

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ И  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

На правах рукописи

ВОРОТЫЛО СТЕПАН

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

Специальность 05.16.06 - Порошковая металлургия и композиционные  
материалы

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

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

Москва 2020

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	9
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	24
1.1 Физико-химические и механические свойства высокотемпературных керамических соединений – основы СВТКМ .....	24
1.1.1 Бориды тантала, циркония и гафния.....	24
1.1.2 Силициды тугоплавких металлов .....	26
1.1.3 Карбид кремния.....	30
1.2 Методы синтеза порошков высокотемпературных керамических соединений.....	32
1.2.1 Печной синтез .....	32
1.2.2 Электрохимический синтез.....	33
1.2.3 Металлотермический синтез .....	34
1.2.4 Золь-гель синтез .....	34
1.2.5 Пиролиз.....	35
1.2.6 Механохимический синтез .....	36
1.2.7 Испарение – конденсация .....	36
1.2.8 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)....	37
1.2.8.1 Общие сведения .....	37
1.2.8.2 СВС тугоплавких диборидов.....	40
1.2.8.3 СВС дисилицидов тантала и циркония .....	44
1.2.8.4 СВС карбида кремния .....	45
1.3 Методы интенсификации СВС .....	47
1.3.1 Предварительный подогрев .....	47
1.3.2 Прямое пропускание электрического тока .....	47

1.3.3 Применение реакционных атмосфер .....	48
1.3.4 Применение химических добавок .....	48
1.3.4.1 Применение тефлона при СВС карбида кремния .....	49
1.3.5 Механическая активация.....	50
1.3.5.1 Механоактивация в системе Si-C.....	52
1.3.5.2 Механоактивация в системе Ta-Si .....	52
1.3.5.3 Механоактивация в системе Mo-Si.....	53
1.3.5.4 Механоактивация в системе Hf-B .....	53
1.4 Методы консолидации керамико-матричных композитов.....	54
1.4.1 Горячее прессование (ГП).....	54
1.4.2 Искровое плазменное спекание (ИПС).....	55
1.4.3 Интенсификация процессов спекания при использовании многофазных композиционных СВС порошков.....	56
1.5 Методы получения и преимущества иерархически-структурированных керамик.....	57
1.6 Выбор объектов исследования –СВС-систем .....	58
<b>ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....</b>	<b>61</b>
2.1. Исходные материалы .....	61
2.2 Смешение и механическая активация.....	62
2.3 Определение теплоты сгорания реакционных смесей .....	63
2.4 Реализация СВС реакционных смесей.....	63
2.5 Подготовка металлографических шлифов .....	65
2.6 Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная спектро스코пия.....	66
2.7 Просвечивающая электронная микроскопия .....	67

2.8 Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрия .	68
2.9 Рентгеноструктурный фазовый анализ .....	68
2.10 Расчет адиабатической температуры горения .....	68
2.11 Определение скорости и температуры горения.....	69
2.12 Закалка фронтов горения в медном клине .....	71
2.13 Динамическая рентгенография волны горения .....	73
2.14 Определение гранулометрического состава порошков .....	75
2.15 Горячее прессование.....	76
2.16 Измерение плотности компактных продуктов синтеза .....	76
2.17 Измерение твердости и трещиностойкости .....	77
2.18 Измерительное индентирование.....	78
2.19 Эксперименты по окислению в статических условиях.....	79
2.20 Газодинамические испытания керамик .....	79
ГЛАВА 3. МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫЙ СВС (МА-СВС) В СМЕСЯХ Si- C-Ta, Si-C-Ta-C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> , Si-C-Ta-C <sub>волокно</sub> - C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> .....	
3.1 МА СВС в системе Si-C-Ta.....	81
3.1.1 Исследование влияния режимов МА на микроструктуру, фазовый состав и теплоту сгорания смесей Si-C-Ta.....	81
3.1.2 Зависимость макрокинетических параметров горения от состава и режима МА смесей Si-C-Ta .....	83
3.1.3 Исследование фазовых и структурных превращений в волне горения смесей Si-C-Ta.....	85
3.1.3.1 Динамическая рентгенография волн горения.....	85
3.1.3.2 Исследование закаленного фронта горения.....	87
3.1.4 Размол и отмывка продуктов горения. Получение композиционных порошков.....	91



3.2 МА СВС в системе Si-C-Ta-C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> .....	93
3.2.1 Влияние добавки тефлона на микроструктуру, фазовый состав и теплоту сгорания реакционных смесей Si-C-Ta, Si-C-Ta-C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> .....	93
3.2.2 Влияние добавки тефлона на фазовый состав и микроструктуру продуктов горения .....	94
3.2.3 Размол и отмывка продуктов горения. Получение композиционных порошков.....	95
3.3 МА СВС в смесях Si-C-C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> -C <sub>волокна</sub> , Si-C-Ta-C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> -C <sub>волокна</sub> .....	96
3.3.1 Микроструктуры и фазовый состав продуктов горения в смесях Si-C-C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> -C <sub>волокна</sub> .....	97
3.3.2 Микроструктуры и фазовый состав продуктов горения в смесях Si-C-Ta-C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> -C <sub>волокна</sub> .....	101
3.3.3 Механизмы структуро-и фазообразования в волне горения смесей Si-C-Ta-C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> -C <sub>волокно</sub> .....	107
3.3.3.1 Формирование керамической матрицы.....	107
3.3.3.2 Механизм роста карбидокремниевых нановолокон в волне горения.....	109
3.3.4 Оптимизация параметров СВС и содержания углеродных волокон для роста нановолокон карбида кремния .....	111
3.3.5 Размол и отмывка продуктов горения. Получение композиционных порошков.....	114
Выводы по главе.....	114
ГЛАВА 4. МА-СВС В СМЕСЯХ Mo-Hf-Si-B .....	116
4.1. Влияние режима МА на микроструктуру, фазовый состав и теплоту сгорания смесей Mo-Hf-Si-B.....	118
4.2. Зависимость макрокинетических параметров горения от состава и режима механоактивации смесей Mo-Hf-Si-B .....	120

4.2.1 Зависимость макрокинетических параметров горения от состава смесей Mo-Hf-Si-B .....	120
4.2.2 Зависимость макрокинетических параметров горения от способа приготовления смесей Mo-Hf-Si-B .....	123
4.3. Оптимизация режима МА с точки зрения фазового состава продуктов горения .....	125
4.4 Исследование фазовых и структурных превращений в волне горения смесей Mo-Hf-Si-B .....	127
4.4.1 Динамическая рентгенография волн горения .....	127
4.4.2 Исследование закаленного фронта .....	129
4.5 Размол и отмывка продуктов горения. Получение гетерофазных порошков.....	134
Выводы по главе.....	139
ГЛАВА 5. СВС В СМЕСЯХ Zr-Ta-Si-B.....	140
5.1 Раздельный и совместный синтез.....	140
5.2. Исследование макрокинетических параметров горения смесей Zr-Ta-Si-B .....	141
5.3 Исследование фазовых и структурных превращений в волне горения смесей Zr-Ta-Si-B .....	143
5.3.1 Динамическая рентгенография волн горения .....	143
5.3.2 Исследование остановленного фронта горения .....	145
5.4 Размол и отмывка продуктов горения. Получение гетерофазных порошков.....	149
Выводы по главе.....	151
ГЛАВА 6. СВОЙСТВА КЕРАМИК, ПОЛУЧЕННЫХ ГОРЯЧИМ ПРЕССОВАНИЕМ СВС-ПОРОШКОВ .....	152

6.1. Горячее прессование керамик из порошков $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2\text{-MoB}$ .....	152
6.1.1 Механические свойства консолидированных образцов $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2\text{-MoB}$ .....	156
6.1.2 Исследование механизмов и кинетики окисления керамик $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2\text{-MoB}$ в условиях статического окисления .....	157
6.1.2.1 Окисление при 1200 °C .....	157
6.1.2.2 Окисление при 1650 °C .....	166
6.1.3 Исследование механизмов и кинетики окисления керамик $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2\text{-MoB}$ в условиях ГДИ при воздействии высокоэнтальпийного газового потока .....	170
6.2 Горячее прессование керамик $\text{ZrB}_2\text{-TaB}_2\text{-TaSi}_2$ .....	175
6.2.1 Механические свойства керамики $\text{ZrB}_2\text{-TaB}_2\text{-TaSi}_2$ .....	176
6.2.2 Исследование жаростойкости керамик $\text{ZrB}_2\text{-TaB}_2\text{-TaSi}_2$ в условиях ГДИ при воздействии высокоэнтальпийного газового потока .....	177
6.3 Горячее прессование керамик $\text{SiC-TaSi}_2$ .....	179
6.3.1 Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрия продуктов горения при нагреве до 1800 °C .....	179
6.3.2 Оптимизация режимов горячего прессования порошков $\text{SiC-TaSi}_2$ .....	181
6.3.3 Механические свойства керамик из порошков $\text{SiC-TaSi}_2$ .....	183
6.4 Горячее прессование керамик из порошков $\text{SiC-TaSi}_2\text{-SiC}_{\text{HВ}}$ .....	184
6.4.1 Механические свойства консолидированных образцов $\text{SiC-TaSi}_2\text{-SiC}_{\text{HВ}}$ .....	184
6.5 Горячее прессование керамик из порошков $\text{SiC-TaSi}_2\text{-C}_{\text{ВОЛОКНО}}\text{-SiC}_{\text{HВ}}$ ...	185
6.5.1 Механические свойства керамик из порошков $\text{SiC-TaSi}_2\text{-C}_{\text{ВОЛОКНО}}\text{-SiC}_{\text{HВ}}$ .....	186

ГЛАВА 7. АППРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ .....	189
7.1 Получение двухслойных мишеней-катодов для магнетронного напыления высокотемпературных трибологических покрытий .....	189
7.2 Магнетронное напыление и исследование высокотемпературных трибологических покрытий. ....	191
7.3 Трибологические свойства при комнатной и повышенных температурах для покрытий, нанесенных с использованием многокомпонентных двухслойных мишеней-катодов Ta-Si-C/Mo .....	195
7.4 Оценка стойкости к окислению для покрытий, нанесенных с использованием многокомпонентных двухслойных мишеней-катодов Ta-Si-C/Mo.....	201
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ .....	203
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	206
ПРИЛОЖЕНИЕ А: Ноу-хау «Состав и способ получения керамики на боридной, карбидной и силицидной основе, стойкой к динамическому воздействию высокотемпературного газового потока» .....	252
ПРИЛОЖЕНИЕ Б: ТУ «Композиционные керамические мишени-катоды на основе силицида тантала и карбида кремния для ионно-плазменного осаждения многокомпонентных высокотемпературных покрытий» .....	253
ПРИЛОЖЕНИЕ В: Акт изготовления опытной партии двухслойных мишеней-катодов TaSi <sub>2</sub> -SiC .....	254
ПРИЛОЖЕНИЕ Г: Акт испытаний двухслойных мишеней-катодов TaSi <sub>2</sub> -SiC .....	255

## ВВЕДЕНИЕ

Повышение температурного диапазона эксплуатации и энергонагруженности машин и механизмов требует создания материалов и покрытий нового поколения, обеспечивающих оптимальное сочетание механических, теплофизических и химических свойств: высокую твердость, теплопроводность, трещиностойкость, стойкость к окислению и коррозии в широком температурном интервале, низкий коэффициент трения, фазовую стабильность и сопротивление ползучести при повышенных температурах [1-4].

В настоящее время конструкционные материалы для высокотемпературных применений, в частности для производства нагревателей печей, концентраторов солнечного излучения, катодов-мишеней для ионно-плазменного напыления, чехлов термопар, представлены главным образом композициями на основе SiC и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, суперсплавами на основе Ni, Cr или Fe, а также углеродными материалами [1, 5]. Композиты на основе карбидокремниевой керамики обладают высокими механическими свойствами и стойкостью к окислению на воздухе при температурах до 1600 °C, но характеризуются низкой стойкостью при термоциклировании, низкой коррозионной стойкостью к парам воды; резким снижением стойкости к окислению в присутствии катионов и солей щелочных и щелочноземельных металлов; снижением механических свойств при интенсивном окислении [6,7].

Сплавы группы фехраль, нихром получили широкое распространение для работы при температурах до 750 °C, но они не могут применяться при более высоких температурах из-за склонности к ползучести и окислению. Углеродные материалы хоть и обладают высокими механическими свойствами в широком интервале температур, но склоны к интенсивному окислению при температурах выше 600 °C.

Для преодоления указанных выше недостатков в ведущих странах мира ведется активная разработка сверхтугоплавких керамических материалов (СТКМ) нового поколения на основе боридов, карбидов и силицидов переходных металлов 4-6 групп (Mo, Ta, Zr, Hf.). Тугоплавкие карбиды, бориды и нитриды переходных металлов обладают необходимыми характеристиками и перспективны для применения, как в качестве конструкционных керамических материалов, так и в качестве функциональных покрытий, работающих при повышенных температурах [8-10]. Однако широкое внедрение таких высокотемпературных конструкционных материалов на их основе сдерживается низкой трещиностойкостью, недостаточной воспроизводимостью механических свойств, сложностью консолидации керамики до беспористого состояния и недостаточно высокой стойкостью к высокотемпературному окислению [11].

Для повышения эксплуатационных свойств этих материалов критически важной задачей является оптимизация их состава и микроструктуры. Жаростойкость карбидов и боридов переходных металлов определяется образованием защитного оксидного слоя, который выступает в роли диффузионного барьера, замедляя проникновение кислорода внутрь изделия [12]. Однако при температурах выше 1100 °C образующиеся оксидные слои подвергаются интенсивному разрушению и теряют защитные свойства из-за фазовых переходов, интенсивного испарения, механического разупрочнения защитного слоя.

Предотвратить разрушение оксидных слоев можно путем добавления кремнийсодержащих соединений  $\text{SiC}$ ,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{ZrSi}_2$ ,  $\text{TaSi}_2$  [13,14]. Введенные в состав керамики кремнийсодержащие соединения при окислении формируют слой  $\text{SiO}_2$  либо боросиликатного стекла, которое сохраняет стабильность и защитные свойства вплоть до 2000 °C, а также обладает эффектом самозалечивания образующихся дефектов. Другие пути повышения жаростойкости включают в себя легирование с целью образования твердых

растворов и формирование микроструктуры, обеспечивающей минимизацию диффузии кислорода вглубь материала.

Из литературы известна высокая эффективность легирующих добавок  $TaSi_2$ ,  $Ta_5Si_3$ ,  $Si_3N_4$ ,  $SiC$  в количестве до 30 об. % к керамикам на основе  $ZrB_2$  и  $HfB_2$  [15-18]. Помимо повышения жаростойкости (стойкости к высокотемпературному окислению), силицидные фазы также интенсифицируют спекание тугоплавких боридов, повышают их прочность за счет уменьшения остаточной пористости и модифицирования зеренной структуры [19,20].

В последние годы предложены новые подходы для комплексного повышения эксплуатационных свойств СТКМ. Среди них - армирование керамики на основе тугоплавких карбидов, боридов и нитридов переходных металлов нановолокнами  $SiC$  и  $Si_3N_4$  [21]; формирование иерархической микроструктуры материала [22]; создание у материалов микроградиентной структуры (формирование твердых растворов с высокими концентрационными градиентами внутри отдельных зерен) [23]. Из перечисленных подходов на данный момент наиболее подробно исследованы керамико-матричные композиты, упрочненные нановолокнами  $SiC$  и  $Si_3N_4$ . В тоже время внедрение таких композитов сдерживается недостатками традиционного метода порошковой металлургии: требованием высокой чистоты исходных порошков; трудностью получения сплавов в компактном состоянии; сложное технологическое оборудование; высокая продолжительность технологического цикла; большие энергозатраты. Эти факторы увеличивают себестоимость готовых изделий из СТКМ [24].

Кроме того, ряд проблем технического характера возникает при армировании композиционной керамики нановолокнами, в том числе: сложность и дороговизна крупнотоннажного производства нановолокон  $SiC$  и  $Si_3N_4$  по существующим технологиям каталитического осаждения и инфильтрации из газовой фазы; использование катализаторов (чаще всего – металлов группы железа), что может приводить к загрязнению получаемых

нановолокон металлом снижении их высокотемпературной прочности и стойкость к окислению; сложность получения равномерного распределения нановолокон в керамической матрице в силу их высокой склонности к агломерации при перемешивании [25].

Одним из эффективных методов получения СТКМ является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), с помощью которого синтезированы материалы на основе боридов и силицидов тантала, циркония, титана, молибдена, и других металлов [26]. Синтезом из элементов в одну стадию можно получать не только тугоплавкие соединения, но и твердые растворы и композиционные материалы на их основе [27]. Метод СВС характеризуется высокой эффективностью, гибкостью и экономичностью, и позволяет получать широкий спектр керамических материалов с различной морфологией, в том числе в виде нановолокон [28].

В частности, метод СВС позволяет получать армированные композиционные керамические материалы *in situ*, т.е. матрица и нановолокна синтезируются одновременно в волне горения. Формирование нановолокон  $\text{SiC}$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  *in situ* и их влияние на свойства композитов в настоящее время активно исследуются [29-33]. Также следует отметить, что в ряде работ подчеркивается повышенная спекаемость порошковых прекурсоров, полученных методом СВС [34,35].

В качестве объектов исследования были выбраны системы  $\text{TaSi}_2\text{-SiC}$ ,  $\text{ZrB}_2\text{-TaB}_2\text{-TaSi}_2$ ,  $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2\text{-MoB}$ . Магнетронные покрытия в системе  $\text{Ta-Si-C}$  находят широкое применение в области микроэлектроники. В связи с этим перспективно изготовление катодов-мишеней для магнетронного напыления из дискретно-армированной и/или иерархически-структурированной керамики с повышенной трещиностойкостью, что обеспечит больший ресурс работы катодов-мишеней. Кроме того, в силу высокой стойкостью к окислению покрытия в системе  $\text{Ta-Si-C}$  перспективны для высокотемпературных трибологических применений.



Керамика в тройной системе Mo–Si–B считается наиболее перспективным классом материалов для замены сложнолегированных многокомпонентных суперсплавов на основе никеля, кобальта и хрома благодаря высоким физико-механическим характеристикам при повышенных температурах. Данные материалы привлекли широкий научный и технологический интерес из-за их высокой стойкости к окислению до 1450 °С в течение 300 часов, трещиностойкости (до 10 МПа·м<sup>1/2</sup> при комнатной температуре и 20 МПа·м<sup>1/2</sup> при 1200 °С), прочности на изгиб (500 МПа при комнатной температуре и 400-500 МПа при 1200 °С), высокому сопротивлению ползучести при  $T > 1200$  °С, а также относительно изотропному коэффициенту теплового расширения ( $7.5 \div 7.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Керамики в данной системе широко применяются в качестве нагревателей электропечей. Легирование диборидом гафния позволит повысить твердость и высокотемпературную стойкость к окислению данных керамик. Ранее было показано, что в системе Mo-Si-B наибольшей стойкостью к окислению обладает состав 90%MoSi<sub>2</sub>-10%MoB; данный состав был выбран в качестве базового и легировался добавкой 34% HfB<sub>2</sub>.

Керамики на основе диборидов циркония и твердого раствора на его основе перспективны для применения в качестве высокотемпературных концентраторов солнечного излучения в области возобновляемой энергетики. Кроме того, твердый раствор (Zr,Ta)B<sub>2</sub> показал комплекс механических свойств, значительно превышающий исходные диборидные фазы (твердость до 70 ГПа). В качестве базового состава был выбран 80%ZrB<sub>2</sub>-20%TaB<sub>2</sub>; данный состав легировали введением 35% TaSi<sub>2</sub>.

Морфология зерен диборидов тантала, гафния и циркония значительно меняется при их кристаллизации из кремнийсодержащих расплавов, что может позволить сформировать иерархическую структуру керамических продуктов. Термодинамический анализ показал, что в кремнийсодержащих системах Ta-Si-C, Mo-Hf-Si-B, Zr-Ta-Si-B возможно протекание вторичных химических превращений в зонах догорания и структурообразования, которые

могут позволить сформировать иерархически-структурированные высокотемпературные керамические композиты с повышенными эксплуатационными характеристиками.

**Целью работы является** разработка способов получения новых дискретно-армированных и иерархически-структурированных керамико-матричных композиционных материалов в системах  $\text{TaSi}_2\text{-SiC}$ ,  $\text{ZrB}_2\text{-TaB}_2\text{-TaSi}_2$ ,  $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2\text{-MoB}$ .

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

- 1) Исследование влияния режимов смешивания и механического активирования (МА) на микроструктуру, фазовый состав, макрокинетические параметры горения реакционных смесей  $\text{Si-C-Ta}$ ,  $\text{Si-C-Ta-(C}_2\text{F}_4)$ ,  $\text{Ta-Zr-Si-B}$ ,  $\text{Mo-Hf-Si-B}$ , а также на структуру и фазовый состав продуктов горения;
- 2) Исследование стадийности фазовых и структурных превращений в волне горения реакционных смесей в системах  $\text{Si-C-Ta}$ ,  $\text{Si-C-Ta-(C}_2\text{F}_4)$ ,  $\text{Ta-Zr-Si-B}$ ,  $\text{Mo-Hf-Si-B}$ ;
- 3) Отработка режимов размола продуктов горения для получения гетерофазных порошков с заданным гранулометрическим составом;
- 4) Получение методами горячего прессования и силового СВС-компактирования дискретно-армированных и иерархически-структурированных керамико-матричных композиционных материалов  $\text{TaSi}_2\text{-SiC}$ ,  $\text{ZrB}_2\text{-TaB}_2\text{-TaSi}_2$ ,  $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2\text{-MoB}$ . Установление взаимосвязей между составом, структурой и свойствами.
- 5) Получение и апробация экспериментальных образцов мишеней-катодов в системе  $\text{Ta-Si-C}$ , а также покрытий, полученных магнетронным распылением данных мишеней.

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

- Проект Российского научного фонда № 14-19-00273 «Твердые температурно-адаптирующиеся самосмазывающиеся нанокomпозиционные покрытия»;

- Проект Российского научного фонда № 19-19-00117 «Перспективные функциональные композиционные материалы и покрытия для высокотемпературных областей применения»;

- Проект № 11.1207.2017/ПЧ «Разработка технологии получения жаростойкой боридно-силицидной керамики для теплонагруженных узлов ракетно-космической техники» в рамках государственного задания Минобрнауки России в сфере науки;

- Проект № 0718-2020-0014 «Разработка иерархически структурированных дискретно-армированных и дисперсно-упрочненных термостабильных материалов для теплонагруженных узлов перспективной ракетно-космической техники», выполняемых коллективами научных лабораторий образовательных организаций высшего образования в рамках государственного задания Минобрнауки России в сфере науки по созданию лаборатории «In situ диагностики структурных превращений»;

- Грант К2-2018-013 «Получение новых металлических и керамико-металлических композитов с использованием перспективных методов консолидации материалов и исследование механизмов формирования их структуры» в рамках *программы повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров «5-100».*

### **Научная новизна**

1) Установлено, что формирование иерархически-структурированной керамики  $TaSi_2$ -SiC происходит в волне горения смеси Ta-Si-C в результате протекания химической реакции кремния с карбидом тантала в зоне догорания при температуре ниже 1405 °С, что ведет к появлению вторичных наноразмерных выделений  $TaSi_2$  и SiC вокруг первичных субмикронных зерен этих фаз;

- 2) Добавки тантала катализируют процесс in-situ формирования нановолокон карбида кремния  $\text{SiC}_{\text{нв}}$  в волне горения смесей  $\text{Si-C-Ta-C}_2\text{F}_4$  ( $\text{C}_{\text{волокна}}$ ). Найдены оптимальные значения температуры горения, диаметра брикетов реакционных смесей и концентрации углеродных волокон, обеспечивающие наибольшее содержание нановолокон в продуктах горения;
- 3) Установлено, что наличие кремниевого расплава в волне горения смесей  $\text{Mo-Hf-Si-B}$  играет ведущую роль в формировании прослоек игольчатых субмикронных выделений  $\text{HfB}_2$  по границам первичных микронных зерен  $\text{MoSi}_2$  и  $\text{MoB}$ ;
- 4) На примере системы  $\text{Mo-Hf-Si-B}$  показано, что механическое активирование реакционных смесей способствует получению продуктов синтеза с характерной иерархической структурой, а именно приводит к уменьшению размера вторичных выделений  $\text{HfB}_2$  и увеличению толщины прослоек данных выделений;
- 5) Предложен механизм самоорганизации многослойных оксидных пленок с нановыделениями силиката гафния при окислении иерархически-структурированной керамики  $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2\text{-MoB}$ , а также показана роль данного механизма в повышении стойкости керамики к окислению в условиях газодинамических испытаний;
- 6) В системе  $\text{Ta-Zr-Si-B}$  показана роль кремниевого расплава в формировании метастабильной структуры продуктов горения с ярко выраженными концентрационными градиентами внутри отдельных боридных зерен;
- 7) Установлен эффект двухкратного снижения коэффициента трения и величины приведенного износа наноструктурных покрытий  $\text{Ta-Si-C-N}$  с ростом температуры до  $800^\circ\text{C}$  в результате образования в продуктах износа трубчатых наноструктур силиката тантала  $\text{TaSi}_x\text{O}_y$  и изменения механизма трения со скольжения на качение.

## **Практическая значимость**

1. Установлены оптимальные технологические режимы получения новых керамических материалов TaSi<sub>2</sub>-SiC (относительная плотность  $\rho = 97\%$ , твердость  $HV_{10} = 19,1$  ГПа, трещиностойкость  $K_{IC} = 6,7$  МПа·м<sup>1/2</sup>), TaSi<sub>2</sub>-SiC-SiC<sub>нановолокна</sub> ( $\rho = 98\%$ ,  $HV_{10} = 19$  ГПа,  $K_{IC} = 7,8$  МПа·м<sup>1/2</sup>), TaSi<sub>2</sub>-SiC-C<sub>волокна</sub>-SiC<sub>нановолокна</sub> ( $\rho = 98\%$ ,  $HV_{10} = 19$  ГПа,  $K_{IC} = 12,5$  МПа·м<sup>1/2</sup>), ZrB<sub>2</sub>-TaB<sub>2</sub>-TaSi<sub>2</sub> ( $\rho = 98\%$ ,  $HV_{10} = 19,2$  ГПа,  $K_{IC} = 3,5$  МПа·м<sup>1/2</sup>), MoSi<sub>2</sub>-HfB<sub>2</sub>-MoB ( $\rho = 99,6\%$ ,  $HV_{10} = 19,5$  ГПа,  $K_{IC} = 7,16$  МПа·м<sup>1/2</sup>), а также режимы осаждения трибологических наноструктурных покрытий Ta-Si-C-N с твердостью 26 ГПа, модулем упругости 270 ГПа, коэффициентом трения 0,2 при нагрузке 1 Н, линейной скорости скольжения 10 см/с в паре с контр телом из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 800 °С.

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

3. Во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» зарегистрированы технологические условия ТУ 24.45.30-039-11301236-2019 «Дисковые керамические мишени-катоды на основе силицида тантала и карбида кремния для ионно-плазменного осаждения многокомпонентных высокотемпературных триботехнических покрытий» и разработана технологическая инструкция ТИ 47-11301236-2019 на производство дисковых керамических мишеней-катодов на основе силицида тантала и карбида кремния для ионно-плазменного осаждения многокомпонентных высокотемпературных покрытий.

**Теоретическую значимость** имеет выявленная тенденция к формированию иерархических микроструктур (в том числе метастабильных) в волнах горения реакционных смесей, состоящих из одного или двух

переходных металлов IV-VI групп, кремния и неметаллического реагента (углерод, бор).

### **Достоверность полученных результатов**

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

### **Апробация работы**

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

## **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Технологические режимы механического активирования (МА) реакционных смесей, а также условия синтеза гетерофазных порошковых материалов на основе  $\text{TaSi}_2\text{-SiC}$ ,  $\text{TaSi}_2\text{-SiC-SiC}_{\text{нв}}$ ,  $\text{TaSi}_2\text{-SiC-SiC}_{\text{нв}}\text{-C}_{\text{волокна}}$ ,  $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2\text{-MoB}$ ,  $\text{ZrB}_2\text{-TaB}_2\text{-TaSi}_2$ .
2. Реакционные механизмы, ответственные за формирование в волне горения иерархически-структурированных керамических материалов в кремнийсодержащих системах  $\text{Ta-Si-C}$ ,  $\text{Mo-Hf-Si-B}$ ,  $\text{Zr-Ta-Si-B}$ .
3. Результаты комплексных исследований структуры, механических, трибологических и эксплуатационных свойств перспективных составов СВТКМ, полученных горячим прессованием и силовым СВС-компактированием, а также результаты исследования осажденных наноструктурных покрытий в системе  $\text{Ta-Si-C-N}$ , полученных магнетронным распылением катодов-мишеней.

## **Публикации**

По материалам диссертации имеется 25 публикаций, в том числе 14 статей в журналах из перечня ВАК и входящих в базы данных Scopus, Web of Science, 11 тезисов и докладов в сборниках трудов конференций. На основании результатов работы оформлено 2 “Ноу-хау”.

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

1. A.Yu. Potanin, **S. Vorotilo**, Yu.S. Pogozhev, S.I. Rupasov, T.A. Lobova, E.A. Levashov. Influence of mechanical activation of reactive mixtures on the microstructure and properties of SHS-ceramics  $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2\text{-MoB}$  // *Ceramics International*, 45 (2019) 20354-20361. DOI: [10.1016/j.ceramint.2019.07.009](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.009)
2. A.Yu. Potanin, **S. Vorotilo**, Yu.S. Pogozhev, S.I. Rupasov, P.A. Loginov, N.V. Shvyndina, T.A. Sviridova, E.A. Levashov. High-temperature

oxidation and plasma torch testing of  $\text{MoSi}_2\text{--HfB}_2\text{--MoB}$  ceramics with single-level and two-level structure // Corrosion Science 158 (2019) 108074. DOI: [10.1016/j.corsci.2019.07.001](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.07.001)

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

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

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

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

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

8. **S. Vorotilo**, A.Y. Potanin, Y.S. Pogozev, N.A. Kochetov, D.Y. Kovalev, Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramics  $\text{MoSi}_2\text{--HfB}_2\text{--MoB}$  // Ceramics International №45 (2019) 96-107. DOI: [10.1016/j.ceramint.2018.09.138](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.138)

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



10. **S. Vorotilo**, E.A. Levashov, V.V. Kurbatkina, D.Y. Kovalev, N.A. Kochetov, Self-propagating high-temperature synthesis of nanocomposite ceramics TaSi<sub>2</sub>-SiC with hierarchical structure and superior properties // Journal of the European Ceramic Society, 38 (2018) 433-443. DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2017.08.015](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.08.015)

11. **С. Воротыло**, Е.Д. Полозова, Е.А. Левашов. Особенности синтеза высокотемпературной керамики TaSi<sub>2</sub>-SiC, in situ армированной дискретными нановолокнами карбида кремния // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия 6 (2018) 72-76. DOI: [10.17073/0021-3438-2018-6-72-76](https://doi.org/10.17073/0021-3438-2018-6-72-76)

12. **С. Воротыло**, Ю.С. Погожев, А.Ю. Потанин. Получение высокотемпературной керамики MoSi<sub>2</sub>-MoB-HfB<sub>2</sub> сочетанием методов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и горячего прессования // Цветные металлы 9 (2018) 58-65. DOI: [10.17580/tsm.2018.09.09](https://doi.org/10.17580/tsm.2018.09.09)

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

#### **Публикации в материалах научно-технических конференций:**

1. SHS of advanced heat-resistant ceramics in the MeIV(-MeVI)-Si-B(C) system, Potanin A.Yu., Yatsuk I.V., Vorotilo S., Pogozhev Yu.S., Kovalev D.Yu., Levashov E.A. В сборнике: Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business, and Innovations 14th International Symposium. Edited by M.I. Alymov, O.A. Golosova. 2018. С. 191-194.

2. Особенности СВС в системе Ta-Zr-Si-B и свойства полученной боридно-силицидной керамики, Воротыло С., Левашов Е.А. В книге: Синтез и консолидация порошковых материалов Сборник тезисов Международной конференции. 2018. С. 257-258.

3. Перспективные СВС-композиционные материалы для высокотемпературных областей применения, Левашов Е.А., Курбаткина В.В., Погожев Ю.С., Воротыло С. В книге: Синтез и консолидация порошковых материалов Сборник тезисов Международной конференции. 2018. С. 459-462.

4. Фазовые и структурные превращения в процессе МА-СВС в системе Ta-Si-C, Воротыло С., Курбаткина В.В., Левашов Е.А., Ковалев Д.Ю., Кочетов Н.А. В сборнике: Сборник материалов Международная конференция "СВС-50", приуроченная к 50-летию юбилею научного открытия "Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций..." 20 – 21 ноября, 2017, Черногловка, Россия. 2017. С. 91-92.

5. Вклад СВС в создание перспективных композиционных материалов и покрытий для высокотемпературных областей применений, Левашов Е.А., Погожев Ю.С., Курбаткина В.В., Воротыло С., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Штанский Д.В., Вершинников В.И., Санин В.Н. В сборнике: Сборник материалов Международная конференция "СВС-50", приуроченная к 50-летию юбилею научного открытия "Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций..." 20 – 21 ноября, 2017, Черногловка, Россия 2017. С. 134-136.

6. Особенности горения, структурообразования и консолидации керамических материалов в системе Mo-Hf-Si-B, Потанин А.Ю., Воротыло С., Погожев Ю.С., Новиков А.В., Швындина Н.В., Левашов Е.А. В сборнике: Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества сборник материалов VII международной конференции с элементами научной школы для молодежи. 2018. С. 233-234.

7. Перспективные композиционные материалы и покрытия для высокотемпературных областей применения, Левашов Е.А., Погожев Ю.С., Воротыло С., Курбаткина В.В. В сборнике: Современные материалы и передовые производственные технологии (СМПТ-2019) Тезисы докладов международной научной конференции. 2019. С. 61-62.

8. Prospective SHS composites for high-temperature applications, Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Vorotilo S., Pogozhev Yu.S., Patsera E.I. В сборнике: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 2019. С. 012025.

9. SHS in the Ta-Zr-Si-B system and properties of the produced ceramics Vorotilo S., Levashov E.A. В сборнике: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 2019. С. 012054.

#### **Патенты и свидетельства «Ноу-Хау»:**

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

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

#### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, общих выводов, списка использованных источников и 4 приложений. Диссертация изложена на 258 страницах, содержит 30 таблиц, 82 рисунка. Список использованной литературы содержит 435 источников.

## ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 Физико-химические и механические свойства высокотемпературных керамических соединений – основы СВТКМ

#### 1.1.1 Бориды тантала, циркония и гафния

Соединения металлов с бором (бориды) характеризуются высокой температурой плавления, стойкостью в агрессивных средах, а также металлоподобностью, которая обуславливает относительно высокую электро- и теплопроводность боридных фаз [36-38]. В отличие от карбидов, нитридов и гидридов металлов, в боридах образуются ковалентные связи между атомами В, приводя к образованию различных структурных элементов из атомов В, которые могут быть изолированными либо образовывать пары или цепочки. В фазах с содержанием В выше 50 ат. %, атомы бора связаны в каркас из октаэдров  $B_6$  [37]. Бориды состава  $MeB$  (напр.,  $MoB$ ) характеризуются образованием цепочек из атомов бора, в то время как в диборидах ( $ZrB_2$ ,  $TaB_2$ ,  $HfB_2$ ) слои из атомов металла чередуются с графитоподобными сетками атомов бора [36].

