал следов кремния). Вероятно, более высокое давление в барокамере плазмотрона по сравнению с экспериментом с 15V-1 (для которого было P≤140 гПа), компенсировался при P=170 гПа длительной выдержкой при температуре >2700°C (32 мин по сравнению с 25 мин для 15V-1).

Для образцов 20V-1 и 20V-2 реализовался режим, в результате которого на поверхности, преимущественно нагретой до температур 2500-2600°С, сформировались и участки с температурой ниже 1850°С. Это отразилось и в различиях в микроструктуре и химическом составе данных областей. При этом необходимо отметить, что и «холодные» области выдерживались в течение 34 и 38 мин при сравнительно невысоких давлениях в барокамере – преимущественно 130 гПа, что должно было способствовать испарению более летучих компонентов.

Так, для образца 20V-1, воздействие на который было менее длительным, чем для его аналога 20V-2, в основном сформировалась микроструктура пористого керамического каркаса на основе HfO<sub>2</sub>, что подтверждает и элементный анализ (примесь кремния на поверхности центрального участка площадью ~6 мм<sup>2</sup> не обнаружена). На «холодных» же участках (рис. 112а-б) можно видеть, что выступающий на поверхности каркас HfO<sub>2</sub> частично заполнен боросиликатным стеклом. Энергодисперсионный анализ показал, что несмотря на отсутствие кристаллических кремнийсодержащих фаз на поверхности в составе данной области превалирует оксид



Рисунок 112 – Микроструктура поверхности относительно низкотемпературных участков образцов 20V-1 (а,б) и 20V-2 (в,г) после воздействия потоков диссоциированного воздуха (СЭМ): по данным детектора вторичных электронов (а,в) и в режиме контраста по среднему атомному номеру (б,г) кремния (содержание кремния ~19 ат.%) над HfO<sub>2</sub>, выполняющего роль каркаса (содержание гафния ~3-4 ат.%), который начинает проявляться над частично испарившимся и ушедшим в более глубокие слои, стеклом.

Таким же образом можно описать микроструктуру поверхности образца 20V-2: в основном на поверхности сформировался пористый слой  $HfO_2$  (по данным EDX-анализа, кремний на поверхности отсутствует), а на участках, которые в плазмохимическом эксперименте были нагреты до меньших температур, присутствует и стекло – рис. 112в-г. При этом необходимо отметить, что поскольку данный образец был подвергнут более длительному воздействию потока диссоциированного воздуха, то и степень испарения с поверхности боросиликатного стекла выше. Показано, что в отличие от ситуации с образцом 20V-1, уже формируются крупные поры в  $HfO_2$ -каркасе, а стекло лишь его смачивает, т.к. имеет высокий коэффициент смачиваемости на диоксидах циркония и гафния. Выполненный энергодисперсионный анализ таких областей показал, что в данном случае содержание гафния выше, по сравнению с 20V-1 (15-20 ат. %), однако существенна и доля кремния (6-11 ат. %).

Интересную, но в целом укладывающуюся в описанную выше, микроструктуру отмечали для поверхности образцов 10V-3, 15V-3 и 20V-3. СЭМ поверхности образцов показала, что для образца 10V-3 при окислении в высокотемпературных участках помимо формирования пористой керамической структуры присутствуют крупные образования, похожие на кратеры, образующие своеобразную двухуровневую систему. При этом, энергодисперсионный анализ свидетельствует о том, что на поверхности (в том числе, внутри «кратеров») находится практически исключительно диоксид гафния; так, даже для областей, которые приобрели температуру 2650-2675°С позже всего, атомное соотношение Si:Hf варьируется в интервале от 1:18 до 1:44.

Для поверхности образца 15V-3 (рис. 113а-в) характерен переход от высокотемпературной области, на которой также можно отметить следы интенсивного испарения жидкого слоя боросиликатного стекла в виде лопнувших пузырьков и которая состоит в основном из HfO<sub>2</sub>, к относительно низкотемпературной области – гораздо менее пористой и рельефной, в составе которой преобладает уже SiO<sub>2</sub> – табл. 17. В последнем случае процесс испарения боросиликатного стекла с поверхности еще не завершился – каркас на основе HfO<sub>2</sub> уже начинает появляться, в нем формируются крупные поры (5-20 мкм), пока частично заполненные стеклом. Для образца 20V-3 из-за отличающегося режима воздействия на него различия в микроструктуре областей проявляются еще более контрастно – см. рис. 113г-е, табл. 17. На поверхности, выдержавшей в ходе эксперимента нагрев до 2500-2600°С, сформировался пористый керамический слой HfO<sub>2</sub>, однако отсут-