Высокая тепло- и электропроводность боридных фаз обусловлена формированием перекрывающимися орбиталями бора и металла единой энергетической зоны; при этом связи  $Me-B$  являются металлоподобными, а связи  $B-B$  - ковалентными. При переходе от низших к высшим боридам ( $Me_3B$  –  $Me_3B_2$  –  $MeB$  –  $Me_3B_4$  –  $MeB_2$ ) происходит усложнение образованных атомами бора структурных элементов и повышение жесткости кристаллической решетки. В данном ряду происходит снижение теплового эффекта образования фаз, возрастает их тугоплавкость, прочность, твердость, стойкость к окислению [37].

Снижение теплоты образования фазы при повышении содержания в ней бора обусловлено ослаблением связи  $Me-B$  и передачей части электронов к

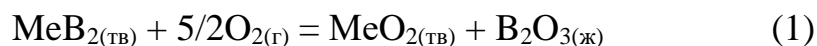
усиливающимися ковалентным связям В-В. Тугоплавкость боридных фаз главным образом зависит от связи Ме-В; наивысшей тугоплавкостью характеризуются дибориды металлов с большими размерами d-орбиталей, что обусловлено повышением числа нелокализованных электронов и усилением связей между сетками из металла и бора в диборидах [36]. Твердость боридов обусловлена направленностью и энергетической прочностью связей в кристаллической решетке, в особенности связей В-В [37].

В Таблица 1 приведены некоторые свойства тугоплавких диборидов, перспективных для использования в качестве компонентов ультравысокотемпературных керамических композитов.

Таблица 1 - Свойства тугоплавких боридов переходных металлов

Соединение	Температура плавления, °С	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Теплопроводность, Вт/(см·К)	Коэффициент термического расширения, · 10 <sup>-6</sup> 1/К
HfB <sub>2</sub>	3250 [39] 3380 [40] – расчетн.	11,18-11,21 [41-43]	51 (300 К), [44] 60 (1300 К) [44] 143 (2300 К) [44]	6,3 – 6,9 (300-2000 К) [44, 45];
ZrB <sub>2</sub>	3040 [39] 3000 [46] 3245 [47] – расчетн.	6,09 [48]; 6,00 [49]	58 (300 К) [44] 64,5 (1300 К) [44] 134,0 (2300 К) [44]	5,9 – 8,62 (300-2000 К) [44,45]
TaB <sub>2</sub>	3037 [50]	11,15 [50]	16 (300-1300 К) [51] 35,2 (2300 К) [51]	8,2 (300 К) [51]
MoB	2070 [52]	9,20 [52]	50,2 (300 К) [51] 27,2 (1300 К) [51]	11 (300 К) [53] 12 (1000 К) [53]

Процессы окисления материалов на основе тугоплавких боридов (в первую очередь циркония и гафния) подробно описаны в литературе [12,54-60]. Окисление диборидов тугоплавких металлов при T<1200°С происходит по реакции (1):



При T>450°С оксид бора плавится и распределяется в образующихся порах в оксидном слое, заполняя их и затрудняя дальнейшую диффузию кислорода вглубь материала. Повышение T до ~1100°С значительно снижает

защитные свойства слоя  $B_2O_3$  вследствие его активного испарения с поверхности образца.

Для повышения высокотемпературной стойкости к окислению боридные керамики материалы легируют карбидом кремния либо дисилицидами тугоплавких переходных металлов. Формирующийся в процессе окисления таких композиционных материалов диоксид кремния ( $SiO_2$ ) образует с оксидом бора вязкое боросиликатное стекло с высокой температурой кипения, которое замедляет диффузии кислорода к не-окисленным областям материала (по уравнению Стокса-Эйнштейна, коэффициент диффузии газообразного реагента обратно пропорционален вязкости среды, в которой происходит транспорт) и подавляет окислительные процессы. Кроме того, происходит ингибирование испарения  $B_2O_3$  за счет снижения его активности в системе  $SiO_2-B_2O_3$ .

### 1.1.2 Силициды тугоплавких металлов

Силициды являются металлоподобными соединениями, и обладают характерными свойствами: высокой электропроводностью, теплопроводностью, сверхпроводимостью при низких температурах и т. д. Силициды отличаются от других родственных им по типу связи тугоплавких фаз (боридов, нитридов и карбидов) тем, что ни в одной паре «кремний-переходный металл» не образуются простые по структуре фазы внедрения и не удовлетворяется отношение Хэгга [61].

Следствием высокого эффективного радиуса атомов кремния является, во-первых, значительная растворимость кремния в переходных металлах по типу замещения (25—30 ат. %), во-вторых, образование кремнием сложных по структуре и стехиометрическим соотношениям высококремнистых силицидов. Для металлов с большими эффективными атомными радиусами (Hf, Zr, Ta, Nb, Ti, и т.п.) характерно стремление к образованию сложных силицидных структур с большой ролью ковалентной связи Si—Si [62].

Это стремление выражено тем более сильно, чем выше содержание кремния в силициде. С уменьшением эффективного радиуса иона металла, т. е. с переходом к металлам VII и VIII групп периодической системы, структурные элементы из атомов кремния упрощаются. В дисилицидах тантала, циркония, ванадия, хрома, ниобия атомы кремния формируют слоистые элементы в виде изогнутых сеток [63].

Вследствие большего эффективного размера иона кремния в силицидах роль связей Si—Si значительно выше, чем роль связей между атомами неметалла в соединениях, образованных малоатомными неметаллами — карбидах, нитридах и большинстве боридов [63,64].

В формировании силицидов переходных металлов важную роль играют резонирующие ковалентные связи между локализованными электронами s- и d-орбиталей. Связь Me—Me является ковалентно-металлической. Незаполненность d-оболочек переходных металлов обуславливает большое разнообразие силицидных структур и наличие у них во многих случаях областей гомогенности [61-63].

При образовании твердых растворов и соединений с металлами кремний полностью ионизируется до иона с зарядом  $4+$ , который имеет ортогональную симметрию и образует объемноцентрированные кубические твердые растворы с широкими областями гомогенности при взаимодействии со многими металлами: Hf,  $\beta$ -Ti, V, Cr, Mo, W и др [62,64].

Термическая и механическая прочность и химическая стойкость силицидов переходных металлов понижаются в направлении от титана (IV группа IV периода) к вольфраму (VI группа VI периода). Некоторые свойства наиболее технологически важных силицидов переходных металлов приведены в Таблица 2.

В настоящее время среди дисилицидов переходных металлов  $\text{MoSi}_2$  привлекает наиболее пристальное внимание исследователей в силу своих превосходных технологических свойств и относительной дешевизны, поэтому в данном разделе на нем будет сосредоточено особое внимание [64].

$\text{MoSi}_2$  относится к группе структур с плотнейшими слоями из чередующихся атомов обоих компонентов и близок к структурным типам дисилицидов хрома и титана. Дисилицид является наиболее устойчивой фазой в системе  $\text{Mo—Si}$ , плавится без разложения. Сопротивление окислению силицидов молибдена убывает в порядке  $\text{MoSi}_2 > \text{Mo}_5\text{Si}_3 > \text{Mo}_3\text{Si}$ . Защитные пленки на низших силицидах образуются лишь после длительного окисления.

Таблица 2 - Свойства тугоплавких силицидов переходных металлов

Соединение	Температура плавления, °C	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Теплопроводность, Вт/(см·К)	Коэффициент термического расширения · 10 <sup>-6</sup> , 1/К
HfSi <sub>2</sub>	1680 [64]	7,6 [64]	30,0 (300 К), 180,0 (1000 К) [64]	8-15 (300-1300 К) [65]
ZrSi <sub>2</sub>	1620 [64]	4,9 [64]	35,0 (300-1000 К) [64]	12-16 (1300-1600 К) [65]
TaSi <sub>2</sub>	2200[61]	8,8[61]	37 (300) [61]	7,4-8,5 (300) [61,65]
MoSi <sub>2</sub>	2030 [66]	6,3 [66]	45-60 (300) [66]	7-10 (300) [65,66]

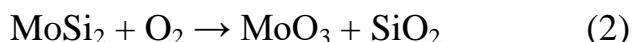
В области температур 700—1000°C тугоплавкие дисилициды обладают повышенной прочностью, низкой жаростойкостью и хрупкостью. При более высоких температурах они становятся достаточно пластичными и жаростойкими. В частности,  $\text{MoSi}_2$  обладает плохим сопротивлением удару при низких температурах и удовлетворительным при 1500°C, хорошим сопротивлением ползучести и эрозии, относительно невысокой усталостной прочностью, но высокой стойкостью к термоциклированию в интервале 20—1700°C [64].

Трещины, возникающие в композитах на основе  $\text{MoSi}_2$  при циклическом нагреве, могут заживать при высокой температуре под действием сжимающих напряжений и частично за счет образования окислов, заполняющих трещины. При окислении кислород диффундирует в основном по тетраэдрическим пустотам в кристаллической решетке дисилицида молибдена [67].

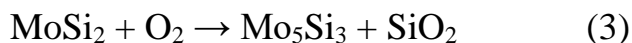
На начальной стадии окисления оба компонента силицидов (металл и кремний) окисляются, некоторое количество трехокси защищаемого металла



испаряется, на поверхности остается стеклообразный защитный слой, близкий по составу к  $\text{SiO}_2$ . В случае окисления  $\text{MoSi}_2$  в начале образуется легкоплавкая смесь окислов, которая заполняет трещины в слое  $\text{MoSi}_2$  до того, как  $\text{MoO}_3$  улетучится и окисный слой затвердеет, после чего происходит преимущественное окисление кремния. (Реакция 1)  $\text{MoSi}_2$  расходуется на формирование окисного слоя по реакции (2) с образованием расплава окислов эвтектического состава.



Окисел  $\text{MoO}_3$  испаряется из пленки жидких окислов, после чего  $\text{SiO}_2$  кристаллизуется. При температуре порядка  $1700^\circ\text{C}$  окисление реализуется по реакции (3):



Вследствие кристаллизации аморфного оксида кремния в бета-кристобалит и соответствующего облегчения диффузии кислорода, энергия активации окисления  $\text{MoSi}_2$  при температурах порядка  $1700^\circ\text{C}$  снижается до  $204 \text{ кДж/моль}$  [68]. При дальнейшем повышении температур происходит катастрофическое окисление  $\text{MoSi}_2$  в связи с плавлением  $\text{SiO}_2$  и ускорением диффузии кислорода через жидкий слой.

Циклические нагревы до температур порядка  $1000^\circ\text{C}$  резко уменьшают жаростойкость  $\text{MoSi}_2$ . При еще более низких температурах ( $450\text{—}600^\circ\text{C}$ ) наблюдается аномальное окисление  $\text{MoSi}_2$ , приводящее к разрушению дисилицидного слоя в результате межкристаллитного окисления, которое названо «силицидной чумой» [69]. «Силицидная чума» поражает не только  $\text{MoSi}_2$ , но и другие силициды.

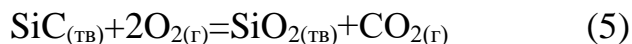
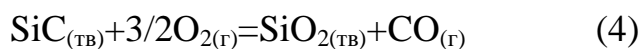
### 1.1.3 Карбид кремния

Карбид кремния (SiC) обладает уникальным сочетанием механических и физико-химических свойств: низкой плотностью, высокой прочностью и твердостью, весьма высокой химической стойкостью и термостойкостью [70].

Описано порядка двухсот кубических, шестиугольных и ромбоэдрических политипов карбида кремния. Политип зависит от ориентации зерен и различий поверхностных энергий кремния и углерода при синтезе [71-73]. Политип 3C-SiC, также известный как  $\beta$ -SiC, характеризуется кубической кристаллической решеткой типа алмаза. Альфа-карбид кремния ( $\alpha$ -SiC) является наиболее распространенным политипом SiC, он имеет гексагональную кристаллическую структуру (аналогично вюрциту), эта модификация образуется при температуре ниже 1700 °C. При более высоких температурах происходит образование  $\beta$ -SiC [74]. Плотность SiC составляет 3,16 - 3,25 г/см<sup>3</sup> [75-77]. Модуль упругости SiC, измеренный методом трёхточечного изгиба, составил 392 – 694 ГПа [78,79].

Поликристаллический SiC характеризуется теплопроводностью до 200 Вт/(м·К) (у монокристаллического карбида кремния теплопроводность достигает 470 Вт/(м К), температурой плавления 2830 °C, химической стабильностью, высокой стойкостью к трению и абразивному износу. SiC находит широкое применение в машиностроении и металлургической промышленности, а также в химической промышленности для изготовления насадок, сопел и распылителей, насосов для перекачки коррозионно-активных растворов и др. жидкостей, а также в теплообменной аппаратуре, в качестве нагревательных элементов высокотемпературных электропечей, а также в составе электроизолирующих устройств и в качестве грозозарядников для ЛЭП [80].

Окисление SiC может происходить в активном и пассивном режиме. При окислении на воздухе на поверхности карбида кремния по реакциям (4,5) образуется поверхностный слой SiO<sub>2</sub>.



Окисление монокристаллического карбида кремния лимитируется диффузией кислорода через оксидную пленку и характеризуется линейно-параболической зависимостью как в аспекте прироста массы, так и в аспекте увеличения толщины оксидного слоя.

При  $T < 1400^\circ\text{C}$  диффузия кислорода через оксидную пленку происходит в молекулярном виде. Процесс диффузии не зависит от парциального давления кислорода; энергия активации процесса составляет  $\sim 120$  кДж/моль. При более высоких температурах происходит поатомная диффузия кислорода через пленку оксида. При этом константа скорости реакции пропорциональна парциальному давлению O<sub>2</sub>; энергия активации процесса окисления составляет 200-300 кДж/моль [80,81].

Окисление поликристаллического SiC происходит схожим образом, однако энергия активации процесса окисления колеблется в широком интервале (120 - 420 кДж/моль) [82]. Образующийся слой диоксида кремния является аморфным, однако затем может кристаллизоваться. При температуре  $> 1200^\circ\text{C}$  наиболее стабильной фазой SiO<sub>2</sub> является крестобалит.

Присутствие в оксидной пленке газообразных примесей существенно ускоряет процесс окисления, так как при взаимодействии данных примесей с SiO<sub>2</sub> формируются силикаты с пониженной (относительно чистого диоксида кремния) вязкостью. Кроме того, остаточная пористость карбидокремниевой керамики снижает стойкость к окислению [83].

Таким образом, пассивное окисление карбида кремния реализуется лишь в случаях, когда образующаяся пленка диоксида кремния сохраняет свою стабильность [84,85]. По этой причине керамика на основе карбида кремния интенсивно окисляется в присутствии солей (в особенности

щелочных и щелочно-земельных металлов), а также водяного пара (из-за образования газообразного  $\text{Si(OH)}_4$ ) [83,86]. Перспективным способом решения проблемы активного окисления карбида кремния является разработка керамико-матричных композиционных материалов.

## **1.2 Методы синтеза порошков высокотемпературных керамических соединений**

### **1.2.1 Печной синтез**

Печной способ включает в себя высокотемпературное спекание смеси оксидного сырья с неметаллическим компонентом или смесью таковых, причем неметаллический компонент одновременно играет роль восстановителя и реагента, взаимодействующего с восстанавливаемым металлом [87-92]. Был описан синтез однофазных и многофазных керамических порошковых полуфабрикатов посредством карботермического [93] и боротермического [94] восстановления смеси соответствующих оксидов.

Первые сообщения о печном синтезе тугоплавких диборидов начали появляться в конце 18-го – начале 19-го века в работах Генри Муассана [95], Такера и Мули [96]. Первый синтез диборида гафния был описан только в 1931 году [97], что было связано с сложностью изолирования элементного гафния [98]. Однако получение фазово-чистых диборидов стало возможным только в конце 1940х годов в связи с внедрением процесса Кислинга, который позволял получать высокочистый бор [99]. Вскоре после этого прорыва последовали многочисленные сообщения о синтезе тугоплавких диборидов переходных металлов посредством печного синтеза из смеси элементных порошков [100-103], а также посредством боротермического восстановления оксидов [104-108].

Кроме того, были разработаны методы получения боридов восстановлением оксидов металлов карбидом бора [109-112], металлотермическим восстановлением смесей металлических оксидов и бора [113,114], электролизом расплава солей [115] и газофазными методами [116,117]. Общим недостатком печных методов синтеза тугоплавких соединений переходных металлов является необходимость в выдержке при высоких температурах в течении длительного периода времени (порядка 60 часов) [118]. Кроме того, чистота получаемых фаз ограничена чистотой исходных порошков, в особенности бора.

### **1.2.2 Электрохимический синтез**

При высокотемпературном электрохимическом синтезе одновременно или последовательно протекают реакции выделения металла и неметалла, в результате которых на катоде осаждается требуемая керамическая фаза (карбид, борид, силицид). Возможен синтез лишь тех фаз, которые характеризуются электронной проводимостью.

Существуют два варианта проведения синтеза [119]:

1) Один из компонентов получаемого соединения содержится в расплавленном электролите, из второго компонента изготовлен электрод. В качестве разряжающего компонента используют либо соединения бора, кремния, и углерода, которые восстанавливаются до элементарного состояния на катоде из тугоплавкого металла (электрохимическая карбидизация [120,121], силицирование, [122,123] борирование [124,125]), либо оксианионы тугоплавкого металла, которые восстанавливаются до металлического состояния на графитовом катоде [126,127]. Синтез по данной схеме протекает с малой скоростью и требует нагрева до высоких температур. Таким способом получают покрытия из соединений переменного состава.

2) Оба компонента синтезируемого соединения содержатся в электролите и разряжаются на нейтральном электроде, после чего происходит

реакция между продуктами разряда. Этот вариант позволяет варьировать режим электролиза (состав электролита, температура, плотность тока) для получения как покрытий, так и ультрадисперсных порошков. Подробный обзор работ, посвященных синтезу порошков тугоплавких боридов, карбидов и силицидов переходных металлов по данной схеме выполнен В.И. Шаповалом с соавторами [128].

### **1.2.3 Металлотермический синтез**

В области металлотермического синтеза тугоплавких соединений наряду с традиционной алюминотермией в последнее время разрабатываются методы восстановления кальцием, кремнием и магнием. Имеются сообщения об успешном синтезе нитридов, карбидов, боридов и силицидов переходных металлов методом магниетермии [129]. Также интересной вариацией данного процесса является использование в качестве восстановителей боридов щелочных и щелочноземельных металлов [130], которые также выступают и как источник бора [131,132].

### **1.2.4 Золь-гель синтез**

Увеличение окислительной стойкости и механических свойств СВТКМ можно реализовать посредством максимально равномерного распределения фаз в композите. В связи с этим перспективно химическое модифицирование диборидной матрицы карбидом кремния с помощью золь-гель технологии, которую используют для нанесения на поверхность частиц боридной фазы слоя нанокристаллического карбида кремния путем контролируемого гидролиза полимерных прекурсоров кремния (тетраэтоксисилан, карбосилан и т.п.) в присутствии диспергированного микропорошка боридной фазы и источника углерода (как правило, фенолформальдегидной смолы) с последующей сушкой геля и карбонизирующим отжигом [133-137].

Смешивание на молекулярном уровне и мягкие условия карбидизации позволяют проводить синтез в том числе непосредственно в процессе горячего прессования или искрового плазменного спекания при температурах 1500-1900 °С. Для подавления образования монооксида кремния добавляют избыток углерода ( $n(\text{C}):n(\text{SiO}_2)=3$ ) [138,139].

### 1.2.5 Пиролиз

Ультрадисперсные порошки тугоплавких соединений получают пиролизом (термическим разложением) элементо- и металлоорганических соединений, в которых содержатся все элементы, которые должны присутствовать в синтезируемом продукте. Недостатком термического разложения является, как правило, низкая селективность процесса. Продукт реакции обычно представляет собой смесь целевой фазы и промежуточных фаз [140,141].

Бориды переходных металлов получали термическим разложением борогидридов при 600 - 700 К [142]. Ультрадисперсные порошки SiC получали пиролизом полисилазанов, поликарбосилоксанов и. поликарбосиланов. Карбосилоксаны содержат кислород, поэтому их пиролиз проводится в восстановительной среде (в атмосфере водорода). Для нагрева при пиролизе используют низкотемпературную плазму или лазерное излучение. Для стабилизации структуры и состава продуктов пиролиза проводят их дополнительных отжиг [143,144]. Температура отжига нитридов и боридов составляет от 900 до 1300 К, оксидов и карбидов — от 1200 до 1800 К. Кроме того, термическим разложением прекурсоров можно получать многокомпонентные керамики сложного состава. Например, материал  $\text{Si}_3\text{B}_1\text{C}_{4.3}\text{N}_2$  был синтезирован трехступенчатым термическим разложением прекурсора поливинилсилазана  $(\text{B}[\text{C}_2\text{H}_4\text{-Si}(\text{CH}_3)\text{NH}]_3)_n$  [145].

### 1.2.6 Механохимический синтез

Механохимический синтез является одной из наиболее производительных химических технологий, не требующих применения растворителей. Химические превращения инициируются или ускоряются за счет механического воздействия в процессе размолла, который сопровождается интенсификацией массопереноса, измельчением вещества, и существенной гомогенизацией обрабатываемых порошковых смесей.

Механохимические реакции включают в себя начальную деформацию кристаллических решеток реагентов, деформацию и/или измельчение обрабатываемых веществ, формирование, формирование метастабильных фаз в контактных зонах между реагентами, накопление и взаимодействие кристаллических дефектов, приводящих к химической гомогенизации и релаксации реакционных продуктов до стабильного либо метастабильного состояния. Механохимический синтез находит применение для синтеза широкого спектра керамик, в том числе силицидов, карбидов, боридов переходных металлов, а также карбида кремния [146-150].

Бориды Ti, Zr, Hf, V, Ta, W со средним размером частиц 6 - 20 нм получали «взрывным» механохимическим синтезом в эксцентриковой и планетарной шаровой мельницах [151-153]. Взрывной механосинтез подобен самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу (СВС), однако в отличие от СВС, инициирование синтеза осуществляется не одиночным тепловым импульсом, а локальным разогревом компонентов реакционной смеси при соударении мелющих тел.

### 1.2.7 Испарение – конденсация

Конденсация пара вещества в разреженной инертной атмосфере является одним из наиболее универсальных способов синтеза наночастиц металлов и керамических соединений с разнообразной морфологией [154-



157]. Например, контролируемым испарением гексаметилдилазана получали карбид, нитрид, карбонитрид и оксид кремния [158].

Недостатками процесса является необходимость обеспечения малой концентрации прекурсора в инертном газе, низкого давления в рабочей камере, а также быстрого расширения и охлаждения газового потока при выходе из реактора в рабочую камеру, что существенно ограничивает производительность данного метода [159,160].

## **1.2.8 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)**

### **1.2.8.1 Общие сведения**

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) является эффективным методом синтеза керамик, интерметаллических соединений, а также разнообразных композитов и функционально-градиентных материалов. Метод СВС был открыт в начале 1970-х годов академиком А.Г. Мержановым [161], что к появлению новой науки о материалах и соответствующих научных направлений (структурной макрокинетики).

Процесс СВС может быть реализован в двух режимах: послойного и объемного горения (Рисунок 1). В первом случае прессовки реакционных смесей локально (Рисунок 1 а) нагревают от внешнего источника (с помощью вольфрамовой спирали или лазера). В втором случае используют равномерный нагрев прессовок для инициирования объемной реакции.

В режиме послойного горения (Рисунок 1 а) самоподдерживающиеся реакции распространяется в виде локализованной волны горения через реакционную смесь. Температура во фронте горения достигает 2000–4000 К.

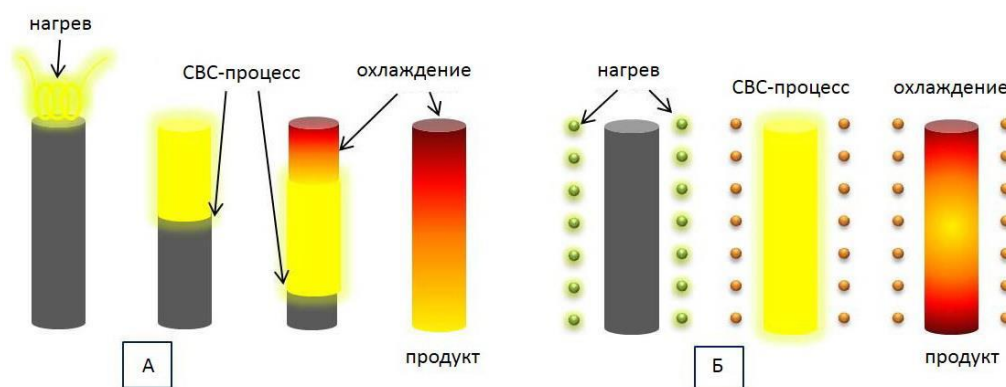


Рисунок 1 - Два режима СВС: (а) – послойного горения, (б) – объемного горения

При объемном горении (Рисунок 1 б) прессовку реакционной смеси нагревают равномерно до инициирования реакции во всем объеме прессовки. Данный способ также иногда называют режимом теплового взрыва [162].

Технологическая схема СВС сводится к трем основным стадиям (Рисунок 2):

1. Подготовка прессовок, которая включает в себя операции сушки либо отжига исходных порошков, их рассева по фракциям, навешивания необходимой массы реагентов, смешивание смеси до равномерного состава и засыпки в форму либо прессования заготовки необходимой плотности.

2. СВС. На данной стадии прессовка либо форма с подготовленной смесью помещается в реактор, который заполняют инертным либо реакционным газом. Затем проводят локальное инициирование СВС либо нагрев всего объема прессовки до инциации объемного горения.

3. Переработка продуктов горения. В эту стадию может входить использование полученного полуфабриката для получения из него порошков, переплав СВС-продуктов в слитки либо горячая обработка давлением.

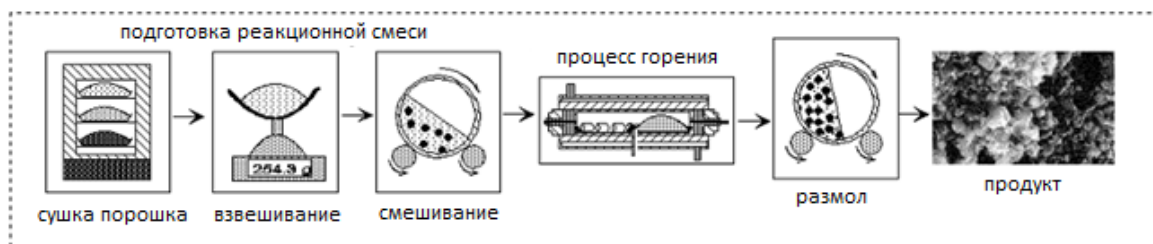


Рисунок 2 - Технологическая схема СВС тугоплавких соединений

По сравнению с традиционными технологиями порошковой металлургии, метод СВС выделяется рядом преимуществ [163]:

- (1) низкое энергопотребление вследствие протекания самоподдерживающихся экзотермических реакций;
- (2) простота аппаратного оформления и экологическая безопасность СВС-процессов;
- (3) высокая производительность СВС-процессов, обеспечиваемая скоростью горения  $0,1 \div 20$  см/с;
- (4) повышенная чистота конечных продуктов синтеза, вследствие высоких температур горения ( $1000 \div 3500$  °С), при которых легкоплавкие примеси в реакционной смеси испаряются или разлагаются;
- (5) возможность получения широкого спектра материаловедческой продукции: порошков различной дисперсности (от субмикронных до миллиметровых), пористых материалов и изделий (с пористостью от 5 до 80 %), компактных беспористых материалов и изделий, деталей с покрытиями, сварных деталей из разнородных и однородных материалов;
- (6) возможность перехода на более дешевое исходное сырье;
- (7) высокие технические и экономические показатели по ряду материалов и изделий.

Метод СВС предоставляет возможности для масштабного производства наноструктурированных материалов [164,165]. Номенклатура продукции, получаемой методом СВС, включает несколько тысяч различных соединений, в том числе карбидов, боридов, силицидов, нитридов и оксидов металлов, а также интерметаллидов и всевозможных композитов, использующихся при

изготовлении жаростойких, жаропрочных, конструкционных, инструментальных, электротехнических и других материалов и изделий, способных работать в экстремальных условиях [38,39,42–45,163,165-170].

#### 1.2.8.2 СВС тугоплавких диборидов

Методом СВС были получены бориды всех переходных металлов 4-6 групп, а также твердые растворы на их основе. Системы «металл-бор» можно разделить на две группы: системы, в которых температура плавления металла значительно превышает температуру плавления бора, и системы с обратным соотношением температур плавления. К первой группе относятся Mo–B, Ta–B, Nb–B, W–B; ко второй – Cr–B, Ti–B, Zr–B.

В.К. Смоляков и Е.А. Некрасов [171,172] разработали математические модели горения, включающие механизмы диффузии через слой продуктов и последующего растворения в расплаве для систем «металл-бор». Согласно данным моделям, в волне горения на границе реагентов формируются слои всех боридов, присутствующих на диаграмме состояния в рассматриваемой системе. Рост этих слоев далее определяется изменением зависящих от температуры значений растворимости реагентов в расплаве и коэффициентов диффузии.

Бориды металлов могут быть синтезированы как путем прямой реакции их элементов, так и с использованием смесей оксидов металлов с присутствием восстановителя [173]. Реакции СВС можно представить в общем виде (6,7):



где Me - металл (Ti, Zr, W, Cr и т. д.), R - восстановитель (Mg, Al, Ca и т. д.), Q - выделяющееся тепло во время реакции, а  $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_3$ ,  $x$ ,  $y$  - молярные количества соединений.

Первые эксперименты по синтезу боридов тугоплавких металлов ( $\text{TiB}_2$  и  $\text{ZrB}_2$ ) были проведены академиком А.Г. Мержановым с соавт. [174]. Подробно механизмы взаимодействия в системе Ti–B изучались в работах [175,176]. Были установлены различные стадии реагирования, как растекание жидкого титана по поверхности бора, диспергирование и агломерация частиц бора. Отмечалось также образование зерен боридов в объеме расплава. Кинетические параметры, включая энергию активации, процесса горения определялись в нескольких работах [177–179], а в работе [180] исследована кинетика взаимодействия Ti и B в условиях электротеплового взрыва.

В работах [181,182] из смеси порошков оксида титана ( $\text{TiO}_2$ ), борной кислоты ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) и порошка магния (Mg) был получен нанокристаллический порошок  $\text{TiB}_2$  с размером частиц в диапазоне 10–500 нм. Для уменьшения размера частиц диборидов титана в смесь в качестве разбавителя добавлялось до 20 % NaCl. Механическая активация исходных порошков в течение 5 ч приводила к значительному уменьшению нежелательных промежуточных фаз, таких как  $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ .

В другой работе авторы исследовали влияние инертной добавки NaCl в интервале 0–50 вес. % на кинетику горения реакционной смеси  $\text{Zr} + 2\text{B}$ , а также морфологию частиц синтезируемого продукта [183]. Увеличение концентрации соли приводило к снижению скорости горения смеси с 5,7 до 1,1 мм/с и уменьшению среднего размера кристаллитов  $\text{ZrB}_2$  с 300 нм до 150 нм. При концентрации NaCl 40 вес. % СВС процесс имел нестационарный режим горения, а при 50 вес. % реакцию инициировать не удавалось. Конечный наноразмерный порошок диборидов циркония при оптимальной концентрации NaCl 30 вес. % имел вытянутые граненые частицы размером менее 200 нм.

В ряде работ С.Л. Yeh с соавт. [184–186] в системах Nb–B, V–B и Ta–B были измерены температуры и скорости горения, а также определен характер распространения СВС волны, в зависимости от состава смеси и начальной

температуры подогрева (Таблица 3). По результатам измерений параметров горения была рассчитана эффективная энергия активации горения.

В практике СВС для изучения последовательности образования фаз в волне горения широко используется динамическая дифрактография рентгеновского и синхротронного излучения. Одной из первых боридных систем, в которой проведены исследования стадийности фазообразования, была Nb - В [187]. Было установлено, что в процессе СВС последовательно происходит исчезновение исходного реагента Nb, образование и исчезновение промежуточных продуктов  $NbB_2$ ,  $Nb_3B_4$  и формирование конечного продукта NbB.

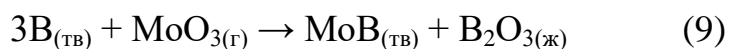
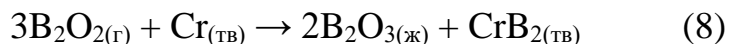
В работах [188–193] рассматриваются две технологии получения боридов молибдена и хрома. В исследованиях [188,189] авторы для инициирования процесса СВС и протекания горения в стационарном режиме использовали предварительное механическое активирование (МА) реакционной смеси в планетарной мельнице.

Таблица 3 - Параметры СВС в системах Nb–В, V–В и Ta–В [184–186]

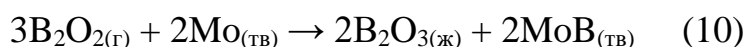
Зашихтовка	Относительная плотность, %	Начальная температура, °C	Температура горения, °C	Скорость горения, мм/с	Энергия активации, кДж/моль	Фазовый состав
Nb + В	55	200	1535	3,4	151,8	NbB, Nb
Nb + 2В	55	200	1600	2,7	132,4	$NbB_2$ , $Nb_3B_4$ , Nb
V + В	50	300	1573	20,1	218,7	VB
V + 2В	50	300	1262	2,3	–	$VB_2$ , $V_3B_4$ , VB
Ta + В	45	20	1732	11,2	131,1	TaB
Ta + 2В	45	20	1533	5,8	181,4	$TaB_2$

Активирование в оптимальных режимах увеличивает реакционную способность низкоэкзотермичных смесей Mo + В и Cr + 2В. Показано, что при СВС боридов переходных металлов принципиально важную роль играют газотранспортные химические реакции с участием кислорода. В системе Cr–В данные реакции обеспечивают газофазный перенос бора к поверхности частиц

хрома, а в системе Мо–В - перенос молибдена к поверхности частиц бора по реакциям (8,9):



Данные предположения были подтверждены динамическими масс-спектрометрическими исследованиями распределения паров оксидов бора в волне горения системы Мо + В [190]. Результаты показали, что твердофазное горение системы Мо + В может протекать через образование оксидов бора в газовой фазе по следующей реакции (10):



В работах [191–193] авторы описывают процесс получения боридов хрома и молибдена за счет восстановления бором оксидов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{MoO}_3$ . За счет варьирования соотношения оксида металла и бора, а также увеличения начальной температуры подогрева до 200-300 °С продемонстрирована возможность синтеза однофазных боридов различной стехиометрии.

В тройных системах Zr–Ta–В и Hf–Ta–В [194–196] установлена возможность получения однофазного твердого раствора на основе боридов циркония  $(\text{Zr,Ta})\text{B}_2$  и гафния  $(\text{Hf,Ta})\text{B}_2$ . Компактная керамика на основе  $(\text{Zr,Ta})\text{B}_2$  имела плотность 97 %, твердость 70 ГПа, модуль Юнга 594 ГПа и упругое восстановление 96 %. Измеренная теплопроводность твердого раствора  $(\text{Zr,Ta})\text{B}_2$  равнялась 41,8 Вт/(м·К) [194].

Для твердого раствора на основе  $(\text{Hf,Ta})\text{B}_2$  при относительной плотности 96 % значение твердости составило 70 ГПа, модуль Юнга 587 ГПа, теплопроводность 30,3 Вт/(м·К) [196]. В обоих случаях керамика на основе тугоплавкого твердого раствора продемонстрировала высокую стойкость к воздействию высокоэнтальпийного потока окислительного газа в интервале температур 2500-3000 °С в процессе газодинамических испытаний.

Закономерности и механизмы элементного СВС в системах с плавящимся в волне горения переходным металлом (Ti–В, Zr–В) были подробно изучены в работах группы академика А.Г. Мержанова [197-203].

Установлено, что смеси титана с бором способны реагировать в режиме горения в широком интервале массового содержания В (8,3 – 56%). Были получены две боридные фазы: орторомбический  $TiB$  и гексагональный  $TiB_2$ . В работе [204] было показано, что система  $Ti-B$  относится к категории безгазовых, а в продуктах горения системы  $Ti-B$  была обнаружена орторомбическая фаза  $Ti_3B_4$ .

Была предложена модель структуро-и фазообразования в системе  $Ti-B$ , согласно которой расплавившийся в волне горения титан смачивает твердые частицы бора и растекается по поверхности частиц бора благодаря силе поверхностного натяжения (капиллярного растекание) [205]. В результате к моменту плавления бора его частицы оказываются уже покрытыми слоем титановой расплава, и лимитирующим диффузию параметром является не размер частиц титана, а размер частиц порошкового бора ( $<1$  мкм) [198].

Смеси циркония с бором реагируют в режиме горения при 6,5 – 37 масс. % бора. Ранее в данной системе были обнаружены три промежуточные фазы:  $ZrB$  (10,60 % В),  $ZrB_2$  (19,18 % В) и  $ZrB_{12}$  (58,74 % В) [206-209]. Однако фазы  $ZrB$  и  $ZrB_{12}$  не удалось получить ни при горении в обычных условиях, ни при закалке в жидком  $Ar$  [198]. Отклонение состава реакционной смеси от стехиометрического  $Zr+2B$  приводит к образованию диборида циркония и твердого раствор бора в цирконии [210,211], что было подтверждено рентгеноструктурными исследованиями и измерениями микротвердости [212].

### **1.2.8.3 СВС дисилицидов тантала и циркония**

Дисилициды  $MoSi_2$ ,  $TaSi_2$ ,  $TiSi_2$ , и  $Wsi_2$  в настоящее время широко используются в качестве барьеров Шоттки, а также омических контактов и соединительных элементов, эпитаксиальных проводников в гетероструктурах и т.д. [213-218]. В качестве конструкционного материала наиболее широкое



распространение получил  $\text{MoSi}_2$ . В то же время соединения в системе Ta–Si значительно более тугоплавки (температура плавления  $\sim 2200$ – $2500$  °C) [219].

Методом СВС были синтезированы силициды титана, молибдена и циркония [220–227]. Однако для синтеза высших силицидов тантала и гафния реализация процесса СВС осложняется низкой энтальпией образования соответствующих фаз, которая находится на нижнем пороге практически реализуемых адиабатических температур СВС ( $T_{\text{ад}} \approx 1800$  К). По данным Саркисяна с соавторами [228], для реализации СВС в смесях Ta–Si требовался их подогрев до температур  $150$ – $600$  °C, в зависимости от стехиометрии смеси. Для синтеза однофазного  $\text{TaSi}_2$  требовался подогрев реакционной смеси до  $600$  °C.

Данные ограничения можно обойти с помощью интенсификации процесса СВС (методы интенсификации подробно рассмотрены в следующих разделах). В частности, дисилицид тантала без предварительного подогрева реакционной смеси синтезировали с помощью наложения электромагнитных полей [229–231], причем фазово-чистые образцы  $\text{TaSi}_2$  и  $\text{Ta}_5\text{Si}_3$  были получены вне зависимости от напряженности наложенного поля, в то время как для синтеза низшего силицида  $\text{Ta}_2\text{Si}$  требовалось наложение поля с напряженностью более  $15$  В см<sup>–1</sup>, а фазу  $\text{Ta}_3\text{Si}$  синтезировать не удалось.

Кроме того, было показано что механоактивация смесей Ta–Si также способна значительно повысить их экзотермичность и реакционную способность [232–234].

#### 1.2.8.4 СВС карбида кремния

Реакция элементного синтеза карбида кремния характеризуется низкой энтальпией ( $73$  кДж/моль) и, соответственно, относительно низкой адиабатической температурой горения ( $T_{\text{ад}} = 1873$  К), что приводит к затруднениям при инициировании СВС в данной системе. В зависимости от температуры горения, формирование SiC может происходить по двум

механизмам: твердофазной диффузии [235] и кристаллизации из расплава [236-239].

В последнем случае формирование SiC происходит в три этапа: (1) растворение твердого углерода в кремниевом расплаве; (2) диффузия углерода в кремниевый расплав; (3) кристаллизация SiC из пересыщенного расплава. Быстрая кристаллизация SiC из переохлажденного пересыщенного расплава также может приводить к формированию дендритной микроструктуры. Если бы SiC формировался на поверхности раздела между твердым углеродом и кремниевым расплавом, рост SiC был бы ограничен диффузией углерода через слой продуктов реакции.

Диффузия углерода в кремниевый расплав – достаточно быстрый процесс (энергия активации 9,2 ккал/моль). Кристаллизация SiC из расплава – экзотермический процесс, который является термодинамическим стимулом СВС. На основании высокотемпературных экспериментов по растворению углерода в кремнии и кристаллизации SiC энтальпию процесса оценили в 5953 ккал/моль [240], что соответствует данным, полученным для горения предварительно подогретых смесей SiC [239]

При СВС карбида кремния широко используются методы повышения реакционной способности (активации горения). На основании литературных данных можно выделить 5 основных методов активации горения кремний-углеродных смесей:

- (а) механическая активация исходной смеси.
- (б) СВС с предварительным подогревом реакционной смеси;
- (в) химическая активация, использование химических добавок;
- (г) СВС в системах Si-C-воздух/азот;
- (д) применение дополнительного электрического поля;

Целесообразность применения конкретного метода активации горения зависит от требований, предъявляемых к получаемому продукту, таких как химическая чистота, морфология, гранулометрический состав, а также от

конечной стоимости продукта. В следующем разделе приведено описание методов активации СВС, в том числе для синтеза SiC.

### **1.3 Методы интенсификации СВС**

#### **1.3.1 Предварительный подогрев**

Одним из наиболее универсальных способов увеличения температуры горения слабо-экзотермичных реакционных смесей является использование предварительного подогрева реакционной смеси. Такой метод был успешно опробован для СВС карбида кремния [241] и в дальнейшем получил широкое распространение.

Например, было показано что объемный нагрев смеси Si+C в потоке аргона приводит к самовоспламенению (режим объемного горения) при температуре  $\sim 1300$  °C с образованием порошков  $\beta$ -SiC, имеющих морфологию исходного углерода [242]. Также был установлен ярко выраженный эффект самоочищения [243,244]: до 50% металлических примесей из исходной смеси были устранены в волне СВС.

Другой предложенный метод предполагает использование кислородно-ацетиленовой горелки, которая движется вдоль поверхности реакционной смеси одновременно с распространением волны горения, что позволяет получать высокий выход продукта ( $\sim 94\%$ ) [245].

#### **1.3.2 Прямое пропускание электрического тока**

Широко распространенным способом интенсификации СВС процессов является пропускание электрического тока через реакционную среду [246-252]. Процесс обычно включает в себя три этапа: (I) предварительный разогрев реакционной смеси; (II) инициирование горения в режиме СВС (обычно происходит в средней части прессовки); (III) распространение волны горения

от центра прессовки к его торцам. Продолжительность реакции составляет порядка 0,1 с.

Муниром был предложен подход, включающий себя подогрев образца с помощью электрического поля с последующим инициированием горения спиралью [251]. При этом для систем, в которых сопротивление реакционных продуктов значительно выше, чем исходных компонентов (например, Si-C) ток преимущественно локализуется в волне горения [249]. Данный подход находит применение для синтеза SiC и различных сложных керамик на основе карбида кремния (SiC-MoSi<sub>2</sub>; SiC-AlN) [250-252].

### 1.3.3 Применение реакционных атмосфер

Активация СВС-процессов с помощью применения реакционных атмосфер находит относительно широкое применение для синтеза карбида кремния. В частности, СВС-процесс реализовали в системах Si-C-азот [253] и Si-C-воздух [254]. В первом случае был получен высокодисперсный (удельная поверхность 10 м<sup>2</sup>/г) карбид кремния, содержащий 5–7 масс. % Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Активация достигалась за счет протекания реакции горения в два этапа [255]: (1) высокоэкзотермичное взаимодействие азота с кремнием, которое приводит к формированию Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и разогревает остальную реакционную смесь; (2) взаимодействие кремния с углеродом при температуре порядка 2100 К. За счет оптимизации реакционных параметров возможно снижение количества нитрида кремния в продуктах горения до < 1 масс.% [256-260].

### 1.3.4 Применение химических добавок

Одним из наиболее универсальных методов интенсификации СВС в слабо-экзотермичных системах является использование химических добавок (в том числе газифицирующихся в волне горения). Одним из первых случаев применения данного подхода было использование добавок

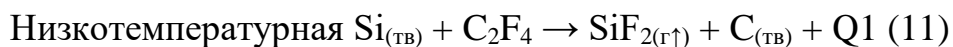
политетрафторэтилена (тефлона) для интенсификации CBC в системах Si-C, Si-N, Si-C-N [261,262].

Кроме того, было показано что горение в системе Si-C с газифицирующимися реакционными добавками позволяет получать усы и волокна SiC [263-264]. В частности, методом CBC в системе Si-C с добавками карбамида (мочевины) были синтезированы волокна SiC толщиной 0,2–1 мкм и длиной до 3 мм.

Также для активации CBC в системе Si-C были исследованы нитраты щелочных металлов и аммония ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{BaNO}_3$  [265]), из которых самой эффективной добавкой оказался нитрат калия.

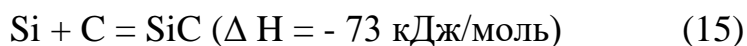
#### 1.3.4.1 Применение тефлона при CBC карбида кремния

Добавление политетрафторэтилена (тефлон, ПТФЭ) в смеси Si+C [261] приводит к протеканию следующих реакций в волне горения (11-13):



В смесях Si+C+тефлон волна горения состоит из двух основных зон. Первая – это реакция (11) между кремнием и тефлоном, которая приводит к разогреву основной реакции (13) и к образованию газообразного кремния ( $\text{SiF}_2$ ,  $\text{SiF}_4$ ). Второй этап – это этап карбидизации (реакции 12 и 13). Газофазная реакция (12) и реакция (13) приводят к формированию продукта (SiC) с весьма отличающимися морфологиями [261].

Также для синтеза SiC применяли добавку, состоящую из смеси магния и тефлона [266]. Реагирование в таких смесях протекает согласно реакциям (14) и (15).



Продукты горения затем выщелачивали в 10% водном растворе ( $\text{HNO}_3$  +  $\text{HF}$ ) в течение 4 часов для получения чистого порошка  $\beta$ -SiC размером 5-50 мкм [266].

### 1.3.5 Механическая активация

Механическую активацию (МА) реакционных СВС-систем проводят преимущественно в планетарных мельницах, так как они позволяют обеспечить более высокую энергонагруженность по сравнению с атриторами и вибромельницами. В процессе МА происходит смешивание реагентов, их механическое нагружение, деформация кристаллической структуры (в случае кристаллических реагентов) и дезинтеграция исходных порошков. Атомы, находящиеся вблизи дефектов кристаллических решеток (в особенности дислокаций) приобретают повышенную реакционную активность [267].

В ходе МА, механохимические и трибохимические воздействия могут приводить к кратковременному разрушению атомных связей в приповерхностном слое вещества, приводя к интенсификации химических взаимодействий в смеси (например, разложению карбонатов и нитратов, восстановлению оксидов). Накопление механических напряжений в упругих компонентах изменяет их термодинамические потенциалы (константу равновесия и энергию активации химического взаимодействия) [267].

При диссипации сообщенной веществу упругой энергии возникают промежуточные неравновесные состояния (например, термически возбужденные), отличающиеся высокой реакционной способностью. В некоторых случаях термический разрыв химических связей, активированный напряжениями, может привести к полному разрушению кристаллической решетки реагентов. Так как деформация накапливается и диссипируется неоднородно, и иногда тепло не успевает передаваться в окружающее пространство, то процессы термической релаксации напряжений могут

вызвать тепловое самовоспламенение и взрыв (объемное горение в барабане), что является частным случаем механоактивированных СВС-процессов [268].

Кроме того, деформационные процессы стимулируют перемещение частиц в объеме порошковой смеси, интенсифицируя транспорт компонентов, и понижают размер областей когерентного рассеяния (микрористаллических блоков) до  $\sim 10$  нм, что приводит к сокращению длины реакционной диффузии [267]. Механическая обработка многокомпонентных смесей приводит одновременно к деформационному перемешиванию и механохимическому синтезу новых фаз. Особенности механического перемешивания твердых реагентов определяются образованием промежуточных метастабильных состояний [269-278]. Особенно широкое распространение получил механоактивированный СВС карбида кремния и силицидов переходных металлов [269-271,273,274].

При МА относительно пластичных порошков (обычно металлов и интерметаллидов с ОЦК структурой) реализуется дислокационная пластическая деформация, которая первоначально локализована в полосах сдвига. При дальнейшем накоплении напряжений дислокации аннигилируют, объединяются и формируют малоугловые границы (полигонизация), а также захватывают примесные атомы и формируют атмосферы Коттрелла. По мере накопления пластической деформации, кристаллицы приобретают случайную ориентацию вследствие скольжения границ зерен [278].

В результате деформирования частицы хрупких реагентов измельчаются, а частицы пластичных металлов формируют слоистые композиты, причем мелкие осколки хрупких компонентов зачастую оказываются внутри слоев пластичных реагентов. Такая обработка значительно увеличивает удельную поверхность контакта между реагентами и обеспечивает очистку контактных поверхностей от оксидных пленок и др. примесей, а также накопление кристаллических дефектов и повышение химической активности обрабатываемых реакционных смесей [279,280.].

При этом может произойти взаимное растворение реагентов (механическое легирование или механосплавление) либо образование новых соединений (механохимический синтез) [281-283].

#### **1.3.5.1 Механоактивация в системе Si-C**

МА позволяет осуществлять реагирование в режиме СВС в низкоэкзотермических системах (например, Si-C), которые не удастся поджечь в не-активированном состоянии [264]. Образование в ходе МА композитных реактивных частиц позволяет контролировать микроструктуру и свойства синтезированных материалов, в том числе получать наноструктурированные продукты [284,285].

С точки зрения макрокинетических параметров горения, МА как правило снижает температуру инициирования горения, увеличивает скорость горения и повышает степень конверсии [286]. Кроме того, применяется совместная активация СВС с помощью МА и химических добавок [270,272,287]. Следует отметить, что размер зерна продуктов горения показывает нелинейную зависимость от продолжительности МА – например, в работе [270] было показано что МА в течение 2 часов обеспечивает значительно более высокую дисперсность продуктов горения нежели МА в течение 12 часов.

#### **1.3.5.2 Механоактивация в системе Ta-Si**

Для силицидов структурообразование при механоактивации реакционных смесей существенно зависит от механических свойств компонентов [288-290]. Была исследована эволюция микроструктуры смесей со стехиометрией Ta:Si = 1:2 и Ta:Si = 5:3 после МА в течение 2 - 480 мин [290]. После кратковременной (2 мин) МА смесь состояла из частиц неправильной формы, в том числе достаточно крупных (20-50 мкм). При более



продолжительной МА (120 мин) частицы тантала деформировались и приобретали слоистую форму. Дальнейшее увеличение продолжительности МА до 480 мин приводило к повышению однородности реакционной смеси и уменьшению толщины слоев тантала до микронных размеров. При этом происходило образование достаточно крупных (100-500 мкм) агломератов.

Смеси, активированные в течении менее 60 мин, горели в нестабильном режиме, наблюдалось недогорание образцов. При увеличении продолжительности МА до 120 мин, фронт горения распространялся в спиновом режиме по всему образцу. Более продолжительная активация приводила к распространению волны горения в стационарном режиме и получать однофазные продукты с заданной стехиометрией [290]

#### **1.3.5.3 Механоактивация в системе Mo-Si**

Опубликовано множество сообщений о механохимическом синтезе дисилицидов молибдена [291-295]. Кроме того, для синтеза дисилицида молибдена были использованы методы механо-инициируемого СВС в барабанах [296] и традиционный механоактивированный СВС [297]. Интересно, что методом механо-инициируемого СВС в барабанах удалось получить фазы  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  и  $\text{Mo}_3\text{Si}$ , которые не удавалось получить методом механоактивированного СВС [296,297].

Кроме того, было отмечено значительное повышение прочности горячепрессованных тугоплавких силицидов, полученных из слоистых агломератов, образовавшихся в процессе МА, что, по-видимому, связано с наследованием в спеченных композитах слоистой структуры.

#### **1.3.5.4 Механоактивация в системе Hf-B**

Элементный СВС диборида гафния исследован в ряде работ [299-301]. В силу дороговизны исходных элементных порошков, в особенности гафния,

большое внимание уделяется металлотермическому синтезу диборидных керамик [302-304].

В частности, для синтеза диборида гафния использовали смеси тетрахлорида гафния и борного ангидрида, которые подвергали механоактивации и автоклавной обработке [305]. Кроме того, было показано что в таких смесях можно инициировать СВС в процессе механоактивации [306].

В работе [307] исследован индуцированный механоактивацией СВС в смесях Hf-B, HfO<sub>2</sub>-Mg, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, HfO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg. Для механоактивации использовали планетарную мельницу Pulverisette7 (Fritsch). Продолжительность механоактивации, необходимая для самовозгорания реакционной смеси в барабанах, определялась по резкому скачку давления в барабанах в ходе размола. Для смесей Hf-B, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg, HfO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg эта продолжительность составила 10 мин, 8 мин и 12 мин, соответственно. В смеси HfO<sub>2</sub>-Mg горение инициировать не удавалось. В то же время, для полной конверсии исходных реагентов требовалась механоактивация в течение более продолжительного периода времени – порядка 30 мин.

Микроструктурные и рентгеноструктурные исследования продуктов горения смесей Hf-B и HfO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg подтвердили формирование частиц HfB<sub>2</sub> диаметром 50-250 нм (средний диаметр – 120 нм). Стоит отметить, что металлотермический синтез осложняется наличием в продуктах горения химически стойкой шпинели Hf<sub>5</sub>Mg<sub>2</sub>O<sub>19</sub>, кислотная отмывка которой представляет собой технологически сложную задачу.

## **1.4 Методы консолидации керамико-матричных композитов**

### **1.4.1 Горячее прессование (ГП)**

При получении объемных керамик (в том числе наноструктурированных) возникает ряд технологических сложностей, в том

числе высокое внутреннее трение в керамических порошках, которое приводит к ухудшению их уплотнения, и интенсивный рост зерна при спекании. В связи с этим получили широкое распространение специальные методы и режимы уплотнения и спекания керамики, которые позволяют уменьшить продолжительность и температуру высокотемпературных стадий компактирования керамических нанопорошков: горячее прессование, импульсное прессование, некоторые виды низкотемпературного спекания [308].

Горячее прессование позволяет реализовать формование и спекание керамик в одном технологическом цикле [309]. Например, при печном спекании нанопорошка (40-60 нм)  $ZrO_2$  при 1370 К в течение 10 с получена керамика с остаточной пористостью 28% и средним размером зерна 120 нм; в то же время горячее прессование при такой же температуре и выдержке с наложением давления 1,6 ГПа понижает остаточную пористость до 13% и подавляет рост зерна (средний размер 130 нм) [308].

При понижении температуры горячего прессования до 1320 К и увеличении выдержки под давлением до 5 ч остаточная пористость керамики  $ZrO_2$  составила менее 1%, средний размер зерна при этом составил до 85 нм. Схожие результаты были получены для ряда бескислородных керамик, например для диборида гафния, причем было показано что наиболее плотные и однородные образцы получали при минимальной дисперсии размеров частиц исходных порошков [308].

#### **1.4.2 Искровое плазменное спекание (ИПС)**

В последние годы широкое распространение получили методы консолидации порошков, основанные на прямом пропускании электрического тока через спекаемое порошковое тело. На этом общем принципе основан ряд технологических вариаций: электроразрядное спекание, электроимпульсное спекание (в том числе под давлением), спекание с наложением

электромагнитного поля, активированное плазменными разрядами спекание, искровое плазменное спекание (ИПС), электроконсолидация, высокоэнергетическая скоростная консолидация, электроразрядное компактирование [310-315].

Среди данных технологических вариаций наиболее широкое распространение получило искровое плазменное спекание (ИПС) [310,311,313-315]. В данном методе постоянный электрический ток пропускают через пуансоны графитовой матрицы, в которой находится спекаемое порошковое тело. Применение графитовых матриц ограничивает диапазон рабочих давлений до 100 МПа. Детальное описание данного метода приведено в работе Райченко [316]. Считается, что совместное воздействие электрических разрядов, джоулева нагрева, механического давления, и разрушения оксидных пленок и поверхностных слоев вызывают ускорение процессов уплотнения.

В силу своей технологической важности, спекание бескислородных нанокерамик на основе тугоплавких боридов и карбида кремния привлекает внимание множества исследователей [314,317-320]. Для решения этой задачи широко применяется метод ИПС [321-323]. Оптимизация технологических параметров позволила получить практически беспористый наноструктурированный карбид кремния при температуре спекания  $> 1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , давлении 40 МПа, продолжительности выдержки 10 мин. Экспериментальная информация касательно консолидации керамических материалов методом ИПС обобщена в обзоре [324], который включает в себя информацию из более 1000 тематических публикаций.

#### **1.4.3 Интенсификация процессов спекания при использовании многофазных композиционных СВС порошков**

В цикле работ R. Oggi с соавторами освещены особенности спекания многофазных сверхтугоплавких керамических композиций, полученных

различными вариациями СВС процессов [325-337]. Спектр синтезированных порошковых материалов включает в себя  $\text{HfB}_2$  [331,337],  $\text{TaB}_2$  [334],  $\text{ZrB}_2$  [336,337],  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ ,  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  [325,330,331],  $\text{ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$  [326,327,330],  $\text{HfB}_2\text{-HfC-SiC}$  [326,327,330],  $\text{TaB}_2\text{-SiC}$  [328-330],  $\text{TaB}_2\text{-TaC-SiC}$  [329,330],  $\text{HfB}_2\text{-HfSi}_2$  [332].

В качестве исходных реагентов использовали элементные порошки металлов, кремния, бора и углерода, а также  $\text{B}_4\text{C}$  для получения композитов вида  $\text{MeB}_2\text{-MeC-SiC}$ , где  $\text{Me}=\text{Zr,Hf,Ta}$ . Следует отметить, что в системах на основе циркония и гафния реагирование в режиме СВС можно было инициировать без использования каких-либо методов активации, в то время как в смесях с танталом для инициирования СВС необходимо было проведение предварительной МА в течение не менее 20 мин [330].

Была отмечена повышенная спекаемость композиционных СВС-порошков по сравнению с эквивалентной смесью порошков отдельных фаз, и, соответственно, повышенные механические свойства и стойкость к окислению полученных керамик. В качестве причин повышенной спекаемости указываются накопление несовершенств кристаллической решетки в ходе СВС процесса в результате высоких термических градиентов (скорость нагрева и охлаждения достигает  $10^3$  К/с), высокую дисперсность отдельных фаз (0,3-1 мкм) в составе композиционных частиц (20-60 мкм), а также высокую химическую однородность СВС продуктов по сравнению со смесью порошков отдельных фаз [328-336].

### **1.5 Методы получения и преимущества иерархически-структурированных керамик**

Материалы биологического происхождения зачастую демонстрируют выдающиеся механические свойства (низкая плотность, высокая прочность и ударная вязкость), обусловленные иерархически-организованной структурой [338,339]. Такие структуры обычно формируются в результате самосборки

структурных составляющих (обычно минералов и белков). Выдающимися примерами таких материалов являются: древесина, скелетные кости, ороговевшие ткани, перламутр, хитиновые наружные скелеты насекомых [340-343].

В настоящее время предпринимаются попытки имитации иерархических структур при синтезе материалов (биомиметика), в том числе керамических композитов. Например, недавно был описан синтез керамики-полимерного композита на основе оксида алюминия [340], обладающего эффектом памяти формы и способностью залечивать механические повреждения.

Получение биомиметических иерархически-структурированных композитов является незаурядной технологической задачей, требующей прецизионного контроля механизмов структуро-и фазообразования на всех стадиях синтеза [341-344]. В настоящее время такие материалы в основном получают разнообразными технологическими вариациями шликерного литья, например контролируемого наложением магнитных полей [344]. Кроме того, широко применяются пористые керамические матрицы (темплейты), которые синтезируются золь-гель методами и затем заполняются полимерным связующим.

Однако несмотря на выдающиеся механические свойства, которые были достигнуты для подобных синтетических материалов, они непригодны для высокотемпературных областей применения в силу двух причин низкой температурной стойкости полимерных материалов. Таким образом, поиск технологических решений для синтеза иерархически-структурированных сверхвысокотемпературных керамических композитов является актуальной и важной задачей.

## **1.6 Выбор объектов исследования –СВС-систем**

На основании проведенного обзора литературы можно сделать вывод о том, что существенного повышения свойств высокотемпературных

керамических материалов можно достичь путем создания иерархической структуры при оптимизации их фазового состава. В качестве объектов исследования были выбраны системы TaSi<sub>2</sub>-SiC, ZrB<sub>2</sub>-TaB<sub>2</sub>-TaSi<sub>2</sub>, MoSi<sub>2</sub>-HfB<sub>2</sub>-MoB.

Магнетронные покрытия в системе Ta-Si-C находят широкое применение в области микроэлектроники. В связи с этим перспективно изготовление катодов-мишеней для магнетронного напыления из дискретно-армированной и/или иерархически-структурированной керамики с повышенной трещиностойкостью, что обеспечит большой ресурс работы катодов-мишеней. Кроме того, в силу высокой стойкостью к окислению покрытия в системе Ta-Si-C перспективны для высокотемпературных трибологических применений.

Керамика в тройной системе Mo-Si-B считается наиболее перспективным классом материалов для замены сложнолегированных многокомпонентных суперсплавов на основе никеля, кобальта и хрома благодаря высоким физико-механическим характеристикам при повышенных температурах. Данные материалы привлекли широкий научный и технологический интерес из-за их высокой стойкости к окислению до 1450 °C в течение 300 часов, трещиностойкости (до 10 МПа·м<sup>1/2</sup> при комнатной температуре и 20 МПа·м<sup>1/2</sup> при 1200 °C), прочности на изгиб (500 МПа при комнатной температуре и 400-500 МПа при 1200 °C), высокому сопротивлению ползучести при T>1200 °C, а также относительно изотропному коэффициенту теплового расширения (7,5÷7,9·10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>). Керамики в данной системе широко применяются в качестве нагревателей электропечей. Легирование диборидом гафния позволит повысить твердость и высокотемпературную стойкость к окислению данных керамик. Ранее было показано, что в системе Mo-Si-B наибольшей стойкостью к окислению обладает состав 90%MoSi<sub>2</sub>-10%MoB [345]; данный состав был выбран в качестве базового и легировался добавкой 34% HfB<sub>2</sub>.

Керамики на основе диборидов циркония и твердого раствора на его основе перспективны для применения в качестве высокотемпературных концентраторов солнечного излучения в области возобновляемой энергетики. Кроме того, твердый раствор  $(\text{Zr,Ta})\text{B}_2$  показал комплекс механических свойств, значительно превышающий исходные диборидные фазы (твердость до 70 ГПа). В качестве базового состава был выбран 80% $\text{ZrB}_2$ -20% $\text{TaB}_2$ ; данный состав легировали введением 35%  $\text{TaSi}_2$ .

Морфология зерен диборидов тантала, гафния и циркония значительно меняется при их кристаллизации из кремнийсодержащих расплавов, что может позволить сформировать иерархическую структуру керамических продуктов.

Поэтому целью диссертационной работы являлась разработка способов получения новых дискретно-армированных и иерархически-структурированных керамико-матричных композиционных материалов в системах  $\text{TaSi}_2$ - $\text{SiC}$ ,  $\text{ZrB}_2$ - $\text{TaB}_2$ - $\text{TaSi}_2$ ,  $\text{MoSi}_2$ - $\text{HfB}_2$ - $\text{MoB}$ .



## ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Исходные материалы

Свойства использованных в данной работе порошков систематизированы в Таблица 4.

Таблица 4 - Используемые в работе порошки

Состав	Марка	Спецификация	Размер частиц, мкм
Si	КЭФ-4,5 (пластины, размолотые в ШВМ)	ГОСТ 19658	<63
C	П804	ТУ 38-1154-88	<0,1
B	Б-99А	ТУ 1-92-154-90	0,2
$-(C_2F_4)_n$	Тефлон марки ТОМФЛОН		<74
Ta	ТаПМ	ТУ 647РК30054230-436-2000	30-45
Hf	ГФМ-2	ТУ 48-4-176-85 (97)	~30–180
Mo	ПМ-99,95	ТУ 48-19-69-80	~2–10
Zr	ПЦрК-1	ТУ 48-4-234-84	–23

В керамиках в системе Si-C-Ta в качестве дополнительной дискретной упрочняющей фазы (0-30 об. %) использовали рубленое углеродное волокно марки УК ТУ 1916-214-51385208-2002 (длина 1-2 мм, диаметр 7 мм, удельный модуль упругости  $8 \cdot 10^6$  м, удельная прочность при растяжении -  $20 \cdot 10^4$  м, содержание эпоксидно-алифатического аппрета ~1%). Первичные исследования показали, что аппрет разлагается в зоне прогрева реакционной смеси и не оказывает влияния на рост карбидокремниевых нановолокон, поэтому отмывку углеродных волокон от аппрета не проводили.

## 2.2 Смешение и механическая активация

Реакционные смеси готовили двумя способами: смешиванием в шаровой вращающейся мельнице (ШВМ) на валках WiseMixSBML (DAIHAN Scientific, Корея) и механоактивацией (МА). Для смешивания реакционных смесей использовали ШВМ объемом 3 литра, смешивание проводили в течение 4 ч при соотношении масс шихты и стальных шаров 1/6 (Рисунок 3). Такое время смешивания было оптимально с точки зрения обеспечения равномерного распределения компонентов в шихте и минимизации намола железа.



Рисунок 3 - Лабораторные валки марки «WiseMixSBML»

Для МА реакционных смесей использовали лабораторную планетарную центробежную мельницу (ПЦМ) Активатор-2S (ЗАО «Активатор», Новосибирск). Ее особенностью является возможность независимого регулирования скорости вращения планетарного диска (0–900 об/мин) и скорости вращения барабанов (0–1800 об/мин), в также, соответственно, соотношения между их скоростями вращения (передаточное число К).

Активацию проводили в течение 5-20 мин при скорости вращения барабанов - 700 об/мин, соотношении  $K=1$  и соотношения масс шихты и шаров 1/20.

### 2.3 Определение теплоты сгорания реакционных смесей

Количество теплоты ( $Q$ ), выделяющееся при сгорании смесей, определяли с помощью быстродействующего калориметра сжигания марки БКС-2К (Рисунок 4) [346,347]. Тепловыделение при горении используется как критерий реакционной способности смеси, например для оценки влияния МА или химических добавок.



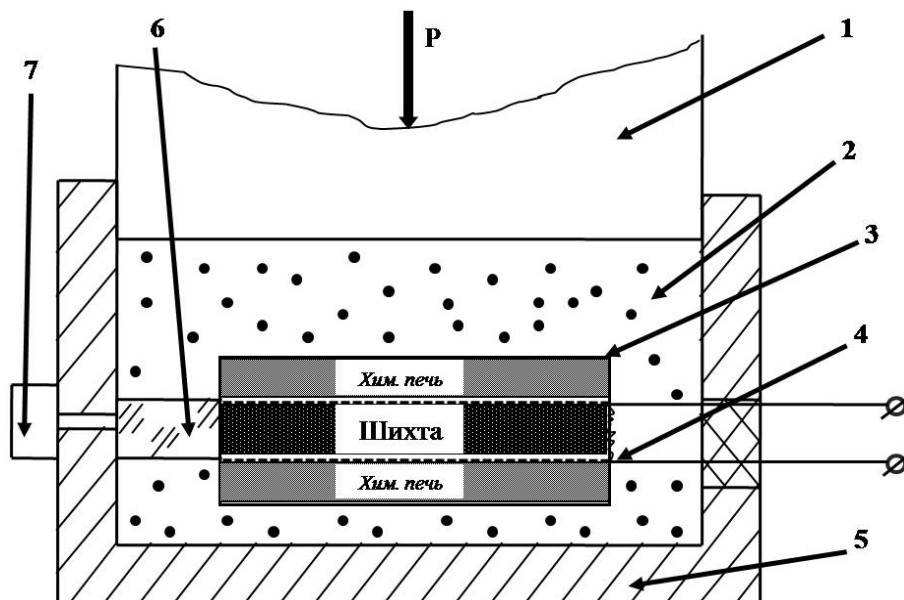
Рисунок 4 - Быстродействующий калориметр сжигания "БКС-2К"

### 2.4 Реализация СВС реакционных смесей

Для синтеза керамик использовали два варианта СВС-процесса: синтез в песчаной пресс-форме (Рисунок 5) и синтез в бомбе постоянного давления [170,348-349]. Перед синтезом шихту сушили при температуре 90 °С в течении 8–10 часов в сушильном шкафу.

Для синтеза в песчаной пресс-форме готовили трехслойные брикеты диаметром 48, 78 или 125 мм с относительной плотностью 55–60 %, состоящие

из двух слоев «химической печи» (высокоэкзотермичная смесь порошков Ti, В и С) и центрального слоя реакционной смеси. Слои в брикете разделяли перфорированной графитовой бумагой (Рисунок 5).



1 – пуансон; 2 – теплоизолирующая среда, передающая давление; 3 – шихтовый брикет; 4 – иницилирующее устройство; 5 – пресс-матрица; 6 – фотодиодный светоиндикатор; 7 – фотоэлемент

Рисунок 5 - Схема осуществления технологии СВС в песчаной пресс-форме

Сам СВ-синтез проводился на гидравлическом прессе ДА-1532Б с применением просушенного песка в качестве передающей давление и отводящей газы среды. Перед синтезом сборку подпрессовывали при давлении 10-20 МПа для обеспечения ее целостности в ходе горения. Для инициирования процесса горения использовали вольфрамовую спираль, время горения контролировали с помощью фотодиода, установленного в пресс-форме с противоположной стороны от иницилирующей вольфрамовой спирали. Затем пресс-форма разгружалась, и продукты синтеза охлаждались в песке на воздухе до комнатной температуры. Далее синтезированные образцы

зачищались на точильном и плоскошлифовальном станках для удаления остатков хим.печки, спекшегося песка и графитовой бумаги.