ствуют следы кипения защитного слоя стекла при его испарении с поверхности. B области, температура которой не превышала 1650-1670°C. на ПОверхности преимущественно находится боросиликатное стекло, из-под которого только

Рисунок 113 – Микроструктура поверхности образцов 15V-3 (а-в) и 20V-3 (г-е) после воздействия (СЭМ): сканирование по диаметру образца (склейка слева направо от горячейк холодной области) (а,г); укрупненные стиликрофотографии «горячего» (б,д) и «холодного» (в,е) участков то

начинают проступать частицы HfO<sub>2</sub>, формирующие пористый каркас всего окисленного слоя.

Изменение микроструктуры поверхности образцов со значительно более высоким содержанием карбида кремния (до 45 об. %) соответствует таковому для описанных образцов, содержащих 10-20 об. % SiC. Так, для образца 45V-1.14 участок, температура которого не превышала 1950°С, имеет серый оттенок. На его поверхности имеется стекловидный слой, сквозь который наблюдается слабоокисленный материал, микроструктура некоторых фрагментов напоминает застывшие лопнувшие пузырьки, вероятно, отражающие происходивший при нагреве процесс испарения компонентов жидкого боросиликатного стекла и/или его кипения (рис. 114а,б). Таблица 17 – Атомное соотношение Si:Нf в отдельных областях поверхности образцов 15V-3 и 20V-3 (рис. 113) по данным EDX-анализа

Обозначение	Атомное соотноше-	Комментарии	
области	ние Si:Hf		
	Образец 15V-3, сод	ержащий 15 об. % SiC	
1		НfO <sub>2</sub> , высокотемпературная область,	
		кремний не найден	
2	1:37	Высокотемпературная область	
3	1:1.1	Переходная область	
4	1:0.3	Низкотемпературная область	
5	1:0.6		
6	1:1.1	Низкотемпературная область, край об-	
		разца	
	Образец 20V-3, сод	ержащий 20 об. % SiC	
1		НfO <sub>2</sub> , высокотемпературная область,	
2		кремний не найден	
3			
4	1:2.5	Переходная область	
5	1:0.7	Переходная область	
6	1:0.5	Низкотемпературная область	

Большая часть лицевой поверхности, подвергшаяся в ходе испытания длительному нагреву при температуре 2500-2700°С помимо достаточно крупных и относительно равномерно распределенных пор имеет и скопления вещества в виде крупных капель HfO<sub>2</sub>, микроморфология которых, видимо, наследовалась от капель композиционного стекла, из которых испарились соединения бора и кремния.

Как видно на рис. 1146, по мере перехода из областей, нагретых в ходе эксперимента до температур 2600-2700°С и имеющих помимо крупных (размером до 200 мкм) пор неправильной формы также и мелкие поры размером 2-10 мкм (рис. 114в), к зоне, температура которой при испытании не превышала 1950°С, размер пор постепенно уменьшался. А в самой низкотемпературной области (рис. 114г) можно видеть, что процесс воздействия был остановлен (завершилось время испытания) на этапе проявления пористого каркаса диоксида гафния, заполненного боросиликатным стеклом (более светлые участки соответствуют фазе HfO<sub>2</sub>), что может быть связано с незначительным, но постоянно наблюдаемым увеличением средней температуры поверхности в этой области. Следует отметить, что на данном этапе воздействия уже начинают формироваться поры, которые характерны для высокотемпературных областей.



Рисунок 114 – Микроструктура лицевой поверхности образца состава 45V-1.14 после воздействия струи диссоциированног о воздуха (a) – по данным оптической микроскопии; размеченные участки исследовались СЭМ (б), в том числе, в большем увеличении - высокотемпературных (в) и низкотемпературных (г) участков

Энергодисперсионный элементный показал, анализ ЧТО для высокотемпературных участков атомное соотношение Hf:Si варьируется от 20 до 150 (т.е. в данном случае на поверхприсутствует ности практически чистый слой HfO<sub>2</sub>, содержание SiO<sub>2</sub> МИНИ-В мально). то же время для сравнинизкотемперательно турной области (<1950°С) это значение составляет 0,12-0,14 (т.е. содержание гафния примерно В 7,5-8 раз меньше, чем содержание кремния),

что говорит о существовании на поверхности и в приповерхностном слое значительного количества боросиликатного стекла, однако присутствует также и диоксид гафния, образующий пористый каркас.