Синтез в бомбе постоянного давления (СВС-реакторе) проводился следующим образом. Спрессованный до относительной плотности 55-60% образец диаметром 8-30 мм устанавливали на керамическую подставку из нитрида бора и поджигали сверху вольфрамовой спиралью. Подставку с образцом помещали в реактор, из которого затем откачивали воздух (разряжение до 10-20 Па), и заполняли камеру реактора аргоном до давления в 300 кПа. Откачку и заполнение аргоном проводили не менее 3 раз для обеспечения максимального удаления кислорода из камеры. После этого горение инициировали пропусканием электрического тока через вольфрамовую спираль.

Синтезированные образцы размалывали в течение 6 часов в ШВМ, затем подвергали кислотной отмывке. Отмывку проводили в 10% растворе HCl в воде в течение 2 ч при температуре 80 °C с непрерывным перемешиванием. Затем порошки промывали дистиллированной водой с использованием колбы Бунзена, воронки Бюхнера и бумажного фильтра «Синяя лента». Промытые порошки сушили при 80 °C в течение 24 часов.

## **2.5 Подготовка металлографических шлифов**

Металлографические шлифы порошков, СВС-продуктов и спеченых керамик получали запрессовыванием образцов в токопроводящую смолу «PolyFast» на прессе «CitoPress-1» (Struers). Далее шлифы шлифовали и полировали по стандартной методике [350] на машине «Rotopol-21» (Struers) с применением наждачной бумаги Struers марок #120, 220, 500, 800, 1200, 4000. Финишную доводку шлифов осуществляли с помощью алмазных суспензий с крупностью зерна 9; 6; 3; 1 мкм, а также оксидной суспензии с  $D_{SiO_2} = 10$  нм. Качество шлифа контролировали на оптическом микроскопе AXIO Imager A1 (Zeiss) при увеличениях от x100 до x1000.

## 2.6 Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная спектроскопия

Микроструктуру исходных смесей, морфологию и состав структурных составляющих образцов после СВС-компактирования, а также микроструктуру и элементный состав характерных участков остановленного фронта горения изучали на сканирующем электронном микроскопе «Hitachi S-3400N» (Рисунок 6), оснащённом рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN. Съёмку вели в поглощенных вторичных и отраженных электронах [351]. Количественную информацию о составе фаз или структурных составляющих получали методом количественного рентгеновского микроанализа, который проводился при ускоряющих напряжениях  $5\div 20$  кВ. Для определения состава какой-либо фазы обычно проводился анализ в  $3\div 5$  случайно выбранных точках.



Рисунок 6 - Сканирующий электронный микроскоп «Hitachi S-3400N»

## 2.7 Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) осуществлялась на многоцелевом аналитическом электронном микроскопе Jeol JEM 2100 (Jeol, Япония, Рисунок 7) с ускоряющим напряжением 200 кВ, материал термоэмиссионного катода  $\text{LaB}_6$ , оснащенный торцевой CCD камерой Quemesa (Olympus, Германия) с разрешением 11 Мп, широкоугольной боковой камерой Veletta (Olympus, Германия) с разрешением 4 Мп и тёмнопольным детектором для формирования изображений методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ).



Рисунок 7 - Аналитический электронный микроскоп Jeol JEM 2100

Микроскоп оснащен энергодисперсионным детектором X-Max (Oxford instruments, Великобритания) с программным обеспечением Aztec, позволяющим осуществлять коррекцию дрейфа, картирование и сканирование

по линии. Ламели изготавливались с помощью двухлучевого микроскопа с интегрированными электронным и ионным пучками Versa 3D (FEI, США).

## **2.8 Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрия**

Эксперименты по дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии, а также по определению теплоемкости материалов проводили на установке DSC 404 C Pegasus ("NETZSCH", Германия). Для измерения использовали платиново-родиевые тигли с корундовыми вставками и сапфировые эталоны. Измерения проводили в токе аргона (50 мл/мин).

## **2.9 Рентгеноструктурный фазовый анализ**

Съемку рентгеновских спектров выполняли на автоматизированном дифрактометре ДРОН-4.0-07 с излучением Co-K $\alpha$  и Cu-K $\alpha$ . Съемка велась в режиме шагового сканирования в интервале углов 20 – 120°, шаг съемки составлял 0,1°, экспозиция – 4 с. Расшифровку спектров проводили с использованием метода Ритвельда и картотеки PDF-2.

## **2.10 Расчет адиабатической температуры горения**

Расчет адиабатической температуры горения ( $T_{ad}$ ), а также равновесного состава продуктов горения проводился с использованием программного комплекса "Thermo" [352-354]. Расчеты проводились в предположении идеального распределения компонентов смеси, адиабатичности процесса и равновесности химических и фазовых превращений (т.е. энтальпия, энтропия и теплоемкость фаз не зависели от давления). Тепловыделение при взаимном растворении жидкофазных продуктов не учитывалось.



## 2.11 Определение скорости и температуры горения

Макрокинетические параметры горения (температура, скорость, вид температурной кривой фронта горения) изучали в лабораторном СВС-реакторе по методике, описанной в работах [170,348,349,352,355,356]. Образцы для исследований готовили методом двухстороннего прессования реакционной смеси в стальной пресс-форме. Использовали цилиндрические прессовки высотой 16-20 мм и диаметром 10 мм, с относительной плотностью  $55\div 60\%$ . В прессовках просверливали отверстие глубиной  $\sim 5$  мм и диаметром 2 мм для установки вольфрамо-рениевой термопары BP5/BP20. В реакторе прессовку реакционной смеси устанавливали на керамическую подставку из гексагонального нитрида бора (BN), снизу к нему подводилась термопара. На расстоянии  $\sim 10$  мм вокруг поверхности образца крепился нагреватель (молибденовая спираль в керамическом стакане) с прорезью для видеосъемки фиксирования процесса СВС. Сверху образец поджигался спиралью из вольфрамовой проволоки, используемой далее для инициирования СВС-реакции.

Затем подставку с установленным образцом и нагревательным элементом помещали в камеру СВС-реактора (Рисунок 8). После установки образца, из камеры откачивали воздух с помощью форвакуумного насоса, а затем камеру заполняли аргоном. Образец подогревали до необходимой температуры с помощью молибденового нагревательного элемента. После выключения нагрева включалась запись на видеомэгнитофоне, на который шел сигнал со скоростной видеокамеры «Panasonic WVBL600» с 15-кратным увеличением изображения. При помощи блока питания вольфрамовая спираль нагревалась и поджигала образец. Одновременно с этим на компьютере запускалась программа, которая считывала данные с термопары и далее строился график зависимости температуры от времени. Следует отметить, что погрешность высокотемпературных термопарных измерений в волне СВС составляет примерно  $10\div 50$  К [352].



Рисунок 8 - Реакционная камера для лабораторного исследования процессов СВС

Изменяя температуру горения с помощью предварительного подогрева исходной смеси и измеряя скорость распространения волны горения, можно определить важнейшую кинетическую характеристику процесса – эффективную энергию активации ( $E_{\text{эфф}}$ ). Как правило, полученное значение  $E_{\text{эфф}}$  сопоставляют с каким-либо элементарным процессом, который, как полагают, лимитирует скорость реакции и скорость тепловыделения [170,352,355,356].

Для определения эффективной энергии активации использовали формулы (16-18):

$$U \approx C \cdot \exp(-E_{\text{эфф}}/2 \cdot R \cdot T_{\text{г}}) \quad (16)$$

где  $C \approx (2 \cdot Q \cdot \lambda \cdot k_0 \cdot R / E_{\text{эфф}})^{0.5} \cdot 1/c_p$  – функция, слабо зависящая от температуры по сравнению с экспонентой, приближенно (в ограниченном температурном интервале) ее можно считать константой.

Формула 19 получается логарифмированием выражения (18):

$$\ln(U/T_{\text{г}}) = \text{const} - E_{\text{эфф}}/2 \cdot R \cdot T_{\text{г}} \quad (17)$$

Отсюда видно, что зависимость  $\ln(U/T_{\Gamma})$  от  $1/T_{\Gamma}$  линейная и тангенс угла наклона этой прямой равен  $E/2R$ . Эффективную энергию активации рассчитывали по формуле 20:

$$E_{\text{эфф}} = 2 \cdot R \cdot \text{tg} \alpha \quad (18)$$

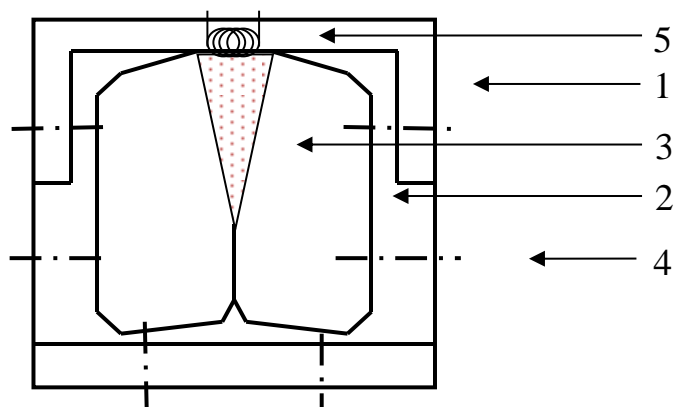
где:  $R$  – универсальная газовая постоянная, а  $\text{tg} \alpha$  определяется графически по углу наклона кривых, исходя из результатов спрямления зависимостей  $U_{\Gamma}/T_{\Gamma}$  от  $1/T_{\Gamma}$  в логарифмических координатах [170,352,355,356].

## 2.12 Закалка фронтов горения в медном клине

Для закалки фронтов горения использовали медный клин. В основе данного метода лежит постепенное увеличение теплотерь по мере продвижения фронта горения через образец. Таким образом удастся достичь скоростей закалки в несколько тысяч градусов в секунду, время закалки при этом составляет десятые доли секунды [357,358].

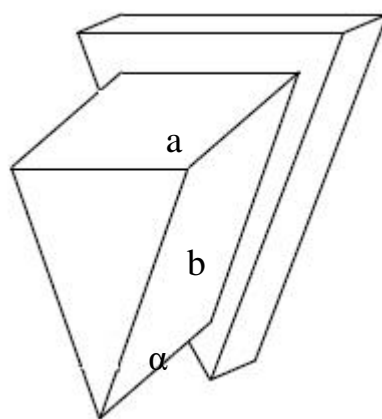
Установка для проведения закалки представляет собой массивный медный блок (Рисунок 9) с отверстием в форме призмы, в основании которой лежит равнобедренный треугольник (Рисунок 10). Меняя угол раствора клина  $\alpha$  (Таблица 5), можно регулировать уровень теплотерь, тем самым добиваться нужной скорости охлаждения (чем меньше угол  $\alpha$ , тем выше скорость охлаждения). Для формования клинообразной прессовки из реакционной смеси в качестве пуансонов используется набор стальных клиньев с различным углом при основании  $\alpha$ , поэтому подготовленный для закалки образец имеет ту же геометрическую форму, что и вырез в медном блоке.

После прессования медный блок с запрессованным образцом помещали в лабораторный СВС-реактор, который вакуумировали и заполняли аргоном ( $P=3$  атм).



1-стальная форма; 2-медный клин; 3-шихта; 4-фиксирующие болты;  
5-поджигающая спираль

Рисунок 9 - Общий вид клиновой формы



a — основание треугольника; b — боковая сторона;  
 $\alpha$  — угол при вершине (угол раствора клина)

Рисунок 10 - Стальной клин

Таблица 5 - Параметры клина

Номер клина	a, мм	b, мм	$\alpha^\circ$
1	14	59	14
2	9	57	10
3	5	55	6

Горение инициировали с верхнего (широкого) края образца с помощью вольфрамовой спирали. Волна горения распространялась сверху вниз и затухала, не дойдя до нижнего края (ребра) клина.

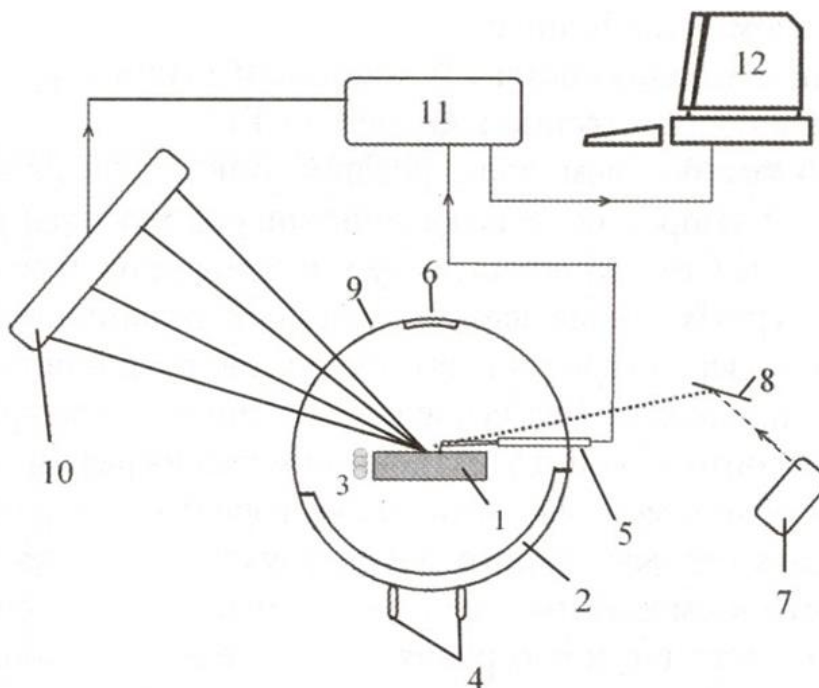
Для дальнейших микроструктурных исследований аккуратно извлеченную частично сгоревшую прессовку пропитывали эпоксидной смолой, и далее проводили шлифовку по методике, описанной в пункте 2.4.

### **2.13 Динамическая рентгенография волны горения**

Для определения стадийности фазовых превращений в волне горения использовался метод динамического рентгенофазового анализа на дифрактометре рентгеновского излучения, в котором источником рентгеновских лучей служила стандартная рентгеновская трубка типа БСВ мощностью 2,5 кВт с высоковольтным источником питания ВИП-50-60 [359]. Данный метод позволяет в режиме реального времени исследовать процессы фазообразования на всех этапах горения, начиная с прогрева исходной прессовки и заканчивая охлаждением продукта, с разрешением по времени от нескольких секунд до десятых долей секунды. Сущность метода заключается в регистрации в широком угловом диапазоне дифракционной картины от кристаллических фаз образца, за время сопоставимое со временем протекания фазовых превращений, проходящих в волне горения.

Исследование проводилось на медном излучении ( $\lambda=1,54178 \text{ \AA}$ ) с использованием графитового монохроматора. Применялась горизонтальная съемка на отражение в геометрии Брегга-Брентано, в которой фокусирующий первичный пучок направлен на боковую поверхность образца. Образец находился при этом в установленной на гониометре реакционной камере, снабженной бериллиевыми окнами для прохода рентгеновских лучей. Горение проводилось в среде гелия (He) при давлении 1,5–2 атм. Установка показана на Рисунок 11.

Коллимированный пучок направлялся на центр образца под углом  $\sim 20^\circ$  и освещал площадку сечением  $2 \cdot 10 \text{ мм}^2$ . Для покадровой съемки рентгенограмм использовался однокоординатный позиционно-чувствительный детектор ЛКД-41, интерфейсный блок КАМАК и компьютер [360].



1 – образец, 2 – реакционная камера, 3 – спираль поджига, 4 – вход и выход газа (He), 5 – термопара, 6 – кварцевое окно, 7 – источник излучения (рентгеновская трубка), 8 – монохроматор, 9 – бериллиевое окно, 10 – линейный детектор, 11 – интерфейсный блок, 12 – компьютер

Рисунок 11 - Схема эксперимента по динамической рентгенографии процесса СВС

Экспозиция кадров в зависимости от исследуемой системы варьировалась от 0,25 до 1 с. Угловой интервал регистрации дифракционной картины составлял  $25^\circ - 65^\circ$  (1024 канала детектора) в шкале  $2\theta$ , что обеспечивало фиксацию сильных дифракционных линий исходных и образующихся фаз [361]. В зависимости от исследуемой системы проводилась

предварительная юстировка и эталонирование детектора по известному угловому положению линий исходных металлических компонентов.

## **2.14 Определение гранулометрического состава порошков**

Гранулометрический состав исходных порошков исследовался на лазерном гранулометре ANALYSETTE 22 MicroTecplus, фирмы Fritsch (Германия) с диапазоном измерений от 100 нм до 2000 мкм (Рисунок 12). Во встроенную ультразвуковую ванну (объем 500 мл, частота 36 кГц, регулируемая мощность, макс. 60 Вт) подается вода объемом 400 мл. Затем в жидкость добавляется исследуемый образец до оптимального значения световой проницаемости суспензии. После этого порошок диспергируется ультразвуком в течение 1 мин. при максимальной мощности.



Рисунок 12 - Лазерный дифракционный анализатор размера частиц фирмы Fritsch – ANALYSETTE 22 MicroTec plus

На каждом измерении с каждого лазера записывали по 100 значений измерения. После этого суспензия продолжали обрабатывать ультразвуком. Для наиболее точного определения размера порошка образец измеряли 5 раз с 1 мин интервалом на диспергирование. Общее время обработки ультразвуком образца составляло 5 мин.

## 2.15 Горячее прессование

Компактные материалы получали на установках горячего прессования DSP-515 SA (Dr. Fritsch Sondermaschinen GmbH, Германия, Рисунок 13). Для консолидации порошки помещали в цилиндрическую графитовую пресс-форму диаметром 15-120 мм. Между порошковым телом и стенками матрицы, а также между порошковым телом и пуансонами помещали графитовую бумагу толщиной 0,2 мм, смазанную суспензией гексагонального нитрида бора в изопропиловом спирте. Давление прессования составляло 50 МПа. Скорость нагрева варьировалась в пределах 20–100 °С/мин, температура спекания 1400–2100 °С. Температуру спекания измеряли с помощью радиационного пирометра, направленного на технологическое отверстие в графитовой матрице (диаметр 2 мм, глубина 4,5 мм).



Рисунок 13 - Пресс для горячего прессования (Direct Hot Pressing - DSP-515 SA, Dr. Fritsch Sondermaschinen GmbH, Германия)

## 2.16 Измерение плотности компактных продуктов синтеза

Методом гидростатического взвешивания [150] (ГОСТ 25281-82) на аналитических весах (Рисунок 14) марки AND1 GR-202 с точностью измерения  $10^{-4}$  г измерялась плотность полученных керамических материалов.



Метод заключался в измерении массы образца на воздухе и в дистиллированной воде. Для предотвращения проникновения воды внутрь пор, образцы покрывались защитной пленкой вазелина. Для каждого образца проводилось по 10 измерений.

Истинная плотность компактных образцов измерялась с помощью гелиевого пикнометра (Рисунок 14 б) марки Micromeritics «AccuPyc 1340» (Австрия). Измерение объема проводилось в специальной калиброванной камере, наполненной гелием. В процессе анализа газ проникал в самые мельчайшие поры образца, и образец вытеснял объем газа, равный объему только истинно твердой фазы. При введении массы образца, прибор вычислял его плотность.

Остаточная пористость компактных образцов рассчитывалась исходя из значений относительной плотности, которая определялась как отношение гидростатической плотности к истинной плотности компактного образца.

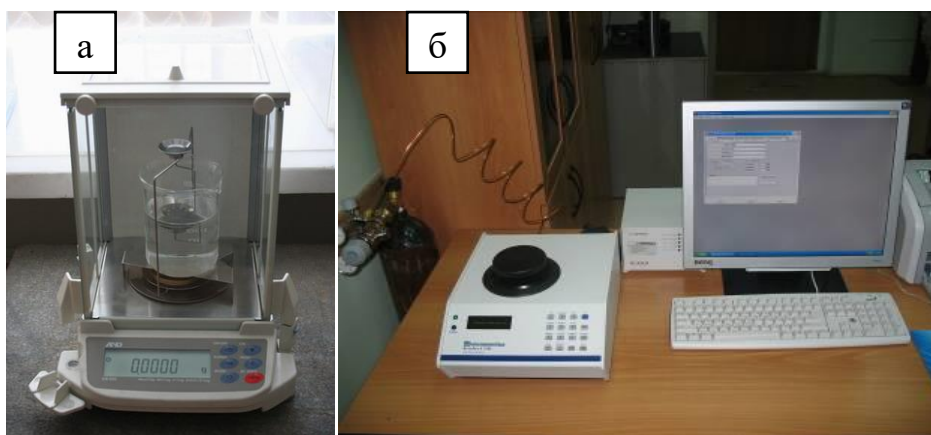


Рисунок 14 - Аналитические весы (а), гелиевый пикнометр (б)

## 2.17 Измерение твердости и трещиностойкости

Твердость синтезированных образцов измеряли по методу Викерса по ГОСТ 2999–75 [362] с помощью цифрового твердомера HVS-50. В поверхность образца вдавливали алмазный индентор в форме четырехгранной пирамиды с углом при вершине  $136^\circ$ . После удаления нагрузки (до 98,1 Н),

измеряли обе диагонали отпечатка, оставшиеся на поверхности образца. Значение твердости HV, определенное делением нагрузки на площадь боковой поверхности пирамидального отпечатка, экспериментальная установка выдает на дисплей автоматически.

Число твердости вычисляют по формуле (19):

$$HV = 1,854 \frac{P}{d^2} \quad (19)$$

где HV – твердость, измеренная по Виккерсу, ГПа; P – нагрузка на пирамиду, Н; d – средний диаметр отпечатка, м. Для каждого образца проводилось по 10 измерений.

Для измерения трещиностойкости ( $K_{1C}$ ) использовали методику, описанную в работах [363-367], в основе которой определение соотношения между размерами оставленного индентором отпечатка и трещин, формировавшихся рядом с отпечатком. Оптимальная масса груза на алмазный наконечник подбиралась так, чтобы отношение длины трещины к размеру отпечатка находилось в интервале  $1,7 < c/a < 5$ .

При образовании радиальной (срединной) трещины использовали формулу (20) [366]:

$$K_{1C} = 0,016 \left( \frac{E}{H_v} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (20)$$

При образовании трещин Палмквиста использовали формулу (21) [365]:

$$K_{1C} = 0,046 \left( \frac{H_v P}{l} \right)^{1/2} \quad (21)$$

## 2.18 Измерительное индентирование

Твердость (H), модуль Юнга (E) и коэффициент упругого восстановления измеряли методом матричного измерительного индентирования на установке MVI Tv/09 Nano Hardness Tester (CSM Instruments) при нагрузке 30 мН и выдержке под давлением 5 мН. Кривые нагружения, полученные для 12–16 индентирований, сортировали по глубине погружения индентора для выявления свойств индивидуальных структурных

компонентов керамического композита. Кривые нагружения обрабатывали по методу Оливера-Фарра (ISO 14577–1:2002).

## **2.19 Эксперименты по окислению в статических условиях**

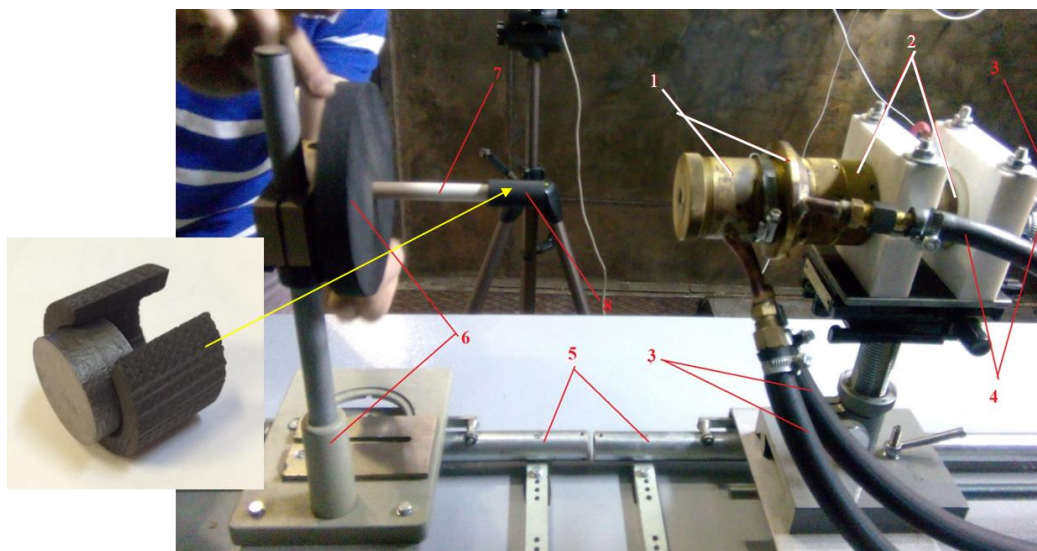
Эксперименты по окислению на воздухе проводили на образцах размером 10·10·5 мм, грани которых предварительно были отполированы на установке «Rotopol-21» фирмы Struers (Дания) и подвергнуты ультразвуковой очистке в изопропиловом спирте. Окисление при 1200 °С проводили в муфельной электропечи «SNOL 2.3 1.8/10» (АВ «UMEG-GROUP», Литва). Степень окисления оценивали по привесу через 0,25; 0,5; 0,75; 1; 2; 3; 4; 5 часов и далее через каждые пять часов до 30 часов. Привес определяли с точностью  $10^{-4}$  г.

Окисление при 1650 °С проводили в печи «LHT 04/17 SW» (Nabertherm, Германия) по схеме: нагрев до 1650 °С за 0,75 ч; выдержка в течение 0,5 ч; охлаждение вместе с печью до комнатной температуры. Суммарная продолжительность эксперимента составила 5 ч. В экспериментах при 1200 °С образцы вводили и извлекали из «горячей» печи. При 1650 °С загрузку и выгрузку образцов производили при комнатной температуре, а нагрев и охлаждение - вместе с печью. Поэтому при относительно низких температурах (400÷800 °С) неизбежно реализуется неблагоприятный режим окисления, при котором температура не достаточна для формирования сплошного защитного стеклообразного слоя на стадии нагрева.

## **2.20 Газодинамические испытания керамик**

Газодинамические испытания (ГДИ) компактных керамических материалов на окислительную стойкость при высоких температурах в потоке высокоэнтальпийного газа проводили на плазматроне УПИМ-200 (1 – анодный узел, 2 – катодный узел, 3 – водохлаждаемые токоподводы, 4 –

подводы рабочего и обжимающего газа (воздуха), 5 – рельсовая оснастка для изменения расстояния между соплом и образцом, 6 – оснастка-держатель для образца, 7 – керамическая вставка, 8 – образец исследуемого материала (Рисунок 15).



1 – анодный узел, 2 – катодный узел, 3 – водохлаждаемые токоподводы, 4 – подводы рабочего и обжимающего газа (воздуха), 5 – рельсовая оснастка для изменения расстояния между соплом и образцом, 6 – оснастка-держатель для образца, 7 – керамическая вставка, 8 – образец исследуемого материала

Рисунок 15 - Лабораторный плазматрон УПИМ-200

Был выбран следующий режим испытаний: расход рабочего газа – 60 л/мин, расход обжимающего газа – 100 л/мин, давление рабочего газа – 0,35 МПа, давление обжимающего газа – 0,1 МПа, ток дуги – 350 А, напряжение дуги 260 В, расстояние между торцом образца и выходным соплом плазматрона 60 мм. Максимальная температура на фронтальном торце образцов измеряли с помощью пирометра Термоконт-ТЦ5С6М. В качестве прибора – регистратора распределения температурного поля на поверхности исследуемого образца, а также в качестве измерителя изменения геометрических размеров образца (линейного уноса) в ходе испытаний использовался тепловизор «Тандем VS415». Набор оптических и цифровых фильтров прибора позволяет с разрешением не менее 0,1 мм фиксировать

изменение геометрических границ образца во время высокотемпературных испытаний.

### ГЛАВА 3. МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫЙ СВС (МА-СВС) В СМЕСЯХ Si-C-Ta, Si-C-Ta-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, Si-C-Ta-C<sub>волокно</sub>-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>

#### 3.1 МА СВС в системе Si-C-Ta

Методом СВС получены керамические материалы состава (Ta + 2Si) + X(Si+C), где X = 0, 30, 50, 70 вес.%. Маркировка образцов, составы реакционных шихт, соответствующие данным составам, а также адиабатические температуры из горения приведены в Таблица 6.

Таблица 6 - Элементный состав реакционных шихт (Ta + 2Si) + X(Si+C)

Маркировка	Зашихтовка	Ta, %	Si, %	C, %	Адиабатическая температура горения T <sub>ад</sub> , К
TaSiC-0	TaSi <sub>2</sub>	76,37	23,62	-	2215
TaSiC-10	TaSi <sub>2</sub> -10%SiC	73,37	20,62	6,0	1720
TaSiC-30	TaSi <sub>2</sub> -30%SiC	53,46	37,54	9	1589
TaSiC-50	TaSi <sub>2</sub> -50%SiC	38,19	46,81	12	1690
TaSiC-70	TaSi <sub>2</sub> -70%SiC	22,91	56,09	21	1691

Была экспериментально показана невозможность инициирования СВС в исследованных смесях без предварительной механоактивации. МА в течение 20 мин обеспечивало повышение энергии системы за счет образования новых поверхностей раздела и деформаций кристаллических решеток. При этом натирание железа и образование продуктов реакции при МА не превышало 2%.

##### 3.1.1 Исследование влияния режимов МА на микроструктуру, фазовый состав и теплоту сгорания смесей Si-C-Ta

Изучение влияния режима механического активирования (МА) на морфологию реакционных смесей, а также на температуру и скорость их горения показало, что оптимальной является активация реакционных смесей в планетарной центробежной мельнице Активатор – 2S (ЗАО Активатор, Новосибирск) в течение 20 мин при скорости вращения барабанов 694 об/мин. Натирание железа при активации не превышало 0,5%. Такой режим активации обеспечивает максимальное тепловыделение при горении смесей и прохождение СВС в стационарном режиме, а также высокую химическую и структурную однородность синтезируемой керамики.

Были проведены исследования микроструктуры механоактивированных смесей, и выявлены 2 основных структурных составляющих: слоистые реакционные композиты на основе Ta (состава Ta + Si либо Ta + Si + C) диаметром 5–10 мкм и шириной танталовых прослоек 0,5-1,5 мкм и округлые реакционные частицы состава Si + C диаметром 1–5 мкм (Рисунок 16).

В смеси с зашихтовкой на образование  $TaSi_2$  присутствовали только агломераты Ta-Si диаметром 4–10 мкм (Рисунок 16 а). Составы TaSiC10:70 имели микроструктуру аналогичную приведенной на Рисунок 16 (б).

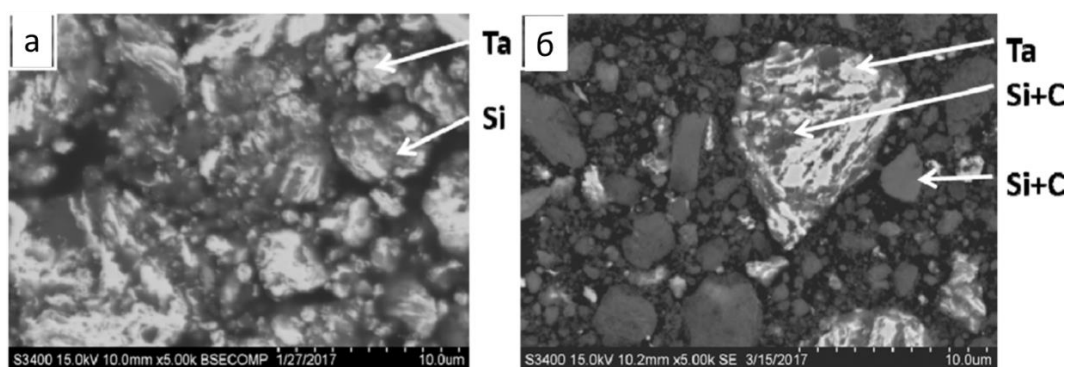


Рисунок 16 - СЭМ изображения микроструктуры реакционных частиц в смеси TaSiC-0 (а) и TaSiC-30 (б)

Фазовый состав, а также значения областей когерентного рассеяния (ОКР) и микродеформации кристаллических решеток отдельных фаз приведены в Таблица 7. Следует отметить, что хотя РФА показал

формирование некоторого количества реакционных продуктов в ходе МА, реакционная способность МА смесей оказалась выше, что позволило инициировать их горение в режиме СВС.

Таблица 7 - Результаты РФА смесей Ta-Si-(C) после МА в ПЦМ Активатор-2S в течение 20 мин

Образец	Состав (зашихтовка)	Фаза	Вес. %	Параметр решетки, нм	ОКР, нм	Микродеформация р-ки, %
TaSiC-0	TaSi <sub>2</sub>	Ta	44	a = 0,331	259	0,40
		Si	56	a = 0,543	422	0,16
TaSiC-30	TaSi <sub>2</sub> -30%SiC	Si	12	a = 0,542	172	0,52
		Ta	66	a = 0,331	152	0,53
		TaSi <sub>2</sub>	14	a = 0,478 c = 0,657	–	–
		β-SiC	8	a = 0,435	–	–
TaSiC-50	TaSi <sub>2</sub> -50%SiC	Si	23	a = 0,542	178	0,59
		Ta	55	a = 0,331	145	0,54
		β-SiC	13	a = 0,435	–	–
		TaSi <sub>2</sub>	11	a = 0,478 c = 0,657	–	–
TaSiC-70	TaSi <sub>2</sub> -70%SiC	Ta	24	a = 0,331	172	0,53
		Si	56	a = 0,542	142	0,52
		β-SiC	16	a = 0,435	–	
		TaSi <sub>2</sub>	4	–		

### 3.1.2 Зависимость макрокинетических параметров горения от состава и режима МА смесей Si-C-Ta

Исследовано влияние начальной температуры ( $T_0$ ) на основные параметры процесса горения механически активированных смесей. Установлено, что увеличение начальной температуры СВС-процесса слабо влияет на температуру горения МА смесей (Рисунок 17 а), однако существенно увеличивает скорость горения (Рисунок 17 б).

Для смеси с зашихтовкой TaSi<sub>2</sub> влияние температуры подогрева проявляется наиболее отчетливо – скорость горения увеличивается с 1 см/с при 400 К до 1,95 см/с при 700 К. В то же время, для смеси с зашихтовкой TaSi<sub>2</sub>-70%SiC скорость горения при увеличении температуры подогрева практически не меняется (Рисунок 17 б).

Эффективная энергия активации горения реакционных смесей существенно отличается. Для состава с зашихтовкой на образование 100% TaSi<sub>2</sub> энергия активации равна 400 кДж/моль, что близко к значениям, ассоциируемым с диффузией расплавленного кремния в тантал. Эффективная



энергия активации горения состава с зашихтовкой на образование  $\text{TaSi}_2$ -30%SiC составила 450 кДж/моль, что соответствует энергии активации образования TaC и свидетельствует о смене ведущей реакции с  $\text{Ta} + 2\text{Si} = \text{TaSi}_2$  на  $\text{Ta} + \text{C} = \text{TaC}$ .