Аналогичную структуру имеют поверхности и других образцов состава HfB<sub>2</sub>/SiC – в высокотемпературных областях на поверхности формируется пористый керамический слой состава HfO<sub>2</sub>, а в низкотемпературных областях происходит постепенное испарение с поверхности слоя боросиликатного стекла, в результате чего в зависимости от температуры, давления в барокамере плазмотрона и длительности воздействия наблюдается либо гладкое стекловидное покрытие, либо стекловидное покрытие со следами лопнувших при испарении компонентов пузырьков, либо начинает проступать пористый каркас HfO<sub>2</sub> (рис. 112-114).

Исследование того, насколько процесс окисления материалов состава HfB<sub>2</sub>/SiC протекает в объеме, проводилось с применением оптической и сканирующей электронной микроскопии. Уже по данным оптической микроскопии (Приложение Б.16-Б.19) можно сделать вывод о формировании в результате окисления материалов многослойной окисленной области, толщина которой изменяется от значения 50-100 мкм (для участков, температура которых в ходе плазмохимического воздействия не превышала 1850-1900°С) до 800-1000 мкм (для «горячих» областей образцов, поверхность которых была нагрета и выдерживалась более 20-30 мин при температуре 2550-2700°С). Переход к высокотемпературной области сопровождается резким увеличением толщины окисленного слоя, причем для обеих областей характерна сложная структура окисленных слоев. Необходимо отметить, что на поверхности преимущественно сформирован достаточно пористый слой (на основе тугоплавкого  $HfO_2$ ), под которым концентрируются более плотные слои, где поры HfO<sub>2</sub>-каркаса полностью заполнены защищающим от активной диффузии кислорода боросиликатным стеклом – продуктом окисления материала HfB<sub>2</sub>/SiC. Следует отметить, что для некоторых образцов характерно образование вытянутых вдоль поверхности образца пор, заполненных стеклом. Кроме того, на оптических микрофотографиях можно выделить также располагающийся глубже более темный по сравнению с объемной частью и отличающейся микроструктурой слой толщиной еще 600-800 мкм, вероятно, обедненной карбидом кремния. Показано, что глубина окисления на участках, которые приобрели максимальную температуру раньше всего (на краю образцов), наибольшая.



Рисунок 115 – Микроструктура среза образца 10V-2 («горячая» зона, СЭМ, детектор вторичных электронов SE2)

Данные СЭМ для шлифов образцов (Приложение Б.20-Б.32) позволяют более подробно изучить особенности микроструктуры и оценить элементный состав каждого из слоев. Необходимо отметить, что морфология пор существенно изменяется при переходе от поверхности к внутренним областям образцов. Так, на поверхности, где преимущественно находится диоксид гафния, превалируют крупные (5-50 мкм) поры. В то же время в различных областях окисленного слоя имеются вертикально вытянутые поры, через которые, вероятно, осуществлялось выделение газов в процессе плазмохимического воздействия.

На границе же с областью, обедненной карбидом кремния, присутствуют горизонтально вытянутые поры (например, рис. 115 для образца 10V-2), по которым далее может происходить отслоение окисленной части образцов (поскольку обедненная карбидом кремния область керамического образца весьма пористая). В таблице 18 приведены оценочные толщины окисленных

областей образцов, содержащих 10-20 об. % SiC.

Как можно видеть, в зависимости от состава керамических композиционных материалов HfB<sub>2</sub>/SiC изменяется их поведение при сходных параметрах воздействия потока диссоциированного воздуха и толщина окисленной области образцов. Так, в случае расположения с выступом ~1,5мм, ступенчатого изменения мощности анодного питания плазмотрона и последующего увеличения давления образцы с минимальным содержанием SiC (10 об. % - 10V-1) начинают резко нагреваться при более высокой мощности (64 кВт) и при повышении давления до 120-130 гПа. Для образцов, содержащих 15 об. % SiC (15V-1) резкий рост температуры поверхности наблюдается при менее жестком воздействии – при мощности 64 кВт и более низ-ком давлении 110-120 гПа.