Дальнейшее снижение содержания Ta снижало значения  $E_{\text{эфф}}$  до значений 380 кДж/моль для состава TaSiC-50 ( $\text{TaSi}_2$ -50%SiC) и 240 кДж/моль для состава TaSiC-70 ( $\text{TaSi}_2$ -70%SiC), что объясняется повышением содержания кремниевого расплава в волне горения и повышенной ролью реакции формирования  $\beta$ -SiC.

Реакция образования  $\beta$ -SiC имеет относительно низкие значения эффективной энергии активации, так как кристаллизация карбида кремния из кремниевого расплава не лимитируется диффузией реагентов через слой продуктов реакции. В то же время эта реакция значительно менее экзотермична по сравнению с реакциями образования TaC и силицидов тантала, что приводит к снижению температуры и скорости горения соответствующих смесей (Рисунок 17 б).

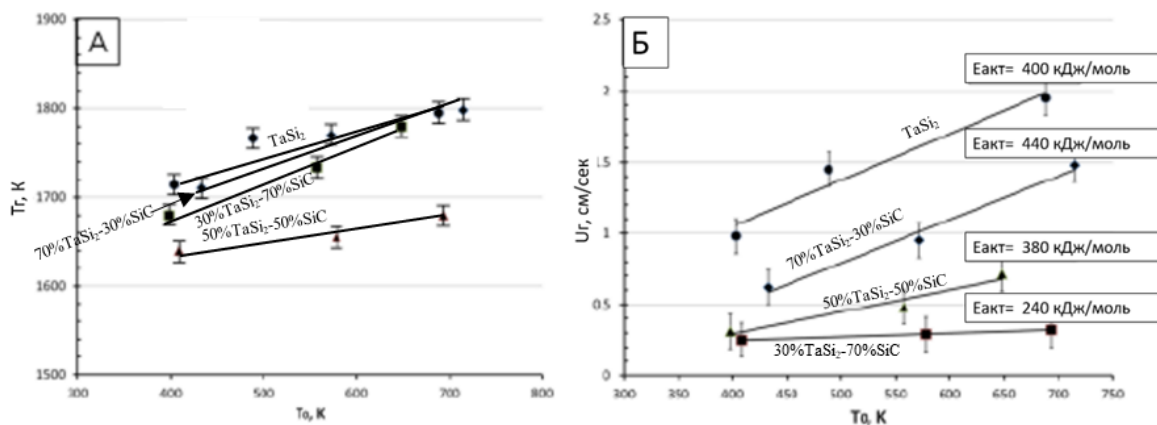


Рисунок 17 - Зависимость температуры горения (а) и скорости горения (б) механоактивированных смесей TaSiC 0:70 от температуры подогрева

Изучение термограмм горения (Рисунок 18) показало, что температурный профиль волн горения практически не зависит от температуры подогрева в диапазоне 432–708 К и не оказывает заметного влияния на

температуру горения, что подтверждает гипотезу об образовании большого количества расплава в волне горения и позволяет предположить что реакционный механизм практически не зависит от температуры подогрева.

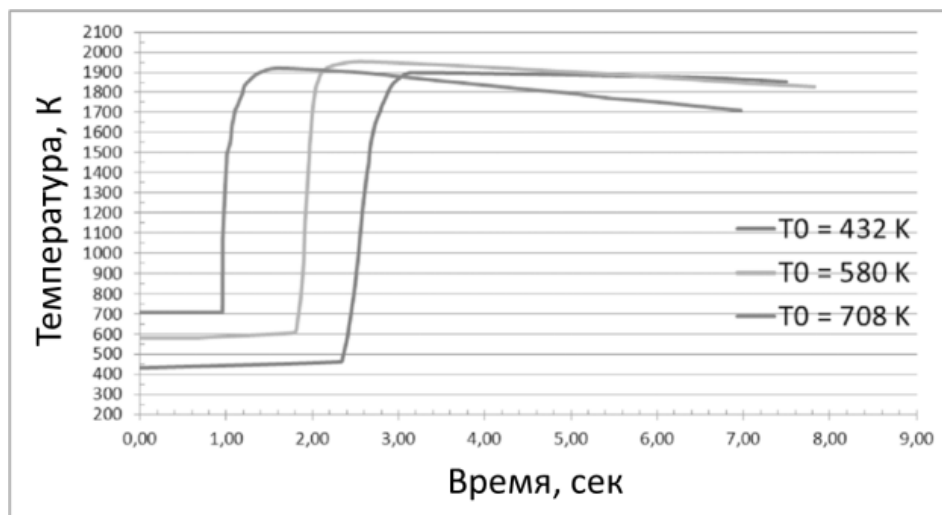


Рисунок 18 - Термограммы горения состава TaSiC-30 при различных температурах подогрева  $T_0$

### 3.1.3 Исследование фазовых и структурных превращений в волне горения смесей Si-C-Ta

Для изучения механизмов структурообразования в волне горения были проведены эксперименты по динамической рентгенографии волн горения и по закалке волн горения в медном клине.

#### 3.1.3.1 Динамическая рентгенография волн горения

Рисунок 19 показывает результаты динамической рентгенографии волны горения в МА составе TaSiC-30. Для прочих исследованных составов в системе Ta-Si-C количество и положение пиков были аналогичными, единственная разница заключалась в относительной интенсивности пиков образовавшихся фаз  $TaSi_2$  и SiC. Фронт горения достигает исследуемого региона между 4 и 5й секундой. Соответственно, спектр при 1 с соответствует

фазовому составу исходной реакционной смеси, при 5 с — фазовому составу в волне горения, 8 с — фазовому составу продуктов горения.

Как видно на Рисунок 19, исходная МА смесь состоит из тантала, кремния и образовавшейся в ходе МА фазы  $\text{TaSi}_2$  (14 вес.%). Когда фронт горения достигает исследуемого участка (5 с), наблюдается появление основных пиков фазы  $\text{TaSi}_2$  наряду со второстепенными пиками фаз  $\text{TaC}$ ,  $\text{SiC}$ , и  $\text{Ta}_5\text{Si}_3$ . Интенсивность основного пика  $\text{Ta}$  снижается в 2 раза (с 1000 до 550 усл.ед.). В течение следующих 3 с продолжается снижение интенсивности пика и повышение интенсивности пиков  $\text{TaSi}_2$  и  $\text{SiC}$ . Появления новых пиков не происходит, интенсивность пиков  $\text{TaC}$  и  $\text{Ta}_5\text{Si}_3$  остается постоянной. После 8 с, никаких изменений в РФА спектрах не наблюдается.

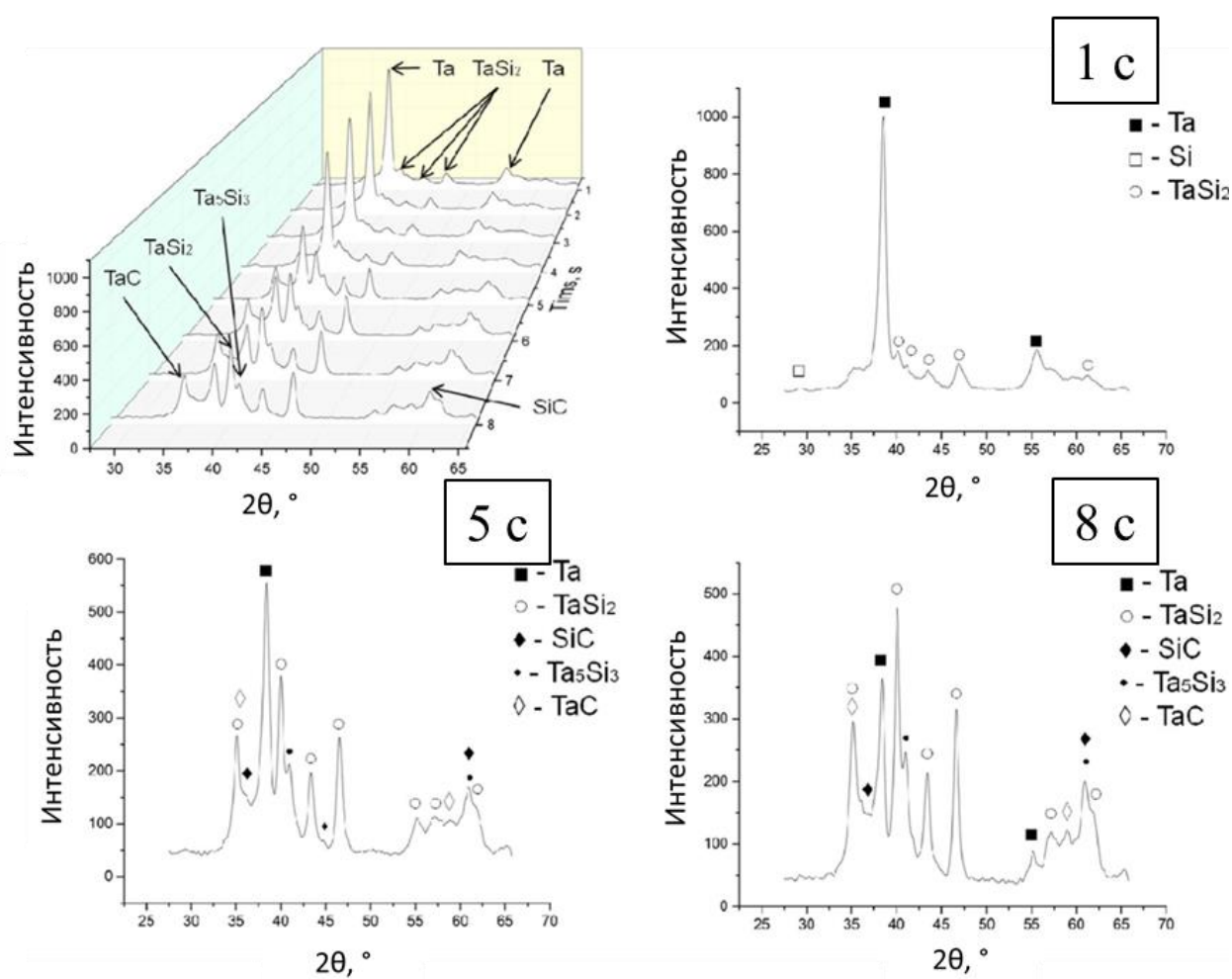


Рисунок 19 - Динамическая рентгенография волны горения в МА смеси состава с зашихтовкой на образование  $\text{TaSiC-30}$

Результаты ДРФА экспериментов подтверждают, что формирование  $\text{TaSi}_2$  происходит по комплексному механизму, который включает в себя образование промежуточных фаз  $\text{TaC}$  и  $\text{Ta}_5\text{Si}_3$ . В то же время следует отметить, что  $\text{TaSi}_2$  становится основной фазой уже в ходе 1й секунды горения.

### 3.1.3.2 Исследование закаленного фронта горения

Микроструктура характерных зон закаленного фронта горения показана на Рисунок 20. Элементный состав зон, отмеченных цифрами на Рисунок 20, приведен в Таблица 8 вместе с предположительным фазовым составом данной зоны.

На Рисунок 20 (а) показан общий вид закаленного фронта горения в МА смеси состава  $\text{TaSiC-50}$ . В исходной смеси видны светлые, относительно крупные гетерофазные реакционные частицы на основе тантала. Рисунок 20 (б) показывает реакционные частицы  $\text{Ta-Si-C}$  (Таблица 8, зона 1) и  $\text{Si} + \text{C}$  (Таблица 8, зона 2) в зоне прогрева. Рисунок 20 (в) показывает относительно крупные (2 мкм) ограненные частицы  $\text{SiC}$  (Таблица 8, зона 3), сформировавшиеся из расплава  $\text{Si}$  в волне горения. Светлые частицы состоят из зерен  $\text{TaSi}_2$  (Таблица 8, зона 4),  $\text{TaC}$  (Таблица 8, зона 5) и  $\text{Ta}_5\text{Si}_3$  (Таблица 8, зона 6). Рисунок 20 (г) соответствует зоне догорания и показывает частицу, состоящую из зерен  $\text{TaSi}_2$  (Таблица 8, зона 7) и  $\text{SiC}$  (Таблица 8, зона 9), сформировавшихся по механизму твердофазной диффузии, и отдельные “островки”  $\text{TaC}$  (0.1 мкм). Выделения лепестковой формы  $\text{TaSi}_2 + \text{SiC}$  (Таблица 8, зона 8) формируются по реакции между  $\text{TaC}$  и  $\text{Si}$ . Рисунок 20 (д) показывает микроструктуру конечных продуктов горения, состоящих из смеси микронных и субмикронных частиц  $\text{TaSi}_2$  и  $\text{SiC}$ .

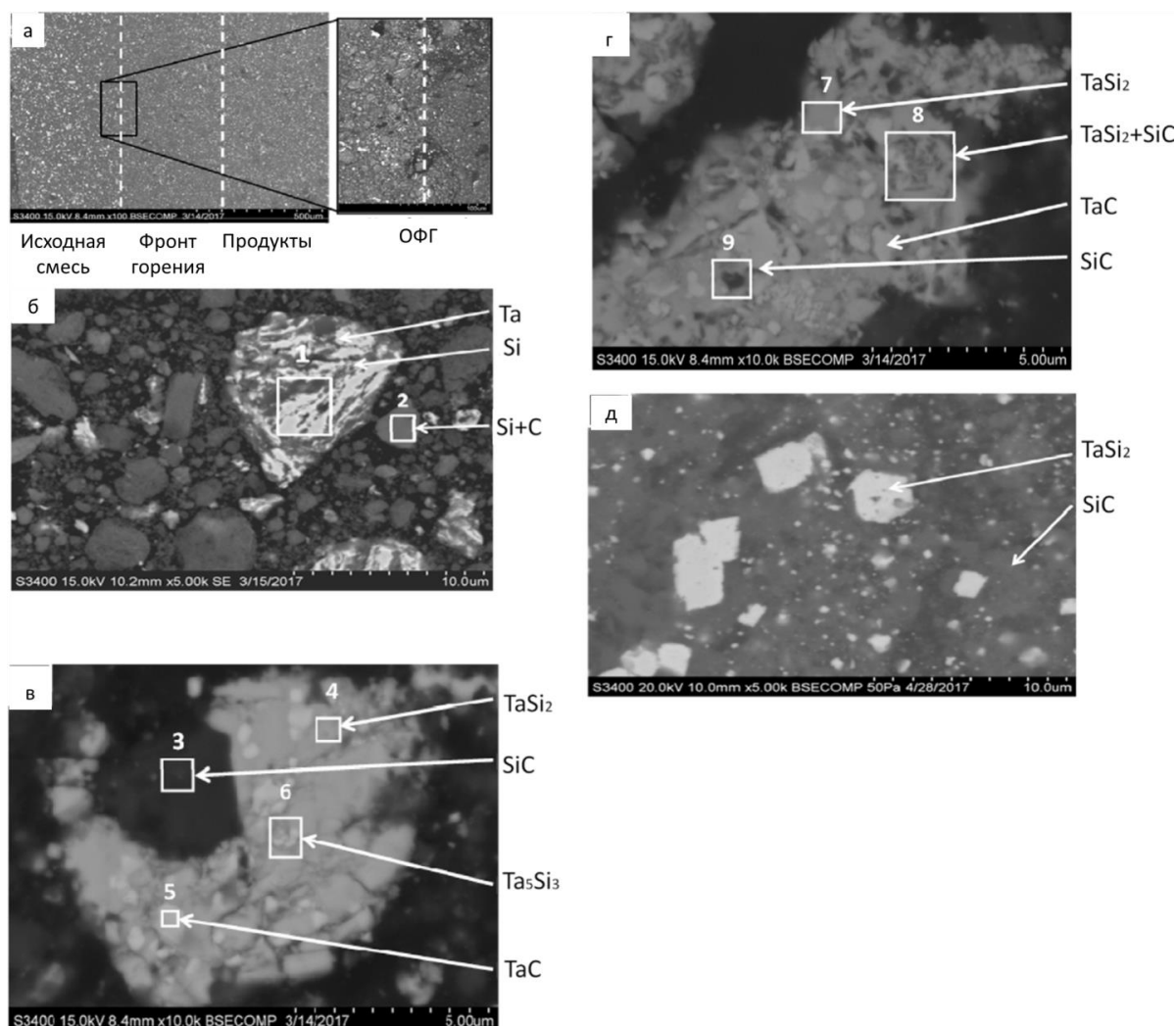


Рисунок 20 - СЭМ изображение характерных участков закаленного фронта горения состава TaSiC-50: (а) общий вид закаленного фронта, (б) – исходная смесь (зона прогрева); (в) – зона горения, (г) – зона догорания, (д) – зона вторичного фазообразования (конечные продукты).

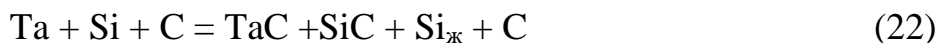
Энергия Гиббса ( $\Delta G$ ) образования бинарных соединений из элементов составляет:  $\Delta G_{\text{TaC}} = -140$  кДж/моль,  $\Delta G_{\text{TaSi}_2} = -85$  кДж/моль,  $\Delta G_{\text{Ta}_5\text{Si}_3} = -256$  кДж/моль,  $\Delta G_{\text{Ta}_2\text{Si}} = -92$  кДж/моль,  $\Delta G_{\text{SiC}} = -60$  кДж/моль. Среди всех возможных продуктов горения,  $\text{TaSi}_2$  и  $\text{SiC}$  имеют наименьшую энергию образования. На основании известных экспериментальных данных по СВС в бинарных системах Ta-C, Ta-Si и Si-C, а также по исследованию диффузионных пар в системе Ta-Si-C [28,368-371] предложен следующий реакционный механизм.

Таблица 8 - Элементный состав пронумерованных областей по результатам ЭДС и соответствующий предположительный фазовый состав

Зона	Ta, ат. %	Si, ат. %	C, ат. %	Фазовый состав
1	23	55	22	Ta + Si + C
2	–	40	60	Si + C
3	–	45	55	SiC
4	45	–	55	TaC
5	43	–	57	TaC
6	97	–	3	Ta
7	32	68	–	TaSi <sub>2</sub>
8	10	58	32	TaSi <sub>2</sub> + SiC
9	–	40	60	SiC

Зона прогрева. В данной зоне можно ожидать формирования фазы TaC на поверхности танталовых частиц по механизму газотранспортного переноса углерода (цикл Будуара-Белла [28]).

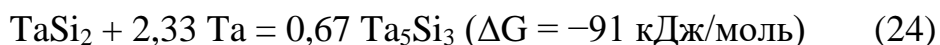
Зона горения. После достижения в волне горения температуры 1685 К происходит плавление кремния и растворение в нем углерода с образованием пересыщенного расплава. Углерод может диффундировать через расплав к танталовым частицам, за счет чего будет происходить образование TaC. Кроме того, из пересыщенного по углероду расплава будут кристаллизоваться частицы SiC:

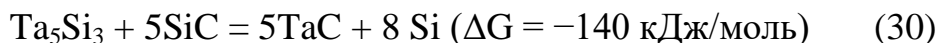
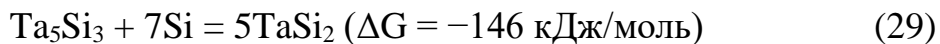
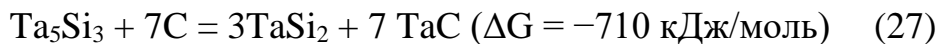
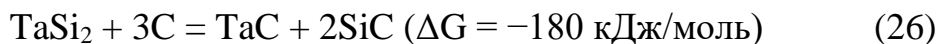
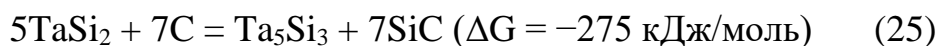


Зона догорания. При температуре менее 1685 К, непрореагировавший кремниевый расплав кристаллизуется, и следующие реакции становятся термодинамически возможными ( $\Delta G$  приведены при 1685 К, если не указано обратное):



$$\Delta G = 0 \text{ при } T = 1685 \text{ К, } \Delta G < 0 \text{ при } T < 1685 \text{ К}$$





Возможность протекания реакции (25) была экспериментально подтверждена при исследовании диффузионных пар TaC/Si [35]. Реакция начинается с диффузии Si в TaC (по-видимому, преимущественно по границам зерен), затем следует дезинтеграция зерен TaC и формирование дисперсных выделений TaSi<sub>2</sub> и SiC [368]. Схожие реакционные механизмы наблюдали и для других переходных металлов, например в диффузионной паре NbC/Si [372,373].

В присутствии недореагировавшего тантала или углерода фаза TaSi<sub>2</sub> может реагировать с ними с формированием Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, TaC и SiC, однако при достаточно однородном распределении элементов реакционной смеси можно ожидать формирования равновесного фазового состава TaSi<sub>2</sub> + SiC.

Зона вторичного фазообразования. Следует отметить, что фазы на основе тантала имеют значительно большую плотность по сравнению с SiC (TaC – 14,65 г/см<sup>3</sup>, Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>–12,78 г/см<sup>3</sup>, TaSi<sub>2</sub>–9,14 г/см<sup>3</sup>, SiC – 3.16 г/см<sup>3</sup>). Поэтому частицы SiC, образующиеся по реакциям (5), (7), (8) и (10) внутри первичных зерен TaC, TaSi<sub>2</sub> и Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, будут приводить к дезинтеграции этих первичных зерен и образованию тонкой микроструктуры в зоне вторичного фазообразования.

На основании термодинамических вычислений, измерения макрокинетических параметров горения, а также динамической рентгенографии и микроскопического изучения закаленных фронтов горения сформулирована феноменологическая модель горения в системе Ta-Si-C (Рисунок 21)

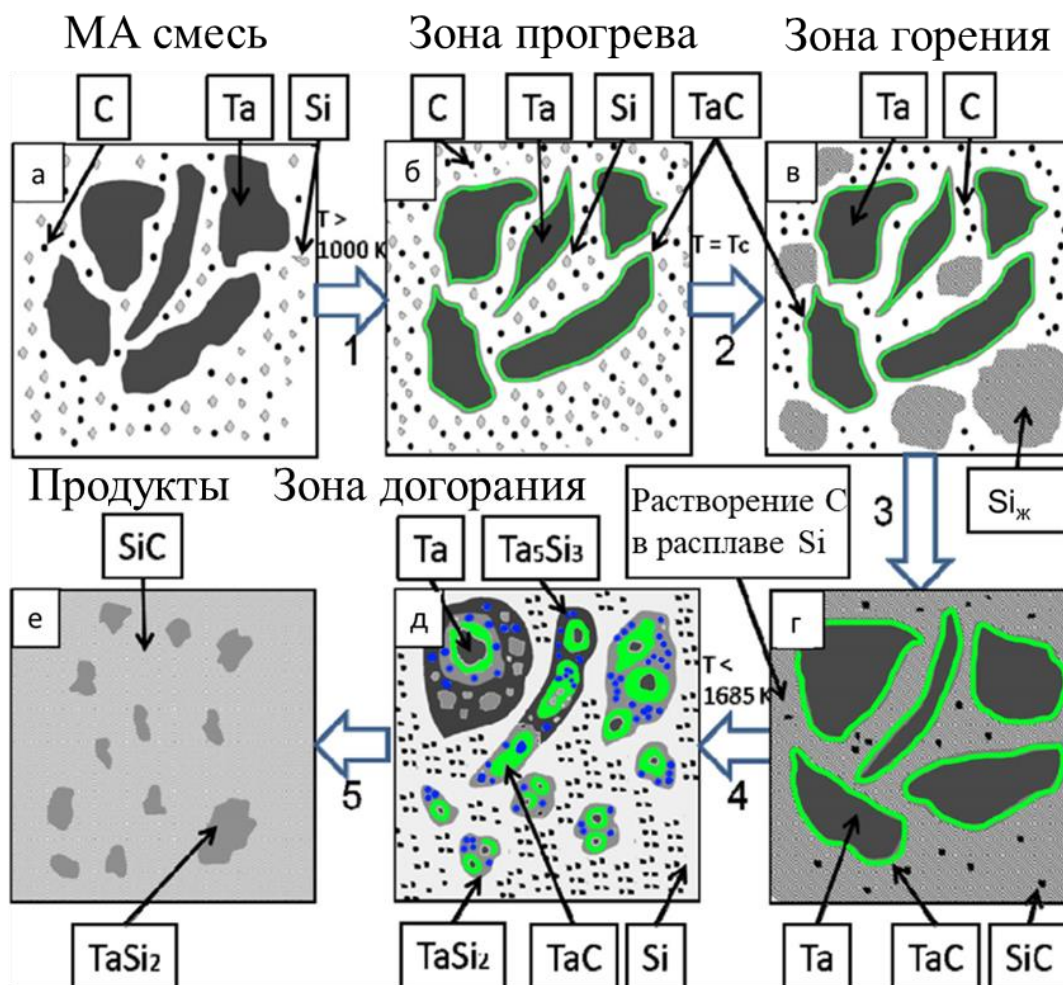


Рисунок 21 - Феноменологическая модель горения в системе Ta-Si-C

### 3.1.4 Размол и отмывка продуктов горения. Получение композиционных порошков

На Рисунок 22 показана микроструктура СВС-продуктов состава TaSiC-30. Видно, что образуются гетерофазные частицы, состоящие из зерен TaSi<sub>2</sub> и SiC размером 50-100 нм.

Структура образцов состава TaSiC-10,50,70 была аналогична структуре продуктов синтеза состава TaSiC-30 (Рисунок 22). Отличие заключалось лишь в объемной доле зерен TaSi<sub>2</sub> и SiC. Микроструктура композиционного порошка, на примере состава TaSiC-50, показана на Рисунок 23 (а). На Рисунок 23 (б) приведен гранулометрический состав (дисперсность) полученных порошков. Средний размер частиц состава TaSiC-10 был несколько выше по



сравнению с остальными образцами, что обусловлено более высокой температурой горения, приводящей к росту прочности СВС-спека. Однако для всех составов доля субмикронной фазы составляла не менее 70%.

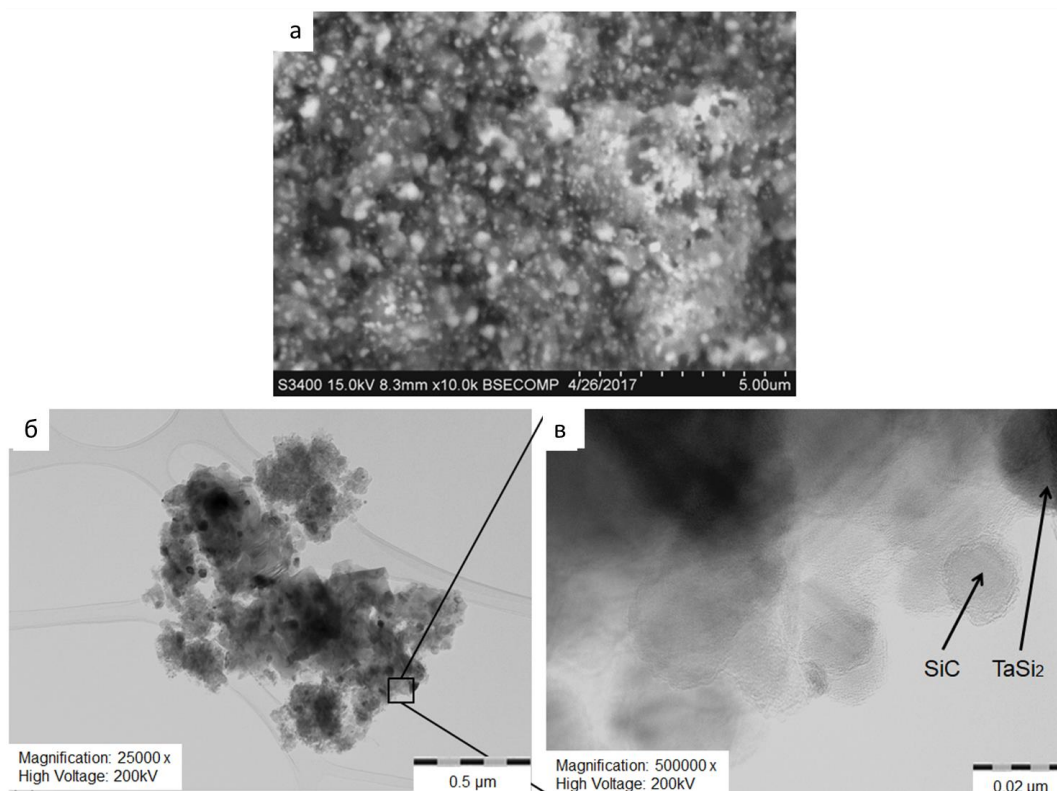


Рисунок 22 - Изображения микроструктуры продуктов горения состава TaSiC-30 полученные методом СЭМ (а) и ПЭМ (б, в)

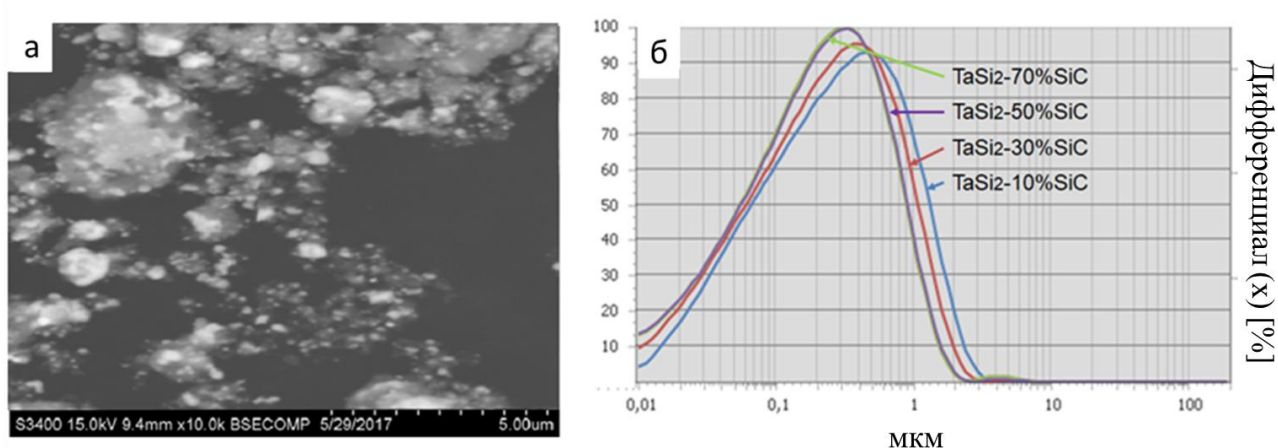


Рисунок 23 - СЭМ изображение порошка состава TaSiC-50 (а) и дисперсность порошков составов TaSiC-10,30,50,70 (б).

### 3.2 МА СВС в системе Si-C-Ta-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>

В качестве исходных реагентов использовались порошки: тантала марки ТаПМ зернистостью менее 63 мкм, кремния, полученного размолотом монокристаллов КЭФ-4.5 (фракция менее 63 мкм), сажи марки П804Т, политетрафторэтилена марки Ф-4. Сравнивали смеси двух составов: TaSiC-30 (53% Ta + 38% Si + 9% C, зашихтовка на образование TaSi<sub>2</sub>-30%SiC) и TaSiC-30/CF10 (44% Ta + 33% Si + 3% C + 10% C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>). Смеси подвергали МА в условиях, аналогичных смесям TaSiC-0:70 (Активатор-2S, скорость 694 об/мин, продолжительность 20 мин).

#### 3.2.1 Влияние добавки тефлона на микроструктуру, фазовый состав и теплоту сгорания реакционных смесей Si-C-Ta, Si-C-Ta-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>

Фторо-углеродные соединения обладают хорошими антифрикционными свойствами, вследствие чего ПТФЭ находит применение в качестве твердой смазки. Исследование структуры реакционных смесей методом СЭМ показало, что введение в смесь ПТФЭ приводило к заметному измельчению размера порошковых агломератов (с 30 до 15 мкм). При этом рентгеноструктурный фазовый анализ реакционных смесей не показал существенных изменений размеров областей когерентного рассеяния или степени микродеформации кристаллической решетки тантала. Измерение макрокинетических параметров горения (удельное тепловыделение  $Q_r$ , температура  $T_r$  и скорость горения  $U_r$ ) показало, что введение ПТФЭ в реакционную смесь существенно активирует СВС-процесс. Так, для смеси TaSiC-30  $Q_r=540,9$  Дж/г;  $T_r=1357$  °C;  $U_r=0,21$  см/с, а для смеси TaSiC-30/CF10 с добавкой ПТФЭ  $Q_r=1038,4$  Дж/г;  $T_r=1637$  °C;  $U_r=0,25$  см/с.

### 3.2.2 Влияние добавки тефлона на фазовый состав и микроструктуру продуктов горения

В Таблица 9 приведен фазовый состав продуктов горения реакционных смесей TaSiC-30 (53% Ta + 38% Si + 9% C) и TaSiC-30/CF10 (44% Ta + 33% Si + 3% C + 10% C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>). Видно, что в продуктах горения смеси TaSiC-30/CF10 в незначительном количестве присутствует фаза TaC.

Характерные микроструктуры продуктов горения приведены на Рисунок 24. Продукты горения имеют иерархическое строение, заключающееся в том, что зерна размером до 4 мкм фаз TaSi<sub>2</sub> и SiC (Рисунок 24 а) окружены наноразмерными зернами TaSi<sub>2</sub> и SiC, сформировавшимися в зоне вторичного структурообразования (Рисунок 24 б). Продукты горения из смеси TaSiC-30/CF10, наряду с двухуровневой структурой, содержат равномерно распределенные в керамической матрице дискретные нановолокна SiC<sub>f</sub> диаметром 70-90 нм и длиной до 5 мкм (Рисунок 24 в, г). Согласно микроструктурным исследованиям, объемная доля этих волокон составляет 5-7 об.%.

Таблица 9 - Фазовый состав продуктов горения смесей TaSiC-30 и TaSiC-30/CF10

Фаза	Структурный тип	масс, %	Периоды, нм
Продукты горения смеси TaSiC-30			
TaSi <sub>2</sub>	hP9/3	68	A= 0,4787 C= 0,6576
beta-SiC	cF8/3	32	A= 0,4352
Продукты горения смеси TaSiC-30/CF10			
TaC	cF8/2	2	A= 0,4454
TaSi <sub>2</sub>	hP9/3	65	A= 0,4789 C= 0,6578
beta-Si C	cF8/3	33	A= 0,4352

Механизм химических и структурно-фазовых превращений, приводящих к образованию нановолокон SiC при горении смесей Si+C+C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, описан в работе [375]. Следует отметить, что горение смеси Ta+Si+C+C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> не сопровождается формированием кристаллического фторида тантала, но

образуется небольшое количество TaC (Таблица 9), что предположительно является результатом выделения газообразных соединений кремния  $\text{SiF}_4$  и  $\text{SiF}_6$ , что нарушает стехиометрическое соотношение компонентов смеси Ta, Si и C. В результате на второй стадии химического превращения происходит не полная конверсия карбида тантала в силицид тантала.