Таблица 18 – Толщины *l* окисленных областей (без учета обедненных по SiC слоев) для образцов керамических материалов HfB<sub>2</sub>/SiC, содержащих 10, 15 и 20 об. % карбида кремния, после воздействия на них потока диссоциированного воздуха

Номер образца	$l_{\text{max}}$ , мкм	$l_{ m min},$ мкм	<i>l</i> средн, МКМ*		
10 об.% SiC					
10V-1	390	30**	140-180		
10V-2	934	480	700-900		
15 об.% SiC					
15V-1	950	375	650-900		
15V-2	980	340	700-900		
20 об.% SiC					
20V-1	710	120**	400-650		
20V-2***	720	160**	300-600		

\*В «горячей» зоне

\*\*В «холодной» зоне

\*\*\*Окисленная часть образца 20V-2 при изготовлении шлифа отслоилась от области, обедненной по карбиду кремния

При этом максимальная температура поверхности для образцов с 10 и 15 об. % SiC устанавливается при значении >2700°С, что близко к температуре плавления наиболее тугоплавкого компонента окисленного слоя (HfO<sub>2</sub>,  $t_{nn}$ = 2780±30 [403], 2820[416]); толщина окисленного слоя для этих образцов приблизительно равна. Для образцов же с содержанием карбида кремния 20 об.% (20V-1, 20V-2) характерно очень быс троеувеличение температуры при достаточно мягких условиях воздействия – уже при наименьшей мощности (45 кВт) и давлении 110 гПа. Максимальная температура поверхности для данных образцов не превышает 2600-2610°С, поэтому и максимальная, и средняя толщина окисленной части меньше на 200-300 мкм. Важное значение имеет также и давление в ходе эксперимента, поскольку от него зависят и концентрация кислорода, и активность протекания процессов испарения летучих оксидов бора и кремния, чюможет отражаться и на цифрах по изменению массы образцов после испытаний. Вцелом, необходимо отметить, что независимо от состава образцов и их пористостивсе онивыдержали воздействие потоков диссоциированного воздуха без разрушения, несмотря на устанавливающуюся при этом высокую температуру (2600-2740°C).



Рисунок 116 – Микроструктура среза образца 45V-1.14 после испытаний; низкотемпературная область, СЭМ, ускоряющее напряжение 20 кВ: более светлыйцвет – тугоплавкий каркас HfO<sub>2</sub>, темный цвет – боросиликатное стекло и слабоокисленная часть образца

Для всех образцов зафиксировано образование на поверхности термобарьерного слоя HfO<sub>2</sub> (на площади, нагретой температур 2600-ДО 2700°С). На участках же, температура которых не превышала 1800-1900°С наблюдается смесь HfO<sub>2</sub> (тугоплавкий каркас – solid pillars – рис. 116) и гафнона, кристаллизовавшегося из расплава боросиликатного стекла с низким содержанием

оксида бора, которое избыточным давлением монооксидов кремния и углерода было выдавлено на поверхность (liquid roof) и, вследствие ее высокой температуры и сравнительно низкого давления в барокамере плазмотрона активно испарялось, постепенно обнажая смоченные стеклом поры HfO<sub>2</sub>-каркаса. Эти явления характерны и для образцов с более высоким содержанием карбида кремния (25, 35, 45 об. %).

Для образца 35V-3 средняя толщина окисленного слоя (без учета обедненного по SiC) составляет ~600÷650 мкм. Изучение микроморфологии и элементного состава приповерхностной зоны выполнялось с применением энергодисперсионного анализа выделенных в Приложении Б.23 микрообластей (~140х140 мкм, отмечены номерами от 1 до 4); элементный состав этих зон приведен в таблице 19. Из приведенных данных можно сделать вывод, что пористый поверхностный слой состоит преимущественно из диоксида гафния, который в большей глубине обогащается диоксидом кремния. На глубине 300-400 мкм, вероятно, образуется существенно более плотный слой боросиликатного стекла (зона № 3), является переходной от окисленной к объемной части образца – наблюдается существенное снижение содержания кислорода.

Таблица 19 – Данные энергодисперсионного элементного анализа микрообластей шлифа образца 35V-3 после плазмохимического воздействия, ат. %.