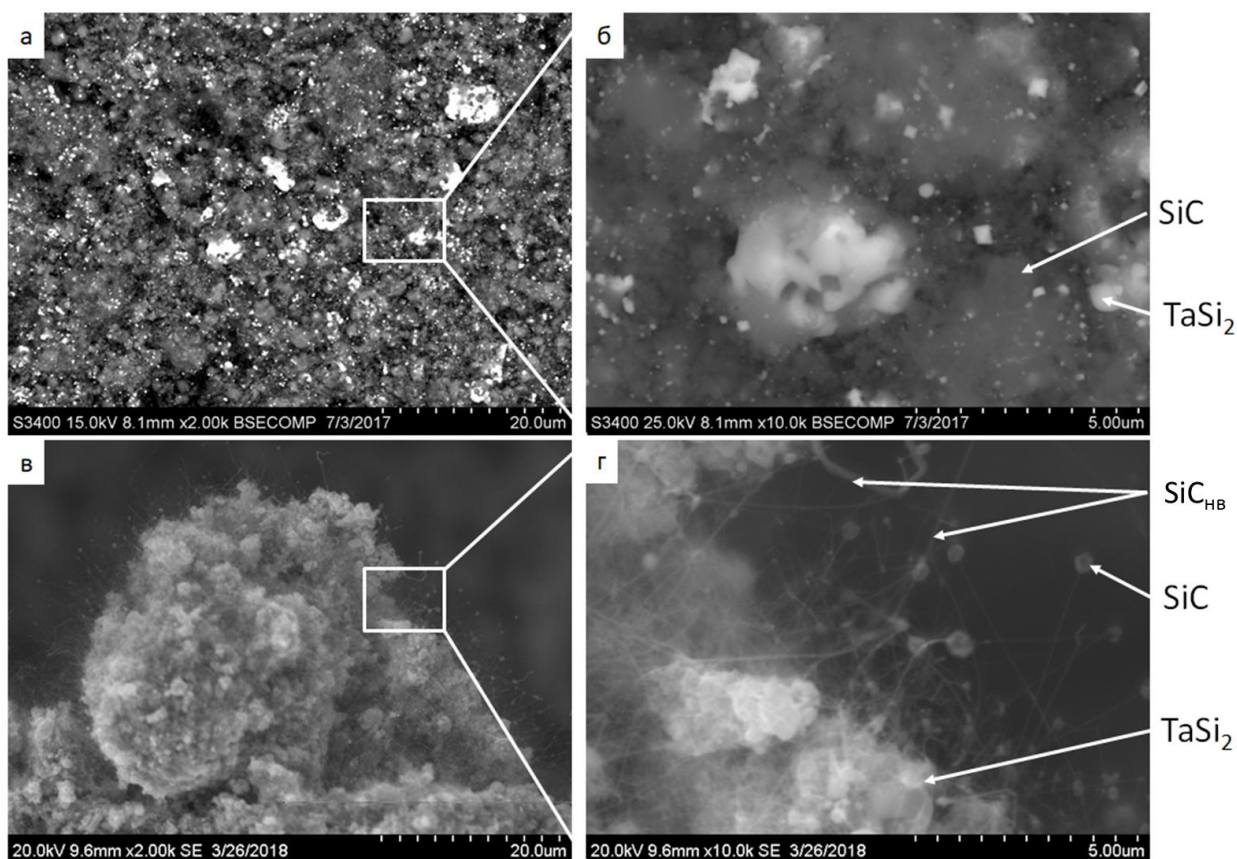


Рисунок 24 - Микроструктура продуктов горения из смесей составов TaSiC-30 (а, б) и TaSiC-30/CF10 (в, г)

### 3.2.3 Размол и отмывка продуктов горения. Получение композиционных порошков

Продукты горения реакционных смесей TaSiC-30/CF10 представляли собой очень хрупкий высокопористый (относительная плотность ~30%) спек. На Рисунок 25 приведены кривые гранулометрического состава порошков,

полученных размолом в вышеописанных условиях продуктов горения, полученных из смесей TaSiC-30 и TaSiC-30/CF10.

Для минимизации разрушения нановолокон SiC при измельчении продуктов горения, а также намола железа, размол продуктов горения проводили в ШВМ в стальных барабанах с крупными (12 мм) шарами в течение 1 ч. Соотношение масс мелющих тел и размалываемых продуктов горения составляло 10:1, частота вращения барабана – 100 об/мин, объемный коэффициент заполнения барабана 0,4. Видно, что при размоле продуктов горения смеси с тефлоном наблюдается более высокий выход субмикронных частиц.

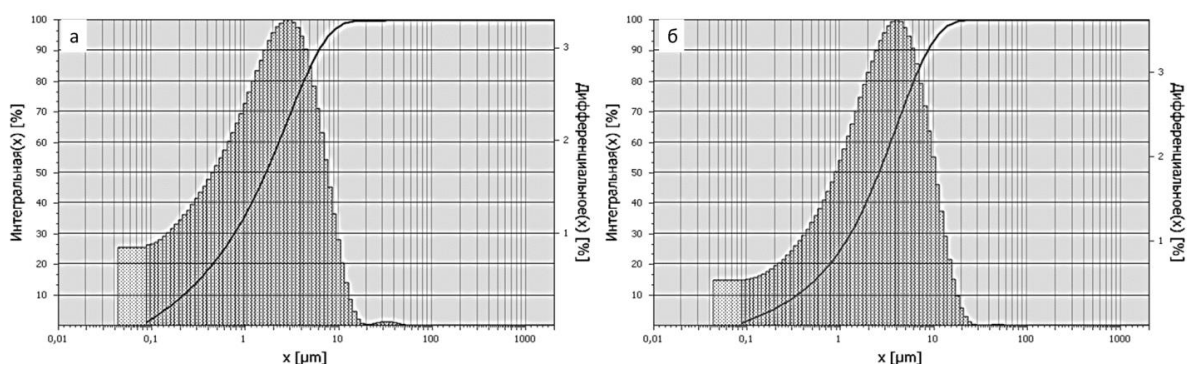


Рисунок 25 - Кривые гранулометрического состава порошков, полученных размолот продуктов горения шихт TaSiC-30/CF10 (а) и TaSiC-30 (б)

### 3.3 МА СВС в смесях Si-C-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>-C<sub>волокна</sub>, Si-C-Ta-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>-C<sub>волокна</sub>

Исследовали горение реакционных смесей в двух системах - Si-C-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> и Si-C-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>-Ta (Таблица 10). Смесей готовили с использованием порошков кремния марки КЭФ ( $d < 63 \mu\text{m}$ ), сажи марки П804, тантала марки ТаПМ ( $d < 74 \mu\text{m}$ ), тефлона марки ТОМФЛОН и углеродного волокна марки УК (Таблица 4).

Температуру горения регулировали, изменяя молярное соотношение C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> к С (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>:C=0,5-2,0) и диаметр прессовки реакционной смеси, как предложено в работе [374]. Кроме того, добавленные углеродные волокна (0-

30 об. %) выступали в качестве инертного наполнителя и снижали температуру и скорость горения смеси.

МА реакционных смесей осуществляли в планетарной центробежной мельнице Активатор–2S в течение 10 мин (частота вращения барабанов - 694 об/мин) в стальных барабанах со стальными шарами (диаметр шаров 8 мм, соотношение шаров и реакционной смеси 20:1).

Таблица 10 - Составы, обозначения и  $T_{ад}$  исследованных реакционных смесей в системах Si-C-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, Si-C-Ta-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>

Обозначение	Si, %	C, %	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> , %	Ta, %	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> :C	T <sub>ад</sub> , К
TaSiCF-A1	53,03	9,09	37,88	-	0,5	2780
TaSiCF-A2	50,00	5,36	44,64	-	1	2813
TaSiCF-A3	44,21	3,16	52,63	-	2	2828
TaSiCF-A4	47,30	2,03	50,68	-	3	2834
TaSiCF-B1	43,92	6,27	26,14	23,66	0,5	2710
TaSiCF-B2	43,12	3,96	33,00	19,91	1	2825
TaSiCF-B3	39,32	2,41	40,12	18,15	2	2836
TaSiCF-B4	42,03	1,58	39,41	16,98	3	2842

### 3.3.1 Микроструктуры и фазовый состав продуктов горения в смесях Si-C-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>-C<sub>волокна</sub>

Во всех исследованных смесях Si-C-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (Таблица 10, смеси TaSiCF-A1:A4), плоский фронт горения ( $T_f=1320-1420$  К) распространялся в стационарном режиме со скоростью 0,3-0,6 мм/с. Методом РФА в продуктах горения выявлены модификации  $\beta$ -SiC,  $\alpha$ -SiC и недореагировавший кремний.

Рисунок 26 демонстрирует микроструктуру поверхности углеродных волокон (Рисунок 26 а) и матрицы SiC (Рисунок 26 б, в) в продуктах горения смесей TaSiCF-A1:A4. Поверхность углеродных волокон частично покрыта наноразмерными частицами SiC ( $\beta$ -SiC<sub>нч</sub>). Керамическая матрица состоит из пористых агломератов размером 10-20 мкм, включающих в себя



кристаллизовавшиеся капли кремния (Рисунок 26 в) и зерна SiC размером 0,3-0,7 мкм с характерным габитусом (Рисунок 26 г). Габитус зерен SiC свидетельствует о том, что они кристаллизуются из расплава в волне горения. Также в продуктах горения присутствуют единичные включения Fe, внесенные за счет натирания во время МА (Рисунок 26 в, г).

Исследования поверхности углеродных волокон ( $C_{\text{волокна}}$ ) методом ПЭМ (Рисунок 26 б) показало образование отдельных поликристаллических нановолокон  $\beta$ -SiC длиной 100 нм и диаметром 15 нм, покрытых слоем аморфной фазы (предположительно, углерода). Первичные кристаллиты  $\beta$ -SiC (см. врезку на Рисунок 26 б) формируются внутри аморфной матрицы, состоящей из Si и C.

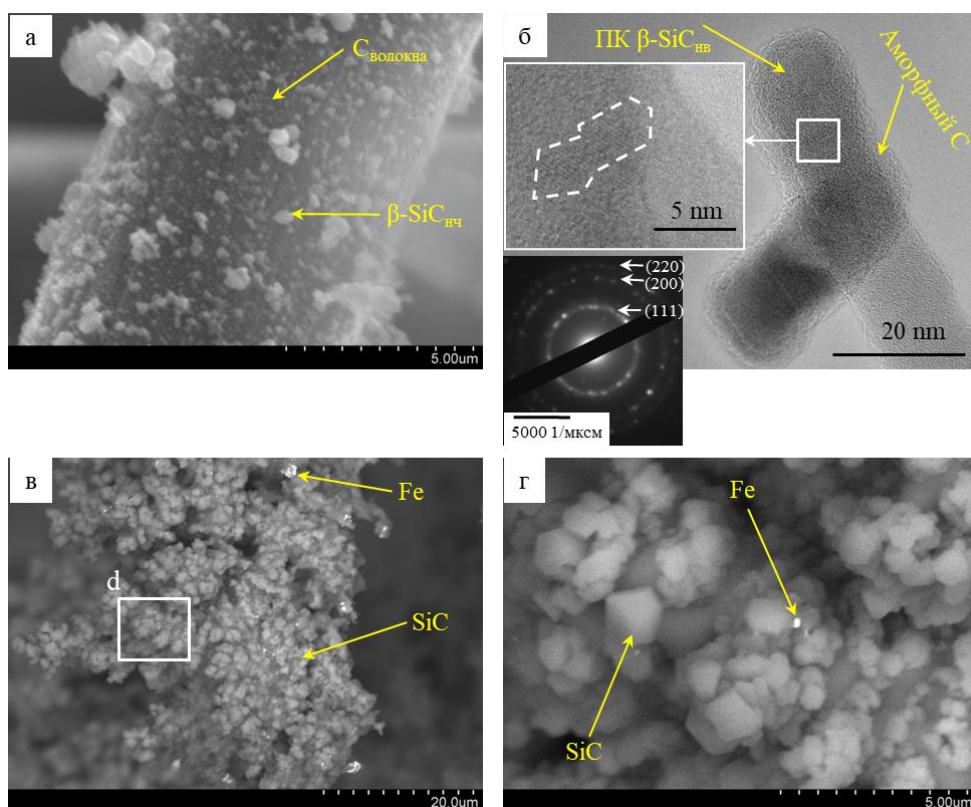
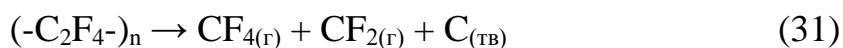


Рисунок 26 - Продукты горения смеси TaSiCF-A2 (соотношение  $C_2F_4:C = 1$ ,  $d=15$  мм) с 5%  $C_{\text{волокна}}$ : СЭМ изображение поверхности волокон (а), ПЭМ изображение и электронная диффракция ПК  $\beta$ -SiC<sub>нв</sub>(б), СЭМ изображение агломератов SiC в матрице (в), отдельные зерна SiC (г)

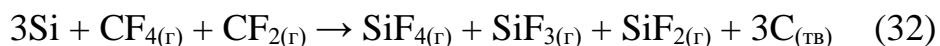
В систему не вводились катализаторы, и частично-кристаллизованные нановолокна SiC не имеют характерных каплевидных образований на торце, что свидетельствует о росте данных нановолокон по механизму пар-кристалл (ПК). Соответственно, такие нановолокна обозначены как ПК  $\beta$ -SiC<sub>нв</sub>. В Таблица 11 представлены температуры горения ( $T_r$ ) смесей Si-C-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> и фазовый состав продуктов горения. В продуктах присутствует значительное количество непрореагировавшего кремния, который может реагировать с углеродными волокнами в процессе дальнейшей консолидации СВС-продуктов.

Формирование  $\beta$ -SiC<sub>нч</sub> и ПК  $\beta$ -SiC<sub>нв</sub> на поверхности C<sub>волокна</sub> происходит по следующему реакционному механизму. В зоне прогрева (-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>n</sub> плавится и разлагается с образованием газообразных реакционных димеров [21] (Реакция 31):



$$\Delta G_{1300\text{ К}} = -212 \text{ кДж/моль}, \Delta G_{2400\text{ К}} = -282 \text{ кДж/моль}$$

Газообразные CF<sub>4</sub> и CF<sub>2</sub> реагируют с Si с образованием фторидов кремния (Реакция 32):

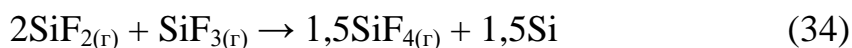


$$\Delta G_{1300\text{ К}} = -205 \text{ кДж/моль}, \Delta G_{2400\text{ К}} = -145 \text{ кДж/моль}$$

Так как SiF<sub>4(g)</sub> является наиболее термодинамически стабильным соединением в системе Si-C-F, он при контакте с углеродными волокнами передает им теплоту, но не вступает в химические взаимодействия. В то же время CF<sub>2(g)</sub>, SiF<sub>2(g)</sub> и SiF<sub>3(g)</sub> могут вступать в рекомбинационные реакции на поверхности C<sub>f</sub> (Реакции 33 и 34):



$$\Delta G_{1300\text{ К}} = -146 \text{ кДж/моль}, \Delta G_{2400\text{ К}} = -35 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta G_{1300\text{ К}} = -118 \text{ кДж/моль}, \Delta G_{2400\text{ К}} = -11 \text{ кДж/моль}$$

В зависимости от температуры, кремний в реакции 4 может быть находиться либо в твердом, либо в жидком состоянии. Наноструктуры SiC на



поверхности углеродных волокон и матрица SiC формируются (Реакция 35) в результате взаимодействия Si с углеродом, введенным в смесь в виде сажи либо образовавшимся по Реакциям 33-35:



$$\Delta G_{1300 \text{ К}} = -63 \text{ кДж/моль}, \Delta G_{2400 \text{ К}} = -34 \text{ кДж/моль}$$

Предположительно, реакция 31 ответственна за формирование аморфного слоя углерода на поверхности ПК  $\beta\text{-SiC}_{\text{нв}}$ . Реакция 34 существенно менее экзотермична по сравнению с реакциями 31-33, поэтому несмотря на близкие значения  $T_{\text{ад}}$  (Таблица 10), вариация соотношения C:C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (Таблица 11) и диаметра прессовки реакционной смеси (Таблица 12) существенно влияли на температуру горения ( $T_{\text{г}}$ ) и массопотери при горении ( $\Delta m$ ).

Таблица 11 - Фазовый состав, температура горения и массопотери при горении смесей TaSiCF-A1:A4 (d=15 мм)

Смесь	$\beta\text{-SiC}$ , %	$\alpha\text{-SiC}$ , %	Si, %	$T_{\text{г}}$ , К	$\Delta m$ , %
TaSiCF-A1	60	7	33	1320	4,7
TaSiCF-A2	63	7	30	1380	5,1
TaSiCF-A3	67	6	27	1430	8,4
TaSiCF-A4	81	3	16	1420	11,6

Продукты горения всех смесей (Таблица 11) содержали остаточный кремний (16-33%), что говорит о незавершенности реакций в волне горения вследствие низкой температуры горения. Смесей A1 и A2 было невозможно зажечь при диаметре прессовки  $d < 15$  мм, поэтому влияние диаметра прессовки на температуру горения и фазовый состав продуктов было исследовано на смеси A3.

При  $d=25$  и  $30$  мм содержание остаточного кремния в продуктах горения значительно снижается, а массопотери возрастают (Таблица 12). Вариация соотношения C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>:C в диапазоне 0.5-2.0 (Таблица 11) не влияла на микроструктуру продуктов горения и формирование наноструктур SiC на поверхности C<sub>волокна</sub>.

Предположительно, это происходит из-за неоптимального состава формирующейся газовой фазы. Перенос кремния через газовую фазу может осуществляться только посредством  $\text{SiF}_2$  и  $\text{SiF}_3$ , однако среди формирующихся фторидов кремния низшие фториды занимают не более 5% (остальные 95% составляет  $\text{SiF}_4$ ). Так как после формирования  $\text{SiF}_4$  больше не взаимодействует с Si или C, фториды кремния не могут сформировать замкнутый газотранспортный цикл наподобие цикла Будуара-Белла.

Таблица 12 - Фазовый состав, температура горения и массопотери для смеси TaSiCF-A3 (d=10-30 мм)

d, мм	$\beta$ -SiC, %	$\alpha$ -SiC, %	Si, %	T <sub>г</sub> , К	$\Delta m$ , %
10	55	10	35	1310	4,7
15	67	6	27	1430	8,4
20	73	5	22	1490	11,2
25	91	-	9	1850	17,7
30	100	-	-	2190	24,8

Таким образом, хотя отдельные наночастицы SiC и поликристаллические нановолокна SiC образовались на поверхности  $\text{C}_{\text{волокна}}$ , их совокупный объем остается незначительным (Рисунок 26 а). Рост нановолокон можно стимулировать путем активизации механизма «пар-жидкость-кристалл» (ПЖК). С этой целью в реакционные смеси в качестве катализатора был добавлен тантал.

### 3.3.2 Микроструктуры и фазовый состав продуктов горения в смесях Si-C-Ta-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>-C<sub>волокна</sub>

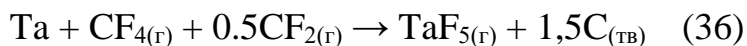
Хотя в большинстве случаев рост наноструктур SiC катализируют с помощью менее тугоплавких металлов (железо, кобальт, никель и т.д.), такие добавки будут плавиться и окисляться, и таким образом негативно отражаться на высокотемпературных эксплуатационных свойствах СВТКМ. В то же время добавление TaSi<sub>2</sub> к СВТКМ повышает их механические свойства и стойкость к окислению [375-380]. Осуществимость данного подхода косвенно

подтверждается сообщениями об использовании W для каталитического СВС нановолокон  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [381].

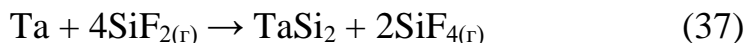
Как ожидается, влияние тантала на горение будет трехфакторным: (I) Ta будет взаимодействовать с Si (Реакция 35), формировать эвтектику  $\text{TaSi}_2$ -Si и стимулировать рост нановолокон SiC по механизму ПЖК; (II) Ta будет взаимодействовать с газообразными фторидами (Реакции 36,37) с формированием  $\text{TaF}_5$ , который далее может взаимодействовать с Si и образовывать  $\text{TaSi}_2$  (Реакция 38), (III) Реакция между формирующимся  $\text{TaSi}_2$  и  $\text{CF}_4$  приводит к образованию  $\text{SiF}_{2(\text{г})}$  (Реакция 39), который в свою очередь может участвовать в газотранспортном переносе кремния (Реакция 34).



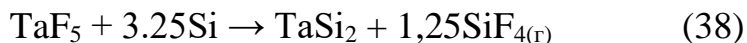
$$\Delta G_{1300 \text{ К}} = -89 \text{ кДж/моль}, \Delta G_{2400 \text{ К}} = -30 \text{ кДж/моль}$$



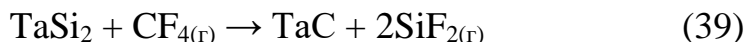
$$\Delta G_{1300 \text{ К}} = -838 \text{ кДж/моль}, \Delta G_{2400 \text{ К}} = -707 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta G_{1300 \text{ К}} = -438 \text{ кДж/моль}, \Delta G_{2400 \text{ К}} = -40 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta G_{1300 \text{ К}} = -299 \text{ кДж/моль}, \Delta G_{2400 \text{ К}} = -207 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta G_{1300 \text{ К}} = -569 \text{ кДж/моль}, \Delta G_{2400 \text{ К}} = -785 \text{ кДж/моль}$$

Эксперименты показали, что введение Ta в реакционные смеси эффективно стимулирует формирование нановолокон SiC на поверхности  $\text{C}_f$ . В отличие от смесей Si-C- $\text{C}_2\text{F}_4$ , в смесях Si-C- $\text{C}_2\text{F}_4$ -Ta изменение соотношения  $\text{C}_2\text{F}_4$ :C (Таблица 13) и диаметра прессовок реакционных смесей (Таблица 14) оказывало значительное влияние на структуру и фазовый состав продуктов горения.

Продукты горения смесей TaSiCF-B3 и TaSiCF-B4 не содержали остаточного кремния, однако для состава TaSiCF-B4 отмечено повышенное содержание TaC и массопотери при горении. Влияние диаметра прессовок было исследовано на примере смеси состава TaSiCF-B3 (Таблица 14).

Таблица 13 - Фазовый состав, температура горения и массопотери при горении для смесей TaSiCF-B1:B4 (d=15 мм)

Состав	$\beta$ -SiC, %	Si, %	TaSi <sub>2</sub> , %	TaC, %	T <sub>г</sub> , К	$\Delta m$ , %
TaSiCF-B1	64	11	21	3	1510	6,2
TaSiCF-B2	71	5	19	5	1600	8,9
TaSiCF-B3	88	-	17	6	1730	13,7
TaSiCF-B4	75	-	13	12	1890	19,9

Таблица 14 - Фазовый состав продуктов реакции, температура горения и массопотери при горении для смеси состава TaSiCF-B3 (d=10-30 мм)

d, мм	$\beta$ -SiC, %	Si, %	TaSi <sub>2</sub> , %	TaC, %	T <sub>г</sub> , К	$\Delta m$ , %
10	69	7	20	4	1650	8,3
15	87	-	17	7	1730	13,7
20	75	-	14	9	1940	15,7
25	76	-	11	13	2180	19,3
30	73	-	10	17	2340	26,4

На Рисунок 27 показана микроструктура поверхности  $S_f$  и керамической матрицы в продуктах горения состава TaSiCF-B1 (соотношение  $C_2F_4:C = 0.5$ ). Наночастицы карбида кремния  $SiC_{np}$  на поверхности углеродных волокон (Рисунок 27 а) соединяются и образуют практически сплошное покрытие (Рисунок 27 б), состоящие из кристаллитов SiC размером 20-40 нм (Рисунок 27 в) с кубической структурой бета-фазы (см. дифракцию электронов, Рисунок 27 в). Поверх этого слоя образуется некоторое количество нановолокон  $\beta$ -SiC (Рисунок 27 б). Рисунок 27 (а, г) показывает индивидуальные нановолокна  $SiC_{нв}$ , на торце которых находятся капли TaSi<sub>2</sub>, что свидетельствует о росте по механизму пар-жидкость-кристалл (ПЖК) [382-388].

Однако керамическая матрица (Рисунок 27 д) состоит из относительно крупных зерен TaSi<sub>2</sub> (4-6 мкм; светлая фаза на Рисунок 27 д) и SiC (0,5-3 мкм; темная фаза на Рисунок 27 д). В матрице продуктов горения нановолокна  $SiC_{нв}$  обнаружить не удалось.

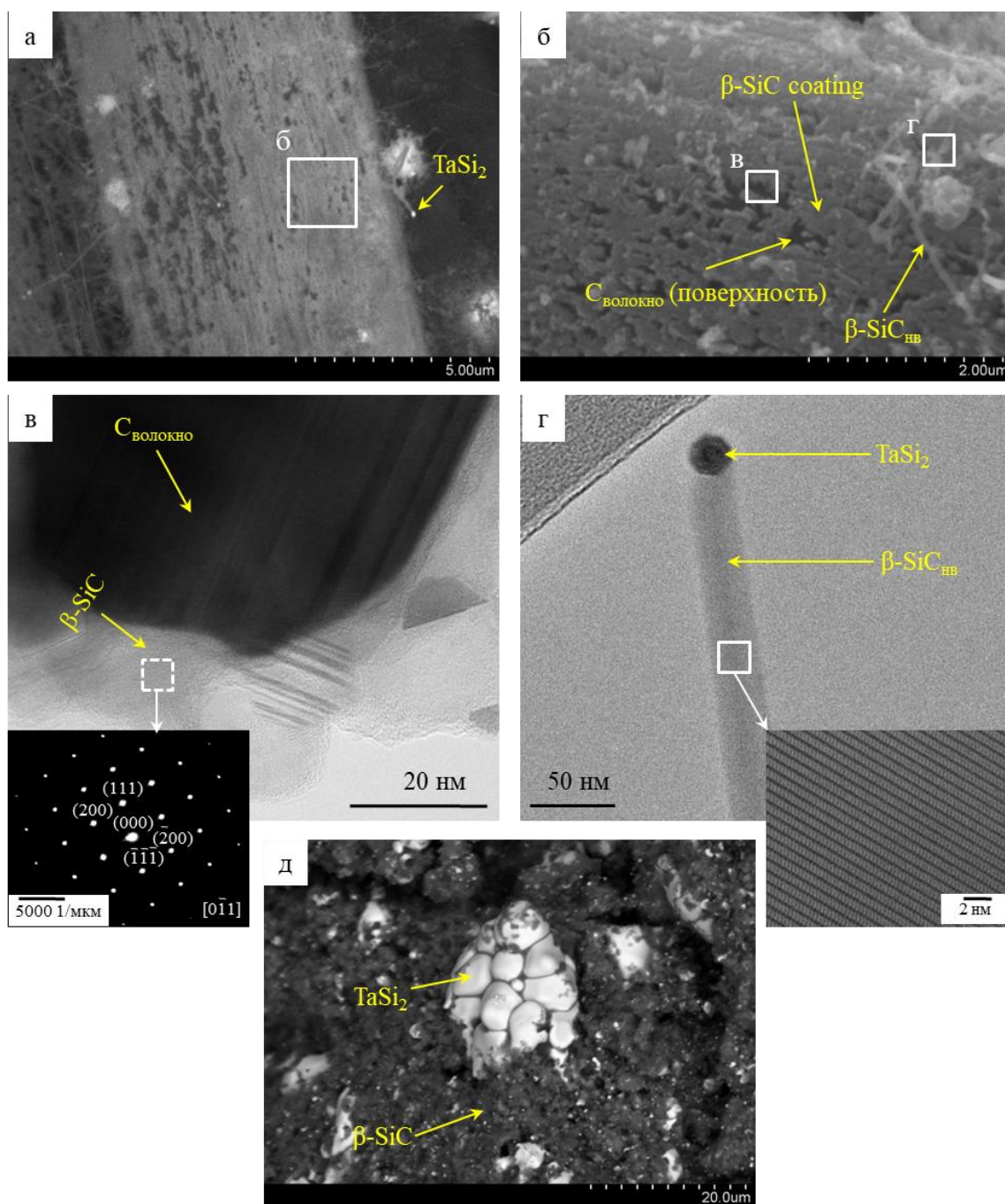


Рисунок 27 - Продукты горения смеси TaSiCF-B1 ( $d=15$  мм) с 5% добавленных углеродных волокон: СЭМ изображение поверхности волокон при увеличении  $\times 10000$ (а) и  $\times 25000$  (б); ПЭМ ВР изображение кристаллов SiC на поверхности углеродных волокон (в), ПЭМ изображение  $\beta$ -SiC<sub>HB</sub> выросших по механизму ПЖК(г), СЭМ изображение керамической матрицы (д)

Повышение отношения  $C_2F_4:C$  до 2 (смесь TaSiCF-B2) и соответствующее повышение температуры горения (Таблица 13) и

содержания реакционных газов в волне горения вызывает резкий рост числа карбидокремниевых нановолокон, которые теперь полностью покрывают поверхность углеродных волокон (Рисунок 28 а) и покрывают агломераты наночастиц SiC и TaSi<sub>2</sub> (Рисунок 28 б). При этом карбидокремниевые нановолокна имеют постоянный диаметр и практически бездефектную кристаллическую структуру кубического типа (Рисунок 28 в, г) и склонны к формированию разветвлений (Рисунок 28 д). Поверхность нановолокон SiC<sub>nw</sub> покрыта слоем аморфного углерода (Рисунок 28 г).

В продуктах горения состава TaSiCF-B3 нановолокна β-SiC формировались не только на поверхности углеродных волокон, но и в керамической матрице (Рисунок 28 г). Кроме того, отмечалось измельчение размеров зерен в керамической матрице – размер частиц TaSi<sub>2</sub> и SiC снизился с 2-5 мкм (Рисунок 27 д) до субмикронных размеров (Рисунок 28 д, е).

Этот эффект мог быть вызван как активацией дополнительных реакционных механизмов, так и повышением температуры горения смеси и соответствующим увеличением доли реакционно-активных низших фторидов в газообразных продуктах горения. При относительно низких температурах горения ( $T_r=1300-1600$  K) суммарное содержание SiF<sub>2</sub> + SiF<sub>3</sub> <7% (90% SiF<sub>4</sub>), в то время как в высокотемпературном режиме ( $T_r\approx 2400$  K) содержание низших фторидов увеличивается до 88%.

Для контроля температуры горения варьировали диаметр прессовок, как предложено в работе [261], а также количество волокон углерода, которые выступали в качестве инертного разбавителя и снижали температуру горения смеси.

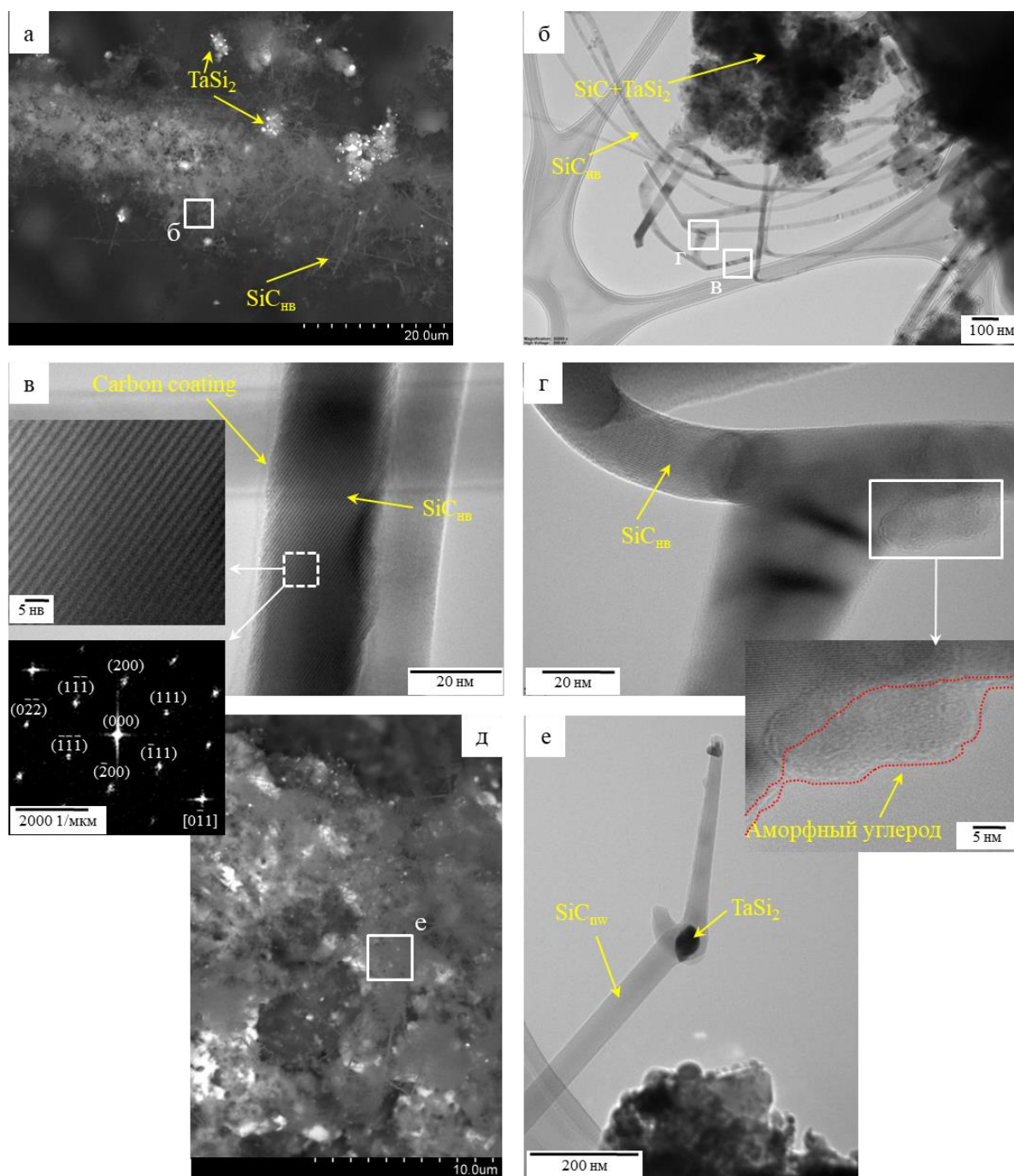


Рисунок 28 - Продукты горения смеси TaSiCF-B3 ( $d=15$  мм) с 5% волокон углерода: СЭМ изображение карбидокремниевых нановолокон на поверхности углеродных волокон (а); ПЭМ изображение нановолокон SiC<sub>нв</sub> с агломератами SiC/TaSi<sub>2</sub> на поверхности C<sub>волокно</sub> (б), ПЭМ ВР изображение отдельных нановолокон SiC<sub>нв</sub> (в), ПЭМ изображение двойникующихся нановолокон (г), СЭМ изображение керамической матрицы с нановолокнами SiC<sub>нв</sub> (д), ПЭМ изображение отдельных SiC<sub>нв</sub> в керамической матрице (е)

### 3.3.3 Механизмы структуро-и фазообразования в волне горения смесей Si-C-Ta-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>-C<sub>волокно</sub>

Эксперименты по изучению механизмов структуро-и фазообразования проводились на смесях Si-C-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>-Ta с отношением C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>:C = 2 (TaSiCF-B3) и добавлением 10 об. % углеродных волокон.

#### 3.3.3.1 Формирование керамической матрицы

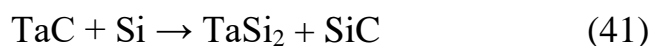
Изучение термограмм горения показало наличие выраженных точек перегиба (обозначены \*), которые обычно сигнализируют об изменении ведущей реакции в волне горения. (Рисунок 29 а). Эксперименты по динамическому РФА показали появление и исчезновение фазы TaC в интервале 3-4 с (Рисунок 29 б).

Фаза TaC формируется по реакциям (40-41):



$$\Delta G_{1300 \text{ K}} = -140 \text{ кДж/моль}, \Delta G_{2400 \text{ K}} = -140 \text{ кДж/моль}$$

После формирования, фаза поглощается по реакции (41)



$$\Delta G < 0 \text{ кДж/моль at } T < 1687 \text{ K}$$

Реакция (41) происходит в температурном интервале 1100-1687 К. Выше этого интервала поверхность TaC-Si термодинамически стабильна, ниже – стабильна в силу кинетических ограничений [389].

Формирование TaC, TaSi<sub>2</sub> и SiC начинается практически одновременно (2,7 с после поджигания, Рисунок 29 в). Интенсивное выделение реакционных газов приводит к вспениванию расплава на основе кремния (Рисунок 29 г). Нановолокна SiC<sub>нв</sub> в это же время начинают формироваться на границах вспененных агломератов.



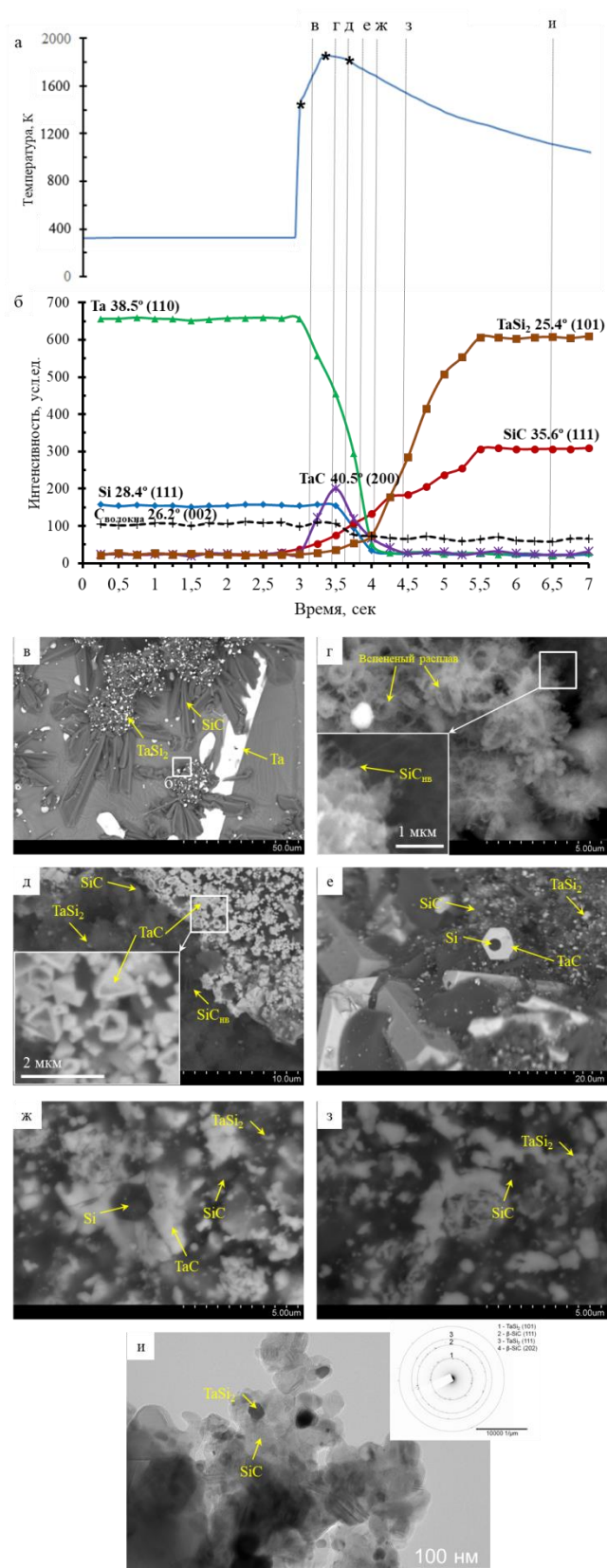


Рисунок 29 - Термограмма горения (а), динамическая рентгенография волны горения (б), СЭМ изображения закаленного фронта горения (в-з), ПЭМ изображение керамической матрицы продуктов горения (и) (смесь TaSiCF-B3)

Одновременно формируются ограниченные зерна TaC (Рисунок 29 д), по-видимому, по реакции 41. При наивысшем содержании TaC (Рисунок 29 е,  $T \approx 1800$  K), ограниченные зерна TaC превращаются в гексагональные структуры типа ядро-оболочка, внутри которых находятся цилиндрические включения Si.

При  $T < 1687$  K, реакция 41 приводит к постепенной дезинтеграции переходных структур TaC/Si (Рисунок 29 ж), вызывающей измельчение зеренной структуры керамической матрицы. В зоне догорания можно видеть очертания частично распавшихся переходных структур TaC/Si (Рисунок 29 з). После завершения процессов структурного измельчения керамическая матрица состоит из 30-50 нм кристаллитов TaSi<sub>2</sub> и SiC (Рисунок 29 и).

### **3.3.3.2 Механизм роста карбидокремниевых нановолокон в волне горения**

Диаметр формирующегося нановолокна зависит от размера наночастицы TaSi<sub>2</sub> на его окончании (Рисунок 30). Нанокластеры TaSi<sub>2</sub> переносятся на поверхность углеродных волокон через газовую фазу более равномерно, и они менее склонны к огрублению по сравнению с основной массой продуктов горения. Рост СВС нановолокон SiC<sub>нв</sub> начинается с абсорбции фторидов Ta, Si, и C на нанокластере, что приводит к образованию капли эвтектики TaSi<sub>2</sub>-Si. Смесь SiC может сосуществовать с TaSi<sub>2</sub> до температуры 1900 K [390]. Потеря фазовой устойчивости на границе роста по причине перегрева, возможно, обуславливает верхний предел образования нановолокон SiC. Рост нановолокон происходит за счет адсорбции атомов на последних ступенях роста на границе раздела жидкость-кристалл [391].

Ярко выраженный одномерный осевой рост (Рисунок 18 а) свидетельствует о том, что адсорбция пара происходит на поверхности капли TaSi<sub>2</sub>-Si, а не на поверхности SiC<sub>нв</sub>. Эта селективность предположительно достигается за счет образования аморфного слоя шириной 0,5-1 нм (рисунок

18 а), который блокирует адсорбционные участки при достаточно низких температурах. Отказ такого механизма блокировки роста при более высоких температурах может также способствовать образованию верхнего предела нановолокон SiC. Основной движущей силой роста по механизму пар-жидкость-кристалл является пересыщение расплава [392-395], а осевая кинетика роста контролируется на границе раздела пар-жидкость [396-399].

В случае изотермического роста кристаллографическое направление роста нановолокон определяется углом смачивания на трехфазной границе [400-402]. Однако при наличии градиента температуры плоская межфазная стабильность может быть нарушена из-за локального изменения межфазного химического потенциала по причине неоднородности температурного профиля. Такое нарушение длится до тех пор, пока флуктуирующая поверхность не выравнивается перпендикулярно введенному градиенту температуры в другом стационарном режиме роста [403]. Перенос теплоты и вещества в газовых потоках, испускаемых фронтом горения, определяет закономерности роста карбидокремниевых нановолокон.

Нановолокна известны своей способностью к боковой релаксации напряжения. При определенном диаметре и пороге его длины, релаксационный механизм значительно увеличивает степень напряжения, которую решетка может выдержать без образования дефектов [404-406]. Исследуемые нановолокна SiC приспособляются как к деформации, вызванной рассогласованием решетки SiC/TaSi<sub>2</sub> (~6%, Рисунок 30 б), так и к деформации, вызванной температурными градиентами, за счет вращения вдоль оси роста. (Рисунок 30 г). Вращение изменяет межплоскостные расстояния в решетке 3C-SiC (Рисунок 30 г), но на некотором расстоянии от границы раздела решетка нановолокна релаксирует до своих нормальных констант (Рисунок 30 в). Бездефектная поверхность раздела SiC/TaSi<sub>2</sub> (Рисунок 30 б) предотвращает перегиб нановолокон вблизи вершины [406].

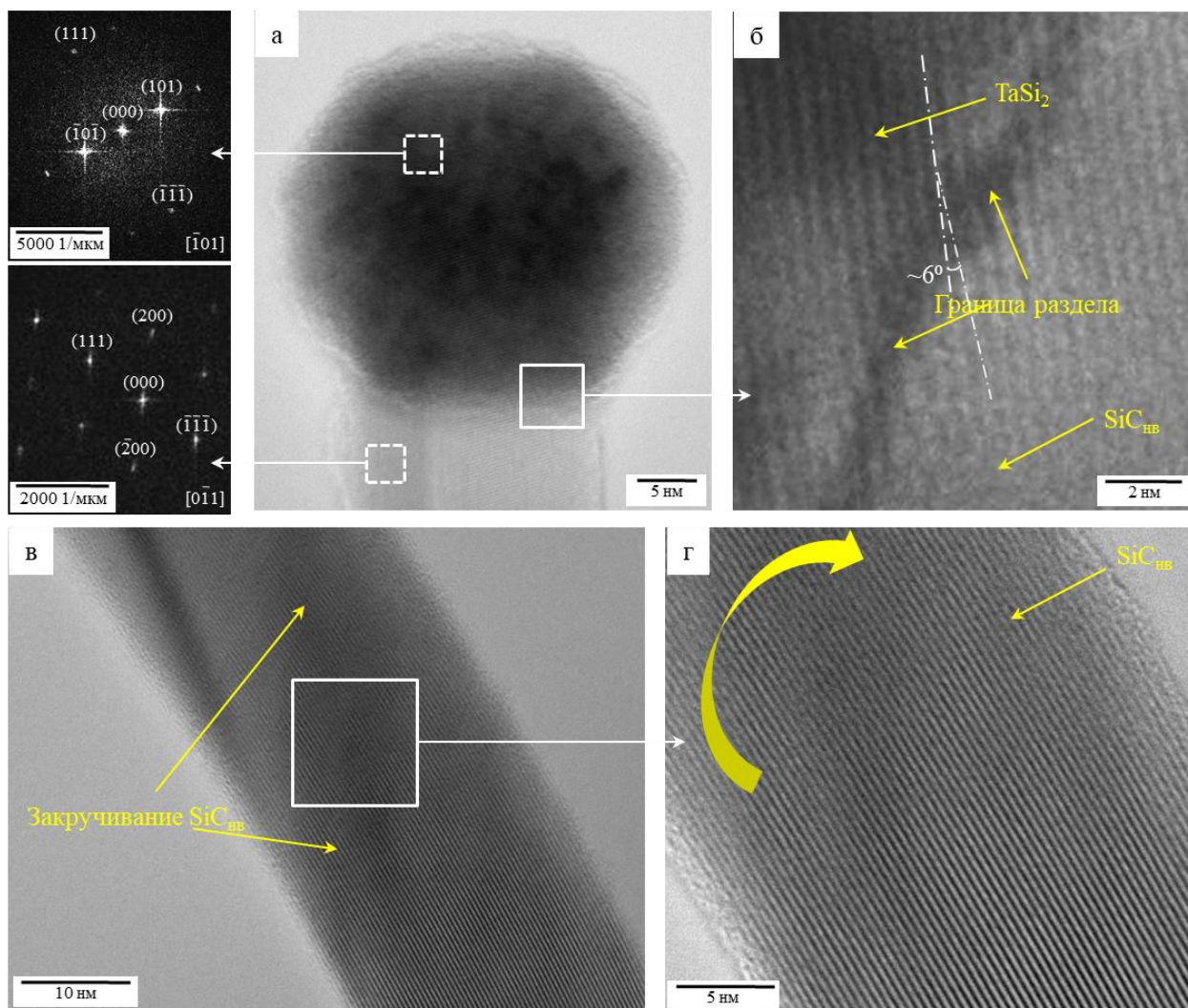


Рисунок 30 - ПЭМ изображение торца карбидокремниевого нановолокна с частицей TaSi<sub>2</sub> и электронная дифракция с этого участка (а), ПЭМ ВР изображение стыка TaSi<sub>2</sub>/SiC (б), ПЭМ ВР изображения вращающегося участка нановолокна SiC<sub>нв</sub> (в,г) (смесь В3, d=15 мм)

### 3.3.4 Оптимизация параметров СВС и содержания углеродных волокон для роста нановолокон карбида кремния

На Рисунок 31 (а) изображен график, в котором ось Y соответствует температуре горения прессовки реакционной смеси ещё не разбавленной C<sub>волокна</sub> (T<sub>г</sub>) и ось X соответствует содержанию C<sub>волокна</sub>. Зеленые треугольники указывают на условия, благоприятные для образования SiC<sub>нв</sub>, красные треугольники соответствуют «перегретым» образцам с грубой

микроструктурой, синие треугольники отмечают "недогретые" образцы, где нановолокна не сформировались - поверхность  $C_f$  оставалась чистой. В недогретых образцах (Рисунок 31 (а), синие треугольники) значительное количество (10-25%) остатков Si присутствовало в продуктах сгорания, что свидетельствует о неполном превращении реагентов в волне горения.

На Рисунок 31 (б-и) приведены СЭМ-изображения углеродных волокон в продуктах сгорания, соответствующие отмеченным треугольникам на Рисунок 31 (а). Все СЭМ изображения содержат две части, разделенные пунктирной белой линией- изображение в обратно рассеянных электронах (левая часть) и изображение во вторичных электронах (правая часть). Если  $T_r$  не превышает верхней границы интервала роста (пунктирная зеленая линия на Рисунок 31 а), то зерна  $TaSi_2$  и SiC имеют  $d < 200$  нм (Рисунок 31 г-и). Если  $T_r$  значительно превышает верхний предел ( $> 1900$  К), то на поверхности  $C_f$  и в керамической матрице образуется относительно грубое (0,5-1,5 мкм) поликристаллическое покрытие SiC- $TaSi_2$ .

Самые длинные прямые нановолокна ( $d = 15-30$  нм,  $L = 15-20$  мкм) могут быть получены, если  $T_r$  в смеси с добавленными углеродными волокнами близка к 1700 К (Рисунок 31 г). Если температура несколько ниже, но остается в пределах интервала роста (Рисунок 31 а), то полученные карбидокремниевые нановолокна значительно короче (3-5 мкм) и имеют менее правильную форму (см. вставки справа на Рисунок 31 (г) и Рисунок 31 д, е, ж). При  $T_r > 1700$  К рост слоя SiC на поверхности углеродных волокон становится более выраженным – слой полностью покрывает волокно, что говорит о том, что динамика роста начинает меняться от преимущественного роста 1D SiC к преимущественному росту 2D SiC (Рисунок 31 ж).

Если  $T_r$  значительно превышает оптимальный интервал роста  $SiC_{nf}$  (Рисунок 31 а), то нановолокна замещаются удлиненными стержнями, состоящими из ограненных зерен SiC (Рисунок 31 в). И наоборот, в недогретых образцах рост каких-либо структур на поверхности углеродных волокон не происходит (Рисунок 31 д). При том же содержании углеродных волокон



уменьшение  $T_r$  на 100 К ниже непрерывной зеленой линии на Рисунок 31 (а) дает  $\sim 10$  раз меньше карбидокремниевых нановолокон на поверхности углеродных волокон (Рисунок 31 г, з).

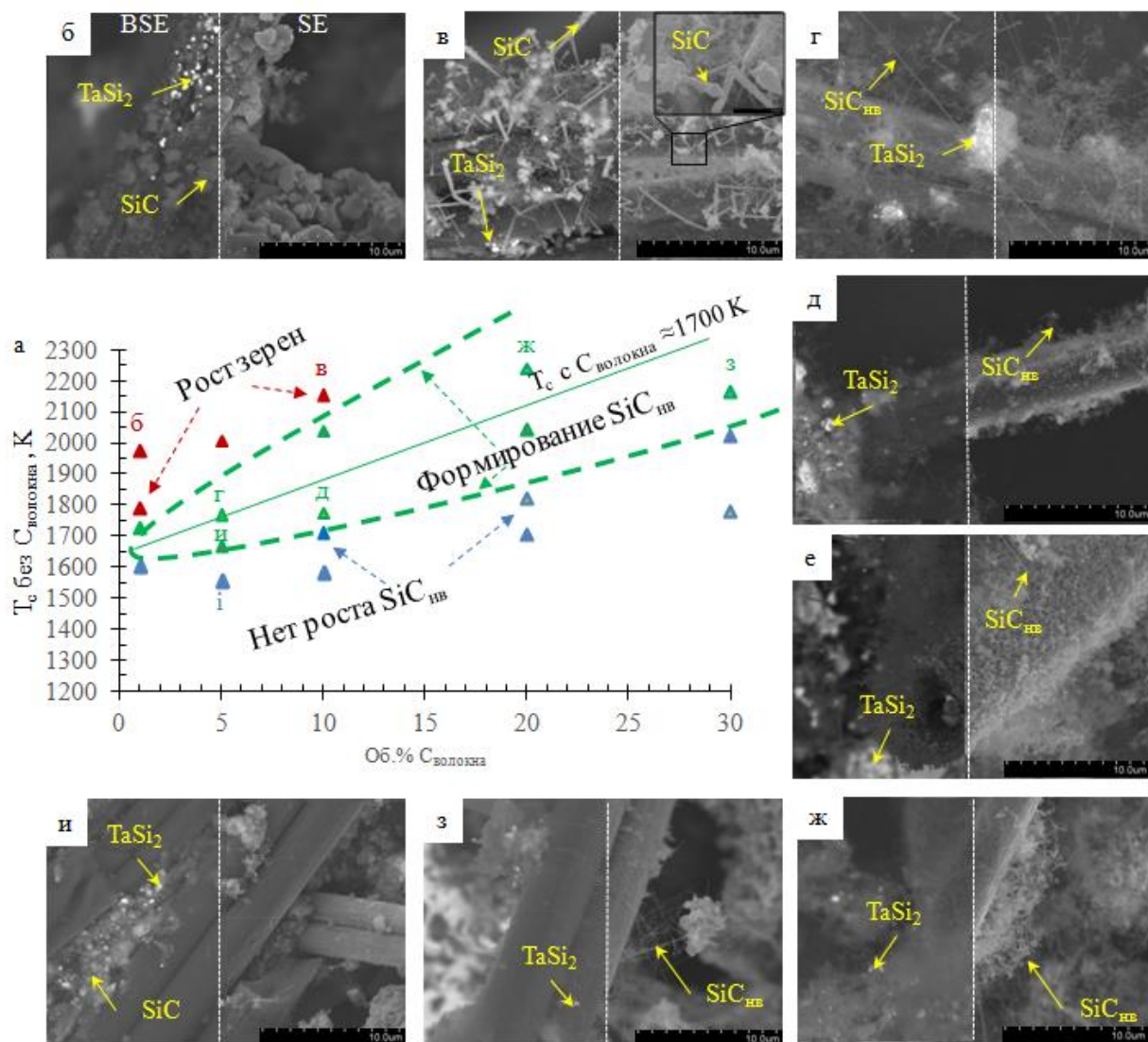


Рисунок 31 - Условия роста карбидокремниевых нановолокон  $\text{SiC}_{\text{нв}}$  в смесях  $\text{TaSiCF-B3}+10\%C_{\text{волокна}}$  (а); керамические слои на поверхности  $C_{\text{волокна}}$  в перегретых образцах (б,в); рост нановолокон  $\text{SiC}_{\text{нв}}$  на поверхности  $C_{\text{волокна}}$  при разных условиях (г-з); чистая поверхность  $C_{\text{волокна}}$  в перегретых образцах (и)

### 3.3.5 Размол и отмывка продуктов горения. Получение композиционных порошков

Кривая гранулометрического состава композиционных СВС-порошков TaSiCF-B3+10%С<sub>волокна</sub> показана на Рисунок 32. Доля частиц размером менее 1 мкм составляет 25%, менее 10 мкм – 75%.

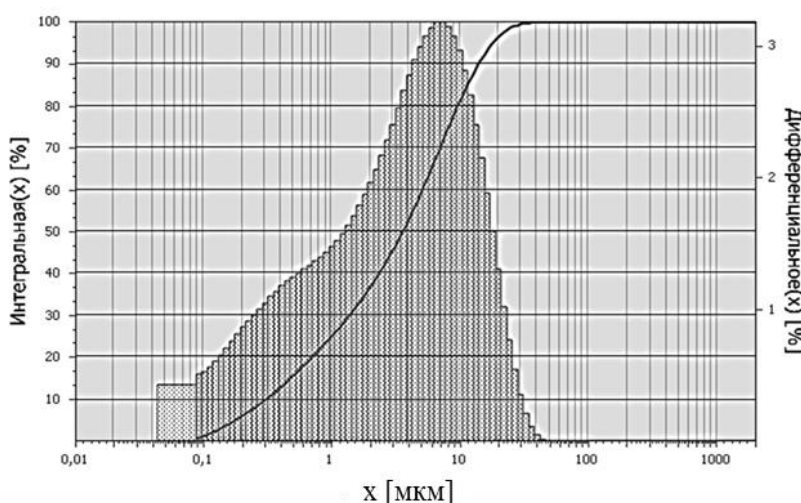


Рисунок 32 -Кривая грансостава порошка, полученного размолотом продуктов горения TaSiCF-B3+10%С<sub>волокна</sub>

#### Выводы по главе

1. Для инициирования реагирования в режиме СВС в системе Ta-Si и Ta-Si-C необходима предварительная механоактивация реакционных смесей. Найден оптимальный режим МА: активация в течение 20 минут в мельнице Активатор-2S при скорости вращения барабанов 694 об/мин.

2. Исследованы макрокинетические параметры СВС смесей (Ta + 2Si) + X(Si+C), где X = 0, 30, 50, 70 вес.%. Изменение температуры подогрева смесей T<sub>0</sub> слабо влияет на температуру горения смесей, однако существенно повышает скорость горения. Энергия активации горения смесей Ta-Si-C

снижается с повышением содержания SiC в зашихтовке смеси с 440 кДж/моль (TaSi<sub>2</sub>-30%SiC) до 240 кДж/моль (TaSi<sub>2</sub>-70%SiC).

3. Показано, что СВС в системе Ta-Si-C протекает по следующему механизму:  $Ta + Si + C \rightarrow Ta + Si_{\text{расплав}} + C + TaC + SiC \rightarrow Ta + SiC + TaC + Ta_5Si_2 + TaSi_2 \rightarrow TaSi_2 + SiC$ . Образование TaSi<sub>2</sub> и SiC происходит на нескольких стадиях реагирования: в зоне горения из расплава на основе кремния кристаллизуются первичные макрокристаллические зерна TaSi<sub>2</sub> и SiC, а в зоне догорания и вторичного фазообразования за счет процессов твердофазной реакционной диффузии образуются наноразмерные зерна TaSi<sub>2</sub> и SiC образуются в зоне вторичного фазообразования. В результате СВС-продукты в системе Ta-Si-C имеют иерархическую наноструктуру. Отдельные зерна SiC и TaSi<sub>2</sub> имеют размер порядка 50 нм.

4. Предложен способ синтеза керамики-матричных композитов упрочненных *in situ* карбидокремниевыми нановолокнами. Предложено использование тантала в качестве катализатора роста нановолокон SiC по механизму пар-жидкость-кристалл. Нановолокна имеют длину 15-20 мкм, диаметр 15-40 нм и характеризуются бездефектной границей раздела (~6% мисфит кристаллических решёток). Оптимальная температура горения для роста нановолокон составляет 1700 К при отношении C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>:C = 2.



## ГЛАВА 4. МА-СВС В СМЕСЯХ Mo-Hf-Si-B

Состав продуктов синтеза рассчитывался по формуле  $(100-X)(\text{MoSi}_2+10\text{MoB}) + \text{XHfB}_2$ , где  $X = 0, 16$  и  $34$  ат. %, что в пересчете соответствовало 20 и 40 вес. %. Расчетные концентрации элементов в керамических образцах представлены в Таблица 15.

Таблица 15 - Расчетные концентрации элементов в керамических образцах  $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2\text{-MoB}$

X, %	Концентрация, % ат.			
	Mo	Hf	Si	B
X = 0	35,0	–	60,0	5,0
X = 16	29,4	5,3	50,4	14,9
X = 34	23,2	11,3	39,7	25,8

Для проведения исследований были предложены три схемы получения композитов  $\text{MoSi}_2\text{-MoB-HfB}_2$ .

Схема 1 (раздельный синтез): приготовление в ШВМ двух реакционных смесей:  $\text{Mo-Si-B}$  ( $X = 0$ ) и  $\text{Hf} + 2\text{B}$ ; синтез спрессованных до относительной плотности 0,5-0,6 смесей в песчаной пресс-форме; размол продуктов горения в ШВМ объемом 3 л с твердосплавной футеровкой и твердосплавными шарами в течение 8 ч при соотношении масс шихты и шаров 1:10 до получения микронных порошков  $\text{MoSi}_2\text{-10MoB}$  и  $\text{HfB}_2$ ; смешивание порошков  $\text{MoSi}_2\text{-MoB}$  и  $\text{HfB}_2$  между собой в ШВМ при концентрации диборида гафния 16 и 34 ат.% (Таблица 16).

Схема 2 (совместный синтез): приготовление в ШВМ реакционной смеси состава  $X = 34$ ; синтез реакционной смеси в песчаной пресс-форме с использованием «химической печи»; размол продуктов горения в ШВМ до получения микронных порошков состава  $\text{MoSi}_2\text{-MoB-HfB}_2$  (Таблица 16).

Схема 3 (механоактивация): активация реакционной смеси состава  $X = 34$  в центробежной планетарной мельнице (ПЦМ) "Активатор-2S" в течение 5 минут при скорости вращения барабанов - 700 об/мин и соотношения масс

шихты и шаров 1/15; синтез реакционной смеси в песчаной пресс-форме с использованием «химической печи»; размол продуктов горения в ШВМ до получения микронных порошков состава  $\text{MoSi}_2\text{--MoB--HfB}_2$  (Таблица 16)

Таблица 16 - Схемы получения композиционных порошков  $\text{MoSi}_2\text{--HfB}_2\text{--MoB}$  и их обозначение

X, %	Схема получения	Обозначение композиционного порошка
X = 0	1 (раздельный синтез)	MoHfSiB-X0(1)
X = 16	1 (раздельный синтез)	MoHfSiB-X16(1)
X = 34	1 (раздельный синтез)	MoHfSiB-X34(1)
X = 34	2 (совместный синтез)	MoHfSiB-X34(2)
X = 34	3 (механоактивация)	MoHfSiB-X34(3)

Для получения композиционных СВС-порошков в работе использовали смеси, приготовленные в ШВМ и ПЦМ. Синтез реакционных смесей проводили в песчаной пресс-форме. После синтеза продукты горения в виде пористых спеков размалывали в ШВМ объемом 3 л с твердосплавной футеровкой и твердосплавными шарами в течение 6 ч при соотношении масс шихты и шаров 1:10 до получения микронных порошков состава  $\text{MoSi}_2\text{--MoB--HfB}_2$ .

Для проведения сравнительных исследований компактную керамику также получали по технологии силового СВС-компактирования. Для проведения экспериментов использовали реакционную смесь, подготовленную в ПЦМ. Синтез смеси проводили в песчаной пресс-форме с использованием «химической печки» по описанной ранее схеме сборки брикета.

После окончания горения, спустя определенное время задержки к горячим продуктам синтеза, прикладывали давление прессования. Заготовку выдерживали под давлением в течение времени, определяемого экспериментально, после чего охлаждали на воздухе в песке. В результате оптимизации технологических параметров силового СВС-компактирования

были установлены оптимальные параметры процесса – время задержки, время выдержки под давлением и значение давления прессования.

#### 4.1. Влияние режима МА на микроструктуру, фазовый состав и теплоту сгорания смесей Mo-Hf-Si-B

Для оценки вклада МА в реакционную способность шихты была изучена морфология и структурное состояние порошковых смесей Mo-Hf-Si-B после смешивания в ШВМ и ПЦМ. Методом РФА измеряли размер областей когерентного рассеивания (ОКР) и величину микродеформации ( $\epsilon$ ) решетки Mo, Hf и Si. В Таблица 17 представлены результаты РФА. В составе смесей помимо исходных элементов (B аморфный) присутствует гидрид гафния  $\text{HfH}_2$ , что обусловлено гидридно-кальциевым способом получения порошка Hf. Видно, что в процессе МА не происходит механохимического синтеза в барабанах, размер ОКР уменьшается, а величина  $\epsilon$  растет. Это свидетельствует о накоплении дефектов кристаллической структуры материала и росте запасенной энергии. Следует отметить, что по сравнению с остальными элементами уменьшение размера ОКР и накопление  $\epsilon$  происходит больше для решетки Hf ввиду его наибольшей пластичности.

Таблица 17 - Влияние МА на фазовый состав смесей Mo-Hf-Si-B, размер ОКР и величину микродеформации решетки Mo, Hf и Si

Фаза (стр. тип)	ШВМ шихта MoHfSiB-X34(2)			МА шихта MoHfSiB-X34(3)		
	Периоды, нм	Размер ОКР, нм	$\epsilon$ , %	Периоды, нм	Размер ОКР, нм	$\epsilon$ , %
Mo (cI2/1)	a=0,3145	84,1	0,09	a=0,3146	46,2	0,20
Si (cF8/1)	a=0,5429	64,3	0,01	a=0,5432	25,8	0,01
Hf (hP2/1)	a=0,3196 c=0,5051	38,7	0,05	a=0,3195 c=0,5056	14,0	0,22
$\text{HfH}_2$ (tI6/7)	a=0,3438 c=0,4417	—	—	a=0,3454 c=0,4395	—	—

На Рисунок 33 приведены микроструктуры порошковых смесей Mo-Hf-Si-B, полученных в ШВМ и ПЦМ. Частицы порошка Hf представлены в виде

областей светлого цвета, частицы Si - темно-серого, частицы Mo - светло-серого, высокодисперсные частицы В находятся в черной заливке шлифа из углеродсодержащей смолы и поэтому в режиме обратно отраженных электронов (BSE) не различимы. Исследование микроструктуры показало, что МА оказывает существенное влияние на структуру материала.

Обработка порошка в ШВМ позволяет перемешать исходные компоненты, практически не изменяя их форму и размеры (Рисунок 33а). После МА происходит изменение размеров и морфологии частиц реагентов (Рисунок 33 б). В результате соударений с размольными телами происходит гомогенное распределение компонентов и образование вытянутых слоев Hf толщиной 1–2 мкм, на границах между которыми располагаются прослойки из Mo, Si и В. Таким образом, происходит увеличение удельной поверхности частиц и их контактной (реакционной) поверхности.

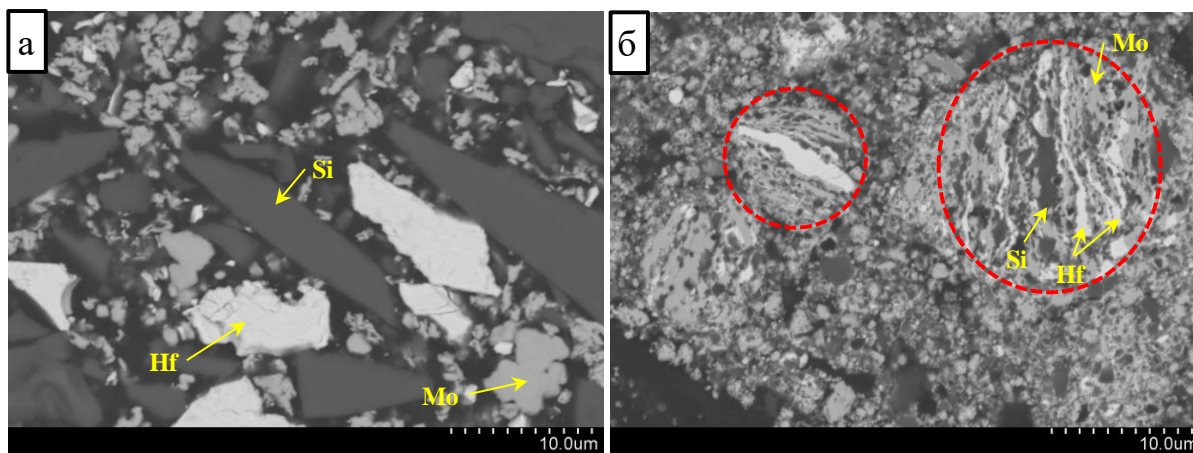


Рисунок 33 - Морфология реакционных смесей MoHfSiB-X34(2) после обработки в ШВМ (а) и MoHfSiB-X34(3) после обработки в ПЦМ (б)

На Рисунок 34 представлены результаты анализа дисперсности порошковых смесей, смешанных в ШВМ и ПЦМ, методом лазерной дифракции. Шихта, приготовленная в ШВМ, имеет бимодальное распределение частиц по размерам с широким размытым пиком в диапазоне 1,0–50 мкм и более острым пиком в диапазоне 50–190 мкм, относящимся к гафнию. Для МА смеси реагентов наблюдается один максимум, приходящийся

на интервале 2–4 мкм. Практически 100 % частиц имеют размер меньше 25 мкм, из них 50 % имеют размер меньше 4,9 мкм. Усредненный размер всех частиц по результатам анализа составил 6,3 мкм. Полученные закономерности позволяют сделать вывод об уменьшении размеров частиц порошков в процессе механического измельчения и увеличении их удельной поверхности.