Обозначение области	Ориент. расстояние от	Hf	O*	B*	Si
(Прил. Б.23)	поверхности, мкм				
1	0-140	34	63	0	3
2	140-280	30	50	0	21
3	280-420	18	54	16	12
4	420-560	11	26	59	4

\*Оценочно

Для образцов, содержащих 45 об. % карбида кремния, также подробно исследовались шлифы после воздействия потока диссоциированного воздуха на их поверхность. Так, для образца 45V-3 показано, что общая толщина окисленного слоя уменьшается со снижением температуры, которая достигалась на поверхности образца при воздействии потока диссоциированного воздуха, и времени выдержки при установившейся температуре >2000°С. В целом, можно выделить несколько слоев окисленной области, как и для образцов с меньшим содержанием SiC. В зоне, подвергшейся воздействию температур ~2500-2700°С (Приложение Б.23-Б.27, рис. 117), на поверхности наблюдается формирование пористого слоя толщиной ~300-400 мкм, вероятно состоящего преимущественно из HfO<sub>2</sub>, имеющего поры размером до 50-100 мкм.

Под ним расположен более плотный слой с горизонтально ориентированными вытянутыми порами, в котором в ходе плазмохимических экспериментов было сконцентрировано выполняющее роль барьера для диффузии кислорода боросиликатное стекло. В еще более глубоких слоях сформирован отличающийся по



Рисунок 117 – Микроструктура высокотемпературной зоны 1 (Приложение Б.19) образца 45V-3 с отмеченными областями для выполнения энергодисперсионного микроанализа

микроструктуре слой, образовавшийся, по всей видимости, в ходе активного окисления карбида кремния (с образованием газообразных СО и SiO из-за пониженного содержания кислорода). Картирование распределения кислорода, кремния и гафния (рис. 118) позволяет более точно оценить толщины этих слоев. Так, видно, что на поверхности концентрируется преимущественно гафний и кислород при некотором неболь-

шом содержании кремния (толщина слоя – примерно 300-400 мкм). В более глубоком и плотном слое толщиной около 200-300 мкм можно видеть снижение концентрации гафния и увеличение содержания кремния и кислорода. Под вторым слоем находится область преимущественного концентрирования гафния, обедненная кремнием и незначительным содержанием кислорода. Толщина этой области составляет приблизительно 200-300 мкм. Вероятно, обедненная по SiC область проявляется на оптических микрофотографиях и является частью более темного слоя с отличающейся микроструктурой (толщиной 600-800 мкм). Количественно изменение взаимного содержания элементов при перемещении по шлифу вглубь материала исследовано с применением EDX-анализа – рис. 117, табл. 20.

Как видно, на расстоянии ~200-300 мкм (точки 7 и 6) от поверхности содержание кремния минимально – 1 ат. %, однако на глубине 400-450 мкм оно увеличивается в девять раз с одновременным небольшим снижением концентрации гафния (спектр 5). Сразу на нижней границе окисленного слоя на расстоянии ~550 мкм от поверхности (спектр 4) наблюдается полное отсутствие (по данным EDXанализа) кремния, однако присутствует уменьшенное содержание кислорода и высокое – гафния. Вероятно, это свидетельствует о том, что под плотным слоем боро-



силикатного стекла, находящегося на расстоянии 400-550 мкм от поверхности, присутствует слой частично окисленного диборида гаф-А ниже ния. на ~50 мкм (спектр 3) непосредственно под этим слоем концентрация кислоуменьшается рода нуля, EDXдо

фиксирует

анализ

Рисунок 118 – Карты распределения кислорода, кремния и гафния в приповерхностных областях образца 45V-3, подвергшегося воздействию потока диссоциированного воздуха (температура на поверхности ~2500-2700 ℃)

наличие лишь гафния (вероятно, в составе диборида гафния). На спектрах же 2 и 1, характеризующих области на расстоянии 650-750 мкм от поверхности наблюдается постепенное увеличение содержания кремния, которое на расстоянии ~800-850 мкм, переходит к концентрации, свойственной для исходного образца HfB<sub>2</sub>/SiC.

Таблица 20 – Содержание Hf, Si и O в микрообластях шлифа образца 45V-3 (высокотемпературная область) после плазмохимического воздействия (EDX, ат. %.)

Обозначение области (рис. 117)	Hf	Si	O*
7	27	1	72
6	29	1	70
5	25	9	66
4	52	0	48
3	100	0	0
2	98	2	0
1	92	8	0

\*Оценочно

Для относительно низкотемпературного участка показано, что и в этом случае формируется многослойная окисленная область, несмотря на ее небольшую толщину (<100 мкм) – рис. 119-120, табл. 21.



Рисунок. 119 – Микроструктуранизкотемпературной зоны 4 (Приложение Б.19) образца 45V-3 с отмеченными областями для выполнения энергодисперсионного микроанализа

На поверхности расположен достаточно неоднородный слой, в составе которого присутствуют как диоксид кремния, так и гафния. На глубине ~50 мкм наблюдается формирование плотного слоя толщиной также около 50 мкм, в составе которого содержание гафния чрезвычайно мало; вероятно, это область концентрации боросиликатного стекла в порах каркаса на основе HfO<sub>2</sub>. Далее (спектр 3) при суще-



шении содержания гафния очень значительно снижается концентрация кремния и, что даже более заметно. кислорода. Видимо, эта область может быть отнесена к зоне мало окисленного либорида гафния из которого удалена

повы-

ственном

Рисунок 120 – Карты распределения О, Si и Hf в приповерхностных областях образца 45V-3, подвергшегося воздействию потока диссоциированного воздуха (температура на поверхности ~1700-1800 °C)

некоторая часть кремния за счет образования монооксидов кремния и углерода (а некоторая часть SiO подвергается окислению на нижней границе боросиликатного стекла, через которое осуществляется диффузия кислорода).

В более глубоких слоях наблюдается пониженное содержание кислорода, сравнительно невысокое содержание кремния и концентрирование гафния. Вероятно, этот слой толщиной 300-400 мкм состоит из частично окисленного HfB<sub>2</sub> с пониженным содержанием SiC, который участвует в активном окислении.

Таблица 21 – Содержание Hf, Si и O в микрообластях шлифа образца 45V-3 (низкотемпературная область) после плазмохимического воздействия (EDX, ат. %)

Обозначение области (рис. 119)	Hf	Si	0*
1	19	31	48
2	0,5	19	78
3	26	15	38

\*Оценочно

Более тщательное исследование структуры окисленной области, температура которой в ходе испытания не превышала 1950-2000°С (образец 45V-1.14), методом СЭМ привело к необходимости повышения ускоряющего напряжения с 1 до 20 кВ. На рис. 116 можно видеть, что слоя является композиционным, состоящим из пористого каркаса (светлые участки), заполненного боросиликатным стеклом. Для приповерхностных участков построены карты распределения гафния, кремния и кислорода (рис. 121), позволяющие наблюдать многослойную структуру приповерхностной области образца. На соответствующих микрофотографиях отмечены отдельные зоны, для которых проводился энергодисперсионный элементный анализ. Для низкотемпературной области наиболее близко к поверхности фиксировалось атомное соотношение Hf:Si ~0,5, которое на расстоянии 250-600 мкм от поверхности (точки 2 и 3) увеличилось до значений 1,30-1,33 (что характерно при обеднении по карбиду кремния), а для областей 4 и 5 содержание кремния постепенно повышается. Для высокотемпературной области отмечено, что для точек 1 и 2 соотношение гафния к кремнию близко к единице (хотя на поверхности и зафик-



Рисунок 121 – Карты распределения O, Si и Hf в приповерхностных областях образца 45V-1.14: сверху – низко-, внизу – высокотемператцурные участки

сировано практически полное отсутствие кремния). Вероятно, это связано с наличием на поверхности каналов и пор каркаса HfO<sub>2</sub> тонкого слоя боросиликатного стекла, которое, как известно, хорошо смачивает оксиды циркония и гафния. На расстоянии от поверхности 400-500 мкм содержание кремния практически в два раза выше, чем для гафния, что соответствует глубине расположения малопористого слоя боросиликатного стекла (точки 2 и 3). Для более глубоких слоев характерно резкое снижение количества кремния, что особенно

свойственно области, отмеченной точкой 6, где атомное соотношение Hf:Si составляет 2,5.

Особенностью выполненных плазмохимических экспериментов являлось то, что охлаждение с максимальной температуры (2000-2700°С) до ~ 1000°С проводилось в течение 3-5 сек, однако ни для одного из образцов не наблюдалось характерного для керамических изделий растрескивания даже при перепаде ~1500° за 3 сек, что говорит об их хорошей теплопроводности, несмотря на достаточно высокое содержание карбида кремния. Отсутствие трещин в объеме материала подтверждено с применением метода рентгеновской компьютерной микротомографии – Приложение Б.33-Б.34. Из-за близости рентгеновской плотности диборида и диоксида гафния различить окисленную поверхностную и объемную часть образца затруднительно, хотя при высоком увеличении это возможно за счет различной микроморфологии.

## 3.5. Заключение по главе 3

Методом искрового плазменного спекания при температуре <1500°С и давлении 25,5 МПа получены керамические образцы HfB<sub>2</sub>/SiC с содержанием карбида кремния 10, 15, 20, 25, 35 и 45 об. %, показано, что в выбранных условиях расчетная пористость находится в интервале 20-39 % (за исключением образца 15V-3, для которого пористость составила 49 %). Показано, что в целом наблюдается тенденция к снижению пористости по мере увеличения содержания карбида кремния. Установлено, что уже после изготовления без специальной полировки на поверхности образцов отсутствуют существенные дефекты, шероховатость соответствует рекомендуемой в литературе для применения в условиях высокоскоростных потоков воздуха. Полученные образцы изучены с применением РФА, СЭМ, ИК-спектроскопии.

С использованием высокочастотного индукционного плазмотрона ВГУ-4 изучено поведение данных материалов в условиях нагрева под воздействием дозву-кового потока диссоциированного воздуха (мощность анодного питания – 45÷72 кВт, давление в барокамере плазмотрона – 100-200 гПа, энтальпия потока 28.2-35.3 МДж/кг).

В целом, для всех образцов, независимо от состава, наблюдалось сходное поведение: в некоторый момент на краю образца (редко – в областях микронеоднородности на поверхности) образуются локальные участки, имеющие температуру ~2500-2750°C и которые, по мере воздействия, постепенно увеличивают свою площадь, что и обуславливает повышение средней температуры поверхности образца, измеряемой пирометром спектрального отношения. Максимальная средняя температура, измеренная пирометром спектрального отношения и усредненная по центральной части образца диаметром ~5 мм, для образцов, подвергнутых длительному (30-42 мин) воздействию варьировалась от 2400 до 2740°С.

Изменение состава газовой фазы в пограничном слое над поверхностью образцов исследовалось с использованием данных эмиссонной спектроскопии. Установлено, что на первых секундах после ввода образца в струю происходит окисление HfB<sub>2</sub>, вследствие чего и из-за достаточно высоких температур на поверхности (ориентировочно 1550-1650°C) происходит испарение оксида бора (по данным эмиссионной спектроскопии газовой фазы пограничного слоя над поверхностью образцов). Однако в течение десятков секунд наблюдается резкое снижение интенсивности линий бора, что связано с окислением SiC и формированием слоя боросиликатного стекла, связывающего оксид бора, которое выполняет роль преграды диффузии кислорода для окисления более глубоких слоев материала.

При дальнейшем увеличении мощности анодного питания и давления в барокамере плазмотрона происходит рост средней температуры поверхности образца, однако после достижения средней температуры, измеренной пирометром, значений 1800-1900°С происходит ее резкий рост до значений существенно выше 2000°С. Использование термовизора позволило установить, что на начальных этапах испытания образец прогревается относительно равномерно (1500-1800°С в зависимости от мощности и давления), а далее на краях образцов или в областях микронеоднородностей появляются области с температурой выше 2000-2500°С, чему соответствует резкий рост интенсивности линий бора и кремния. То есть при этих условиях происходит испарение обоих компонентов стекла – оксидов бора и кремния, это обнажает пористый каркас HfO<sub>2</sub>, на поверхности которого и в чьих каналах и порах оно локализовалось при температурах поверхности менее 1900-2000°С. Благодаря низкой теплопроводности и высокой каталитичности оксида гафния в процессах поверхностной рекомбинации атомарных кислорода и азота после испарения боросиликатного стекла на поверхности устанавливается температура ~2500-2700°С, которая стимулирует дальнейшее испарение стекла рядом со своими
границами и приводит к разрастанию площади таких перегретых участков, повышая таким образом среднюю температуру поверхности образца.

Показано, что после установления температуры ~2600-2700°С наблюдается быстрое (в течение 1-2 мин, редко – до 4 мин) снижение количества бор- и кремнийсодержащих соединений в пограничном слое. Вероятно, этот процесс связан с тем, что появляющийся на поверхности после испарения боросиликатного стекла пористый каркас на основе HfO<sub>2</sub> играет роль термобарьерного покрытия и дает возможность, несмотря на высокую температуру поверхности ~2500-2700°С, в более глубоких слоях установиться температуре ~1550-1750°С (рис. 122), что и приводит к уменьшению интенсивности испарения компонентов слоя стекла, повышению его вязкости, что не противоречит описанным в [6, 17, 35] вариантам механизма окисления подобных композиционных материалов.



Рисунок 122 – Схема взаимного расположения слоев в окисленной области образцов в результате плазмохимическог о воздействия при температуре поверхности 2500-2700°С

Установлено, что после 30-42-минутного воздействия потока диссоциированного воздуха на образец, а также в результате резкого (200-500°/с) охлаждения не произошло разрушения материалов или отслоения окисленного слоя.

РФА показал, что на поверхности образцов в областях воздействия температуры 2500-2700°С образуется окисленный слой из моноклинного HfO<sub>2</sub>, в областях же с меньшими температурами (1600-1950°С) из расплава оставшегося на поверхности боросиликатного стекла кристаллизуется гафнон (~60 %), присутствует и каркас HfO<sub>2</sub> (монокл.); в некоторых случаях наблюдаются рефлексы, соответствующие фазе HfB<sub>2</sub>.

Совокупные данные оптической микроскопии и СЭМ с энергодисперсионным элементным анализом свидетельствуют и о различии микроструктуры поверхности указанных областей: для высокотемпературных областей свойственно формирование пористой поверхности (присутствует очевидное бимодальное распределение пор по размерам), а для низкотемпературных – образование либо более гладкой стекловидной поверхности, либо стекловидной поверхности со следами интенсивного испарения компонентов стекла (лопнувших пузырьков), либо композиционного слоя, состоящего из пористого каркаса HfO<sub>2</sub>, заполненного боросиликатным стеклом, в случае пограничного состояния между высоко- и низкотемпературными участками.

Установлено, что толщина и структура окисленного слоя образца существенно зависит от температуры на поверхности, давления в барокамере плазмотрона и времени выдержки при температурах выше 2000°С. Так, для областей, подвергшейся длительному воздействию температур >2000°С, образуется достаточно толстая многослойная система. На поверхности концентрируется преимущественно диоксид гафния в виде пористого слоя толщиной около 300-400 мкм, ниже расположена область с повышенным содержанием боросиликатного стекла (толщиной 200-300 мкм), а в более глубоких слоях находится зона незначительно окисленного HfB<sub>2</sub>, обедненная по SiC за счет активного окисления последнего (толщиной ≤800 мкм).

Для областей, подвергшихся воздействию существенно меньших температур 1650-1800°С, также образуется окисленная область со сложной микроструктурой, причем в слоях, находящихся под областью локализации боросиликатного стекла и каркаса HfO<sub>2</sub> также формируется зона существования малоокисленного диборида гафния, обедненного по SiC. Суммарная толщина данной многослойной системы

составляет ~400-500 мкм, причем непосредственно на окисленную часть приходится не более 100 мкм.

Изменение массы образцов HfB<sub>2</sub>/SiC (10-45 об. % SiC) за счет окисления и уноса потоком воздушной плазмы испарившихся продуктов в течение 30-42 мин находилось в интервале от -3,6 до +2,4 %.

Явление существенного уменьшения средней температуры поверхности и скорости ее увеличения до величины >2000°С в случае, если образец касается водоохлаждаемой державки (10V-1, 20V-3) косвенно свидетельствует о высокой теплопроводности полученных материалов (несмотря на их достаточно высокую пористость).

Показано, что несмотря на устоявшееся в литературе мнение о том, что содержание карбида кремния более 30 % приведет к уменьшению стойкости к термическому удару из-за снижения теплопроводности композиционного материала в целом, для образцов, содержащих 35 и 45 об. % SiC, не отмечалось разрушения при резком нагреве или охлаждении, что можно отнести также к положительному влиянию достаточно большой пористости.

Установлено, что варьирование пористости образцов от 20 до 49 % не приводит к кардинальному изменению толщины окисленных областей (как высоко-, так и низкотемпературных). Это свидетельствует о том, что образовавшееся боросиликатное стекло, заполняя поры и каналы, и в случае пористых образцов препятствует диффузии кислорода вглубь материала.

Выполненные исследования подтверждают перспективность полученных материалов, изготовленных с применением искрового плазменного спекания, для применения при сверхвысоких температурах на воздухе.

219