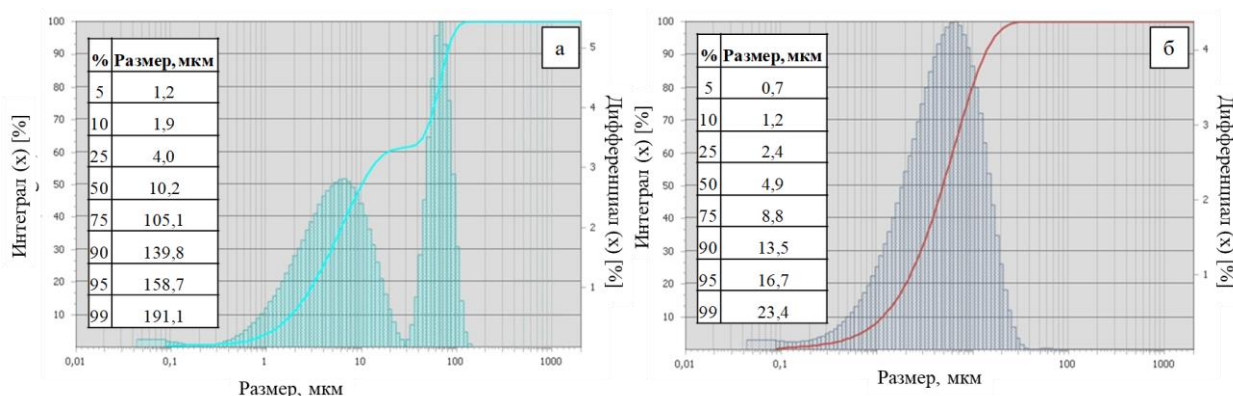


Рисунок 34 - Гранулометрический состав порошков MoHfSiB-X34(2) (а)  
MoHfSiB-X34(3) (б)

## 4.2. Зависимость макрокинетических параметров горения от состава и режима механоактивации смесей Mo-Hf-Si-B

### 4.2.1 Зависимость макрокинетических параметров горения от состава смесей Mo-Hf-Si-B

Для исследования макрокинетики и механизмов фазо- и структурообразования в системах Mo–Si–B и Mo–Hf–Si–B использовались следующие смеси: смесь MoHfSiB-X0 из расчета на образование  $\text{MoSi}_2 + 10\text{MoB}$  и смесь MoHfSiB-X34(2) из расчета на образование  $\text{MoSi}_2 + 6,6\text{MoB} + 34\text{HfB}_2$  (Таблица 15). Были исследованы макрокинетические параметры горения: зависимость температуры и скорости горения от начальной температуры смесей (Рисунок 35).

При комнатной температуре инициировать процесс горения в случае смеси состава MoHfSiB-X0 не удалось. При подогреве до 400 К образец сгорал в стационарном режиме. При нагреве до 420 К и выше был зафиксирован саморазогрев до температуры 673-753 К. Термограммы горения смесей состава MoHfSiB-X0 при  $T_0 = 400$  и 420 К приведены на Рисунок 36.

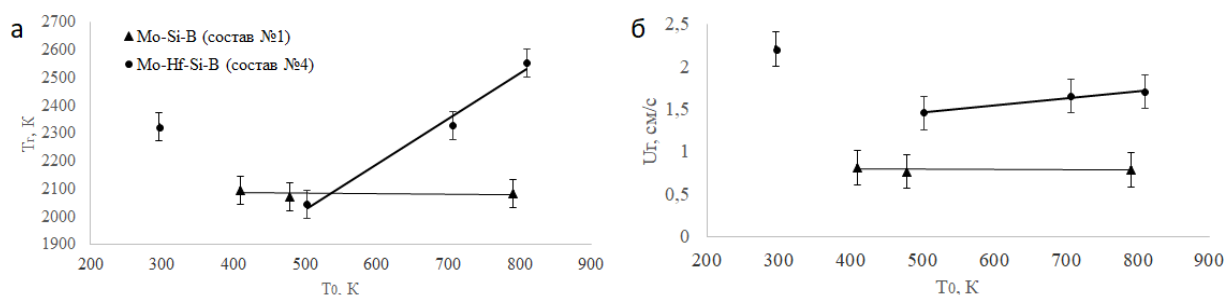


Рисунок 35 - Зависимость  $T_r$  от  $T_0$  (а) и  $U_r$  от  $T_0$  (б) для составов MoHfSiB-X0 и MoHfSiB-X34(2)

В момент саморазогрева (Рисунок 36 б, цифра I) нагреватель отключался, и дальнейшее повышение  $T_0$  происходило только за счет выделяющегося тепла химической реакции. Как видно из Рисунок 35, температура и скорость горения смеси MoHfSiB-X0 практически не зависит от  $T_0$  - с повышением  $T_0$  до 400 К до 800 К температура и скорость горения остаются неизменными в пределах ошибки измерения. Это может быть обусловлено образованием большого объема кремниевого расплава в процессе СВС. Саморазогрев в данных смесях, по-видимому, был вызван окислением молибдена кислородом, адсорбированным на поверхности порошков.

В случае состава MoHfSiB-X34(2) зажигание было отмечено при комнатной температуре. Также, как и у состава MoHfSiB-X0 при нагреве выше 400–450 К происходил саморазогрев до температуры 680–720 °С.

Видно, что в диапазоне  $T_0 = 500$ –850 К зависимости температуры и скорости горения имеет линейный характер (Рисунок 35). При  $T_0 = 300$  К происходит смена механизма горения, наблюдается отклонение зависимостей  $T_r(T_0)$ ,  $U_r(T_0)$  от линейного закона. При  $T_0 = 300$  К значение  $T_r = 2320$  К, а  $U_r =$

2,2 см/с. Однако с ростом  $T_0$  до 500 К в результате частичного окисления компонентов (преимущественно молибдена), приводящего к саморазогреву, после зажигания температура горения смеси падает до 2040 К, а скорость горения – до 1,5 см/с. При дальнейшем увеличении  $T_0$  происходит линейный рост  $T_r(T_0)$ ,  $U_r(T_0)$ . Термограммы горения смеси MoHfSiB-X34(2) показаны на Рисунок 37.

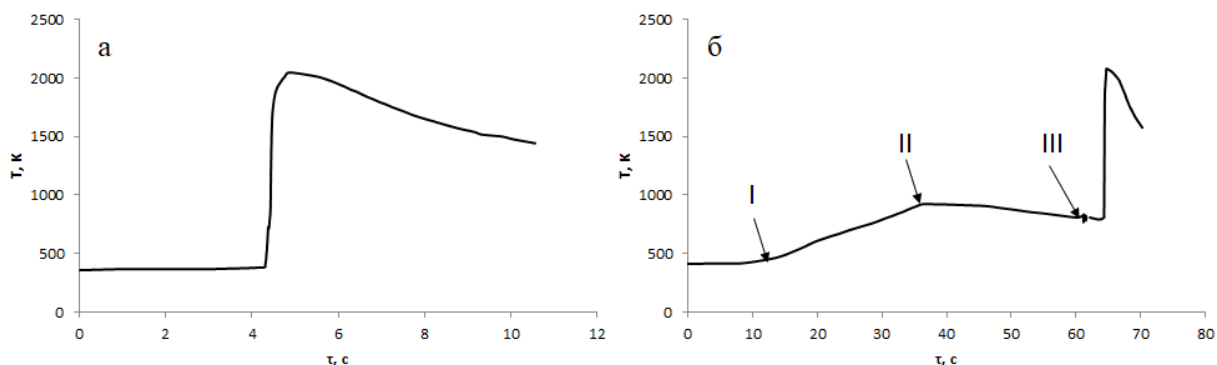


Рисунок 36 - Термограммы процесса горения состава MoHfSiB-X0 при отсутствии саморазогрева(а) и при наличии саморазогрева (б): т. I соответствует началу саморазогрева ( $T_0 = 420 K$ ); т. II – окончанию саморазогрева; т. III – моменту поджига.

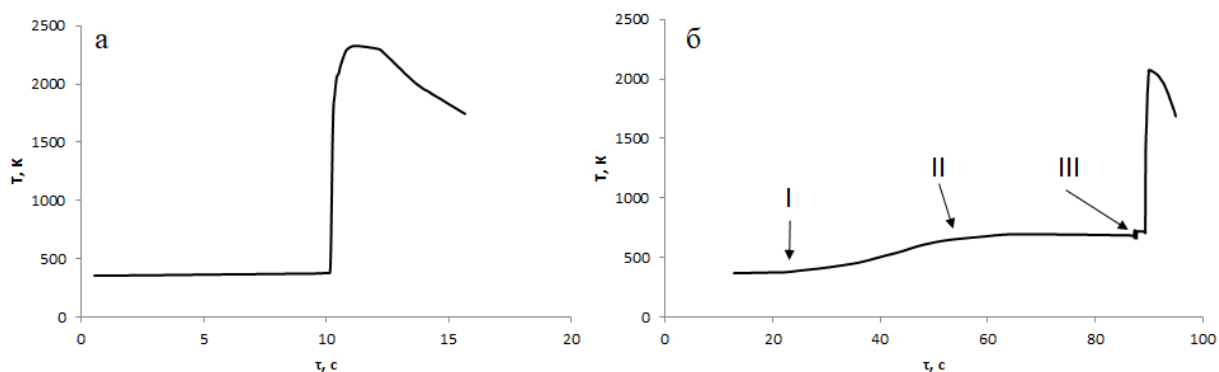


Рисунок 37 - Термограммы процесса горения смеси состава MoHfSiB-X34(2) при отсутствии саморазогрева (а) и в случае саморазогрева (б): т. I соответствует началу саморазогрева ( $T_0 = 450 ^\circ C$ ); т. II – окончанию саморазогрева; т. III – моменту зажигания смеси.

Как видно из сравнения Рисунок 37 (а) и (б), для состава MoHfSiB-X34(2) экзотермический эффект саморазогрева менее выражен. Это связано с тем, что в данном составе содержание молибдена ниже, чем в составе MoHfSiB-X0 (Таблица 16).

#### **4.2.2 Зависимость макрокинетических параметров горения от способа приготовления смесей Mo-Hf-Si-B**

Зависимости температуры и скорости горения смесей MoHfSiB-X34(2) и MoHfSiB-X34(3) (приготовленных соответственно в ШВМ и в ПЦМ) от начальной температуры ( $T_0$ ) показаны на Рисунок 38. Установлено, что смесь, приготовленная в ШВМ (т.е. MoHfSiB-X34(2)) при  $T_0 = 25$  °С сгорала в стационарном режиме, при этом параметры горения составили  $T_r = 2050$  °С и  $U_r = 22$  мм/с. Однако при увеличении начальной температуры механизм горения меняется, наблюдается отклонение зависимостей  $T_r(T_0)$  и  $U_r(T_0)$  от линейного закона.

При нагреве смеси до 100–150 °С после отключения нагревателя был зафиксирован саморазогрев до температуры 400–450 °С. Саморазогрев в данной смеси, по-видимому, обусловлен взаимодействием молибдена и бора с кислородом, адсорбированным на поверхности порошков. С ростом  $T_0$  до 230 °С в результате частичного окисления компонентов (преимущественно молибдена), приводящего к саморазогреву, после зажигания температура горения смеси составляет 1770 °С, а скорость горения – 14,5 мм/с. Дальнейшее увеличение начальной температуры ( $T_0 = 230$ –540 °С) приводит к линейному росту  $T_r(T_0)$  и  $U_r(T_0)$ , при этом скорость горения проявляет слабую тенденцию к увеличению.

Для смеси MoHfSiB-X34(3), приготовленной в ПЦМ, значения температуры горения оказались ниже, чем для смеси, приготовленной в ШВМ, во всем интервале  $T_0$ . Уменьшение  $T_r$ , по-видимому, связано с уменьшением температуры начала реакции за счет запасенной энергии механической



активации. Рост скорости горения активированной смеси может быть объяснен значительным увеличением ее удельной поверхности в результате сильного измельчения частиц под воздействием размольных тел и образованием композиционных гранул со слоистой структурой.

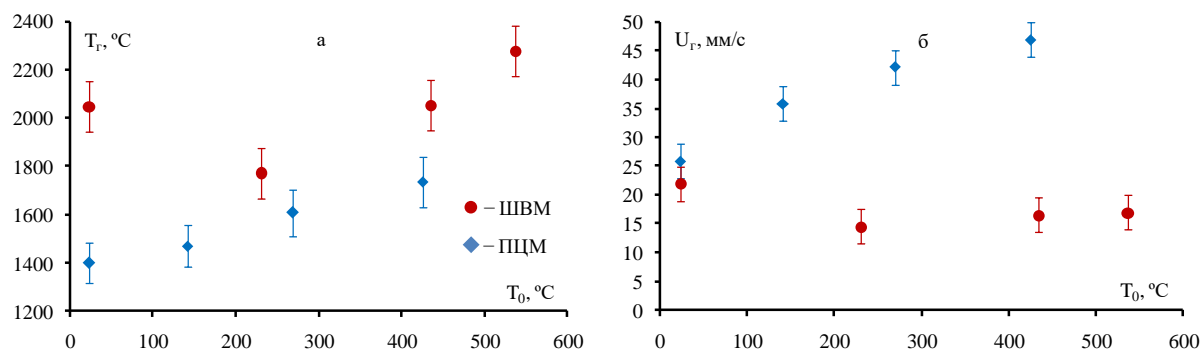


Рисунок 38 - Экспериментальные зависимости температуры (а) и скорости (б) горения от начальной температуры для смесей MoHfSiB-X34(2) (обозначена как ШВМ) и MoHfSiB-X34(3) (обозначена как ПЦМ)

Также можно отметить, что зависимость  $T_r(T_0)$  для МА смеси близка к линейной, при этом скорость горения имеет логарифмический характер зависимости от начальной температуры. Увеличение  $T_0$  выше 500 °C приводило к самовоспламенению МА смеси.

На Рисунок 39 приведены термограммы процесса синтеза смесей MoHfSiB-X34(2) и MoHfSiB-X34(3) при  $T_0 = 25$  °C. Температурные профили имеют типичный характер: резкий подъем температуры от начальной  $T_0$  до  $T_r$ , а затем в зоне догорания ее значение плавно снижается. Стоит отметить, что для смеси MoHfSiB-X34(2), приготовленной в ШВМ, температурный профиль характеризуется более широкой зоной горения, в которой тепловыделение “размазано” по волне горения. После МА структура фронта с широкой зоной реакции трансформируется в структуру с узкой зоной (смесь MoHfSiB-X34(3)).

Для исследования механизмов фазо- и структурообразования в волне горения смесей Mo–Hf–Si–B проводилось изучение остановленных фронтов горения (ОФГ) и динамический рентгенографический анализ.

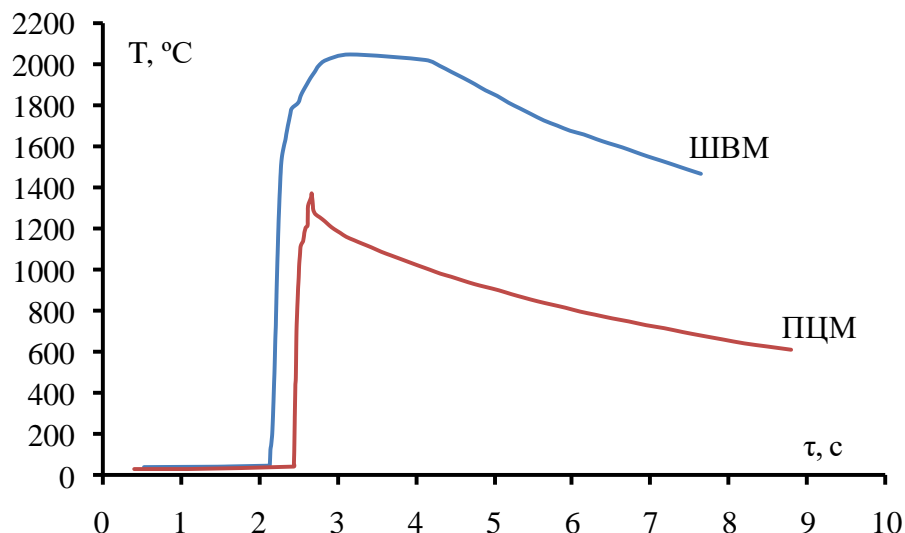


Рисунок 39 - Термограммы процесса горения при  $T = 25 ^\circ\text{C}$  для смесей MoHfSiB, приготовленных в ШВМ(MoHfSiB-X34(2)) и ПЦМ (MoHfSiB-X34(3))

#### 4.3. Оптимизация режима МА с точки зрения фазового состава продуктов горения

Результаты измерений влияния МА на температуру инициирования и тепловыделение при горении реакционных смесей представлены в Таблица 18. Видно, что после обработки в ПЦМ наблюдается снижение температуры начала реагирования и повышение теплотворной способности реакционной смеси, что связано с ростом глубины превращения в реакции горения вследствие накопления макро- и микродефектов в исходных порошках, которое приводит к росту внутренней энергии, а также уменьшению масштаба гетерогенности.

Гранулометрический состав композиционных порошков в системе Mo–Hf–Si–B, полученных размолотом в ШВМ пористых СВС-спеков, показан на

Рисунок 40. Данные представлены в виде интегрального и дифференциального распределения частиц по размеру. Установлено, что порошки имеют близкий гранулометрический состав несмотря на то, что условия приготовления исходных реакционных смесей сильно различаются. При размоле продуктов доля частиц с размером менее 10 мкм практически одинакова и составляет ~88 % для ШВМ смеси и ~90 % для MoHfSiB-X34(3). Средний размер частиц MoHfSiB-X34(2) составил 4,7 мкм, а для MoHfSiB-X34(3) - 4,4 мкм.

Таблица 18 - Значения температуры самовоспламенения и количества выделившегося тепла в зависимости от способа приготовления шихт MoHfSiB

Шихта	Способ приготовления шихты	Температура самовоспламенения, °C	Количество теплоты, Дж/г
MoHfSiB-X34(2)	ШВМ шихта	1123	417
MoHfSiB-X34(3)	ПЦМ шихта	519	1084

Данные РФА композиционных СВС-порошков, полученных из ШВМ и ПЦМ смесей, представлены в Таблица 19. Видно, что продукты синтеза по составу близки к расчетным и состоят из трех фаз: MoSi<sub>2</sub>, MoB, HfB<sub>2</sub>. В продуктах синтеза также присутствует небольшое количество оксида HfO<sub>2</sub>, который содержится в исходном порошке гафния и дополнительно образуется в волне горения при взаимодействии с примесным кислородом [407].

Следует отметить, что при синтезе МА реакционной смеси образуется низкотемпературная тетрагональная модификация  $\alpha$ -MoB, а в случае шихты, приготовленной в ШВМ, - высокотемпературная ромбическая  $\beta$ -MoB. По-видимому, формирование более высокотемпературной модификации соединения связано с более высокой температурой горения (Рисунок 39).

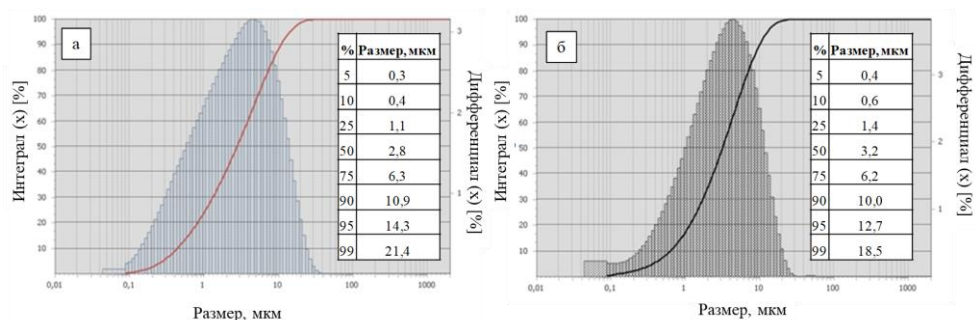


Рисунок 40 - Гранулометрический состав СВС-порошков Mo–Hf–Si–B, полученных из смесей MoHfSiB-X34(2) (а) и MoHfSiB-X34(3) (б)

Таблица 19 - Фазовый состав композиционных СВС-порошков в системе Mo–Hf–Si–B

Фаза (стр.тип)	MoHfSiB-X34(2)		MoHfSiB-X34(3)	
	Вес., %	Периоды, нм.	Вес., %	Периоды, нм.
MoSi <sub>2</sub> (tI6/2)	49	a = 0,3203 c = 0,7840	51	a = 0,3203 c = 0,7846
HfB <sub>2</sub> (hP3/4)	37	a = 0,3131 c = 0,3462	35	a = 0,3124 c = 0,3449
β-MoB (oC8/2)	6	a = 0,3157 b = 0,8502 c = 0,3075	—	
α-MoB (tI16/2)	—		6	a = 0,3115 c = 1,6929
HfO <sub>2</sub> (mP12/3)	6	—	9	—

## 4.4 Исследование фазовых и структурных превращений в волне горения смесей Mo-Hf-Si-B

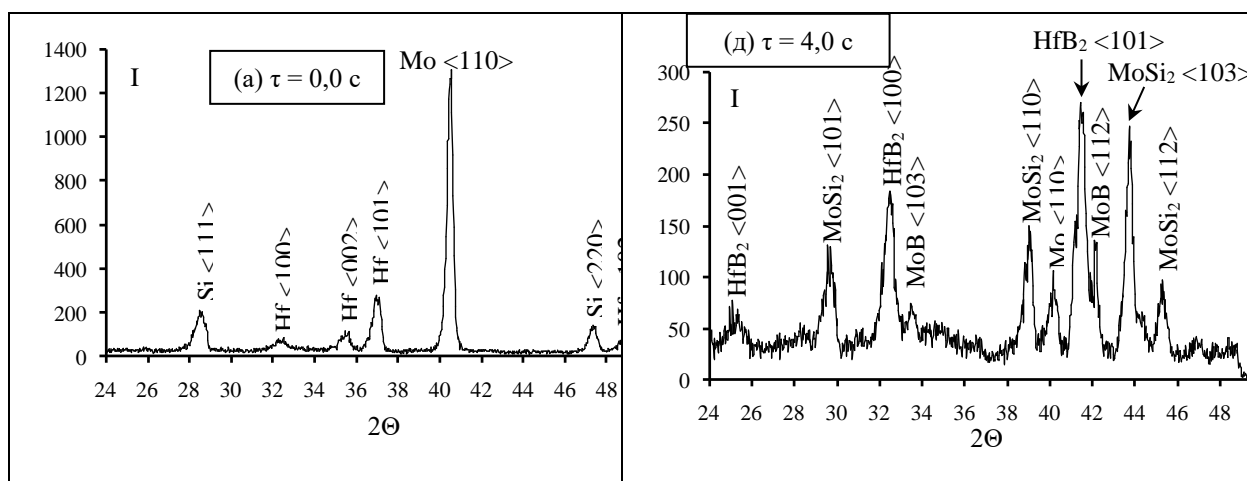
### 4.4.1 Динамическая рентгенография волн горения

На Рисунок 41 приведены данные динамической рентгенографии волны горения смеси MoHfSiB-X34(2) с временным разрешением 1 с. Дифрактограмма исходной смеси ( $\tau = 0, 0$  с) представлена на Рисунок 41 (а). Спустя 1 с анализируемый участок образца входит в зону прогрева (Рисунок 41 б) и на дифрактограмме появляется линия HfB<sub>2</sub> <101>, что подтверждает предположение об образовании диборида гафния по реакциям (1, 2). При этом интенсивность линий исходных компонентов остается неизменной.

Через 3 с после начала анализа до исследуемой области доходит фронт горения (Рисунок 41 г). Интенсивность линий исходных компонентов значительно снижается. Например, интенсивность основной линии ( $2\Theta = 40,3^\circ$ ) Si снижается от 1400 ед. до 800 ед., что свидетельствует о начале процесса его плавления. Также появляются линии  $\text{MoSi}_2$ . Заметно возрастает интенсивность линии, соответствующей  $\text{HfB}_2$ .

Спустя 4 с – в зоне догорания - линии гафния и кремния исчезают, а интенсивность основной линии молибдена  $\langle 110 \rangle$  снижается до 120 ед (Рисунок 41 д). При этом происходит увеличение интенсивности линий  $\text{MoSi}_2$  и  $\text{HfB}_2$ , а также появляется фаза моноборида молибдена MoB. Через 5 с после начала анализа на рентгенограмме не остается следов исходных реагентов (Рисунок 41 е). Спустя 6 с (Рисунок 41 ж) обнаружено незначительное снижение интенсивности линии фазы MoB ( $2\Theta = 42^\circ$ ) и ее смещение в сторону меньших углов, что, может быть обусловлено протеканием реакций (5, 6).

В зоне конечных продуктов линии всех фаз смещаются в сторону меньших углов, что, вероятно, обусловлено ростом внутренних напряжений при охлаждении (Рисунок 41 з). Линия борида молибдена, которая на предыдущих рентгенограммах (Рисунок 41 е, ж) располагалась на угле  $2\Theta = 42^\circ$ , сливается с линией диборида гафния ( $2\Theta = 41,6^\circ$ ). Окончательный состав продуктов реакции (Рисунок 41 з) формируется к 7,0 с и содержит фазы  $\text{HfB}_2$ ,  $\text{MoSi}_2$  и MoB.



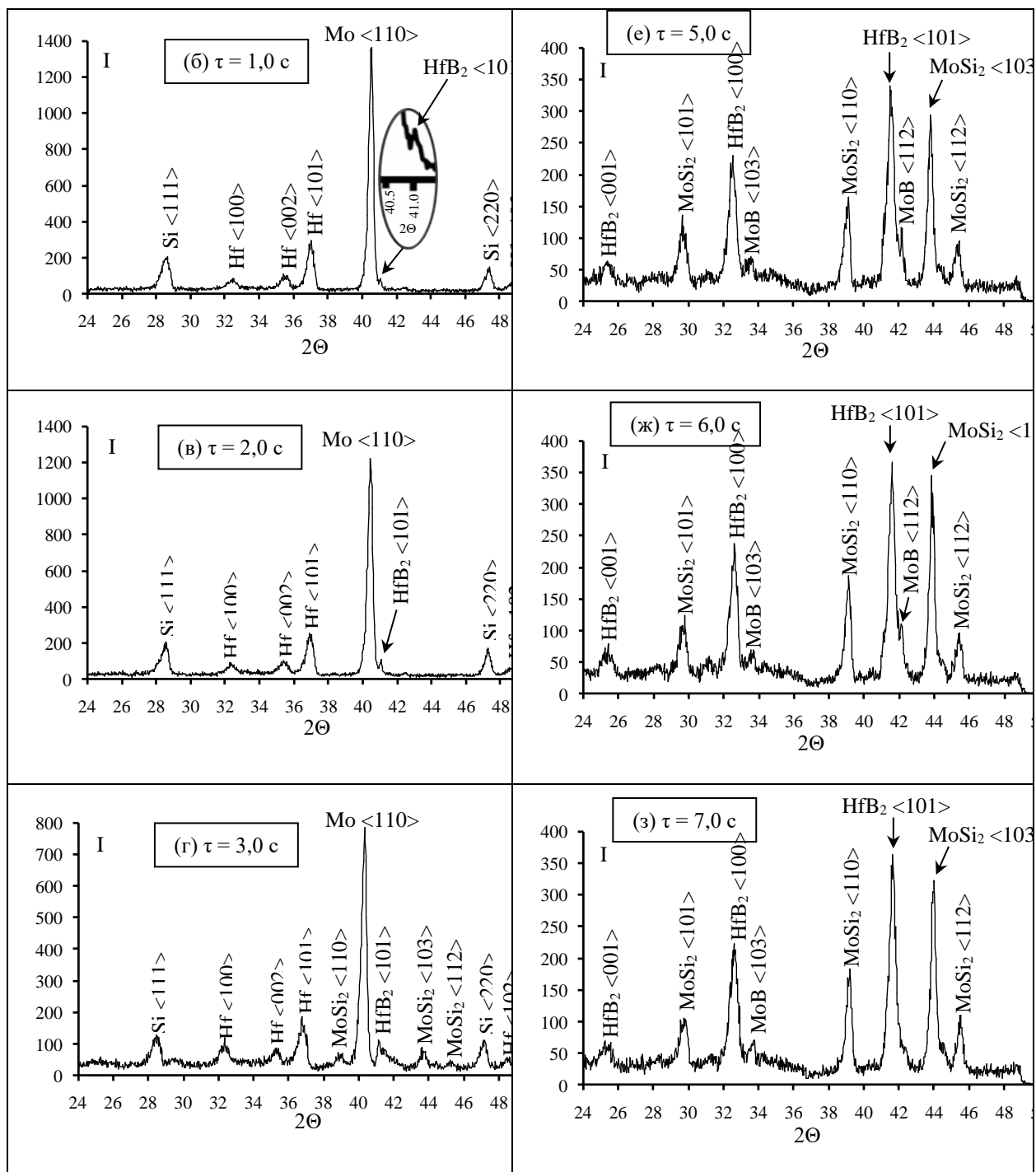


Рисунок 41 - Результаты динамического рентгеноструктурного исследования процесса горения в системе Mo–Hf–Si–B

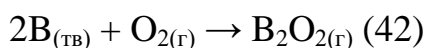
#### 4.4.2 Исследование закаленного фронта

Результаты экспериментов по закалке волны горения с последующим микрорентгеноспектральным анализом характерных зон остановленного фронта горения (ОФГ) позволили представить динамику структурных

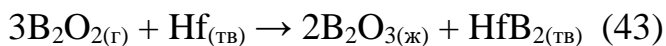
превращений в исследуемой системе. Микроструктуры ОФГ образца, снятые на различных участках закаленного фронта, представлены на Рисунок 42. Эксперименты проводили для состава MoHfSiB-X34(2).

На Рисунок 42 (а) показан общий вид ОФГ в системе Mo–Hf–Si–B. Видно, что во фронте горения происходит расплавление кремния. Образование первичных кристаллов борида гафния происходит в зоне прогрева (Рисунок 42 б) предположительно по механизму аналогичному при образовании боридов Cr, Zr и Ta в процессе СВС [194,408], благодаря протеканию реакций (44, 45), представленных в общем виде. В зоне прогрева происходит окисление бора адсорбированным кислородом с образованием летучего соединения  $B_2O_2$  (реакция 42). Затем  $B_2O_2$  хемосорбируется на поверхности частиц молибдена и гафния с образованием боридов по реакциям (43 и 44). В случае MoB также осуществляется газофазный перенос молибдена (в виде летучего субокисла молибдена  $MoO_3$ ) к поверхности бора (реакция 45), где происходит хемосорбция с образованием борида молибдена [409,410.].

Так как значения  $\Delta G$  реакций (43) – (45) уменьшаются при увеличении температуры, наиболее вероятно протекание данных реакций именно в зоне прогрева, где температура не достигает максимальной температуры горения смеси.



$$\Delta G_{300} = -464 \text{ кДж/моль}, \Delta G_{2300} = -507 \text{ кДж/моль}$$



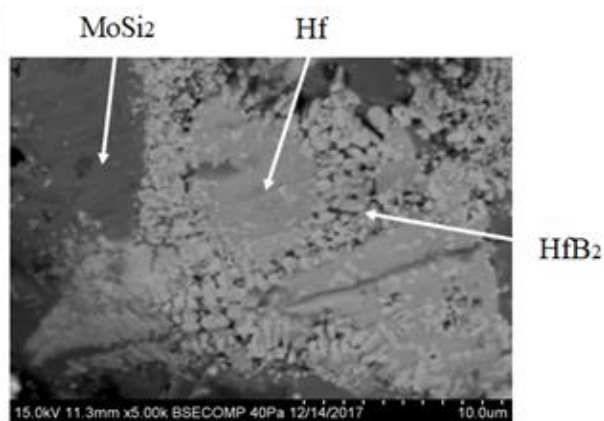
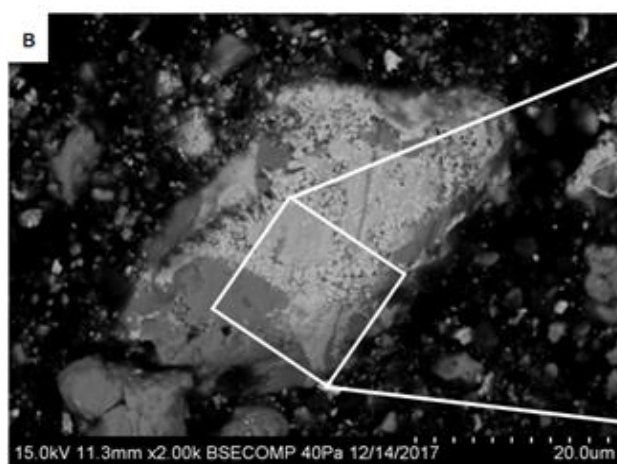
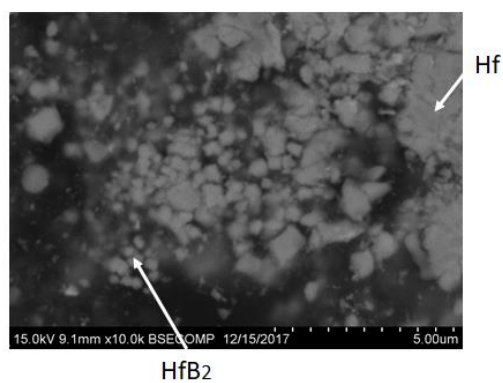
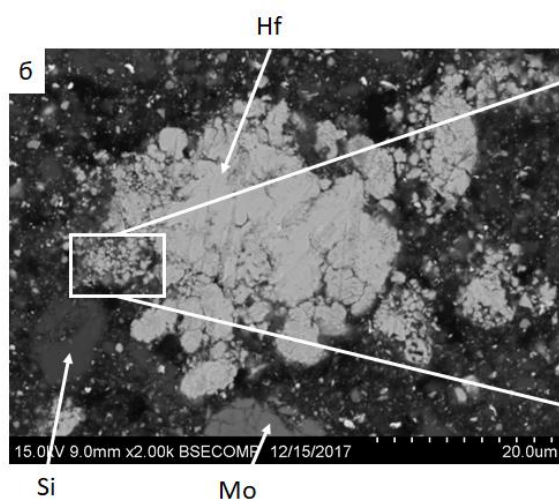
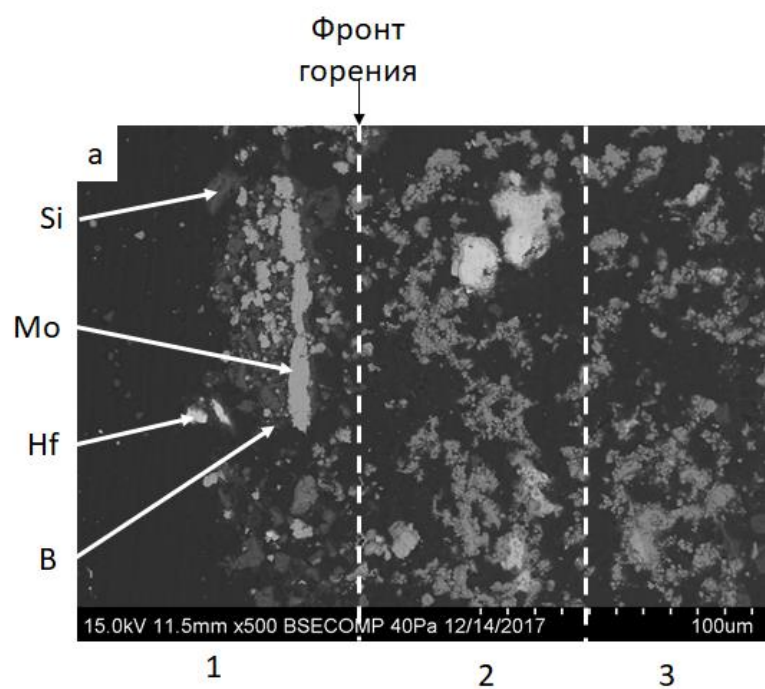
$$\Delta G_{300} = -1325 \text{ кДж/моль}; \Delta G_{2300} = -285 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta G_{300} = -1221 \text{ кДж/моль}; \Delta G_{2300} = -168 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta G_{300} = -639 \text{ кДж/моль}; \Delta G_{2300} = -580 \text{ кДж/моль}$$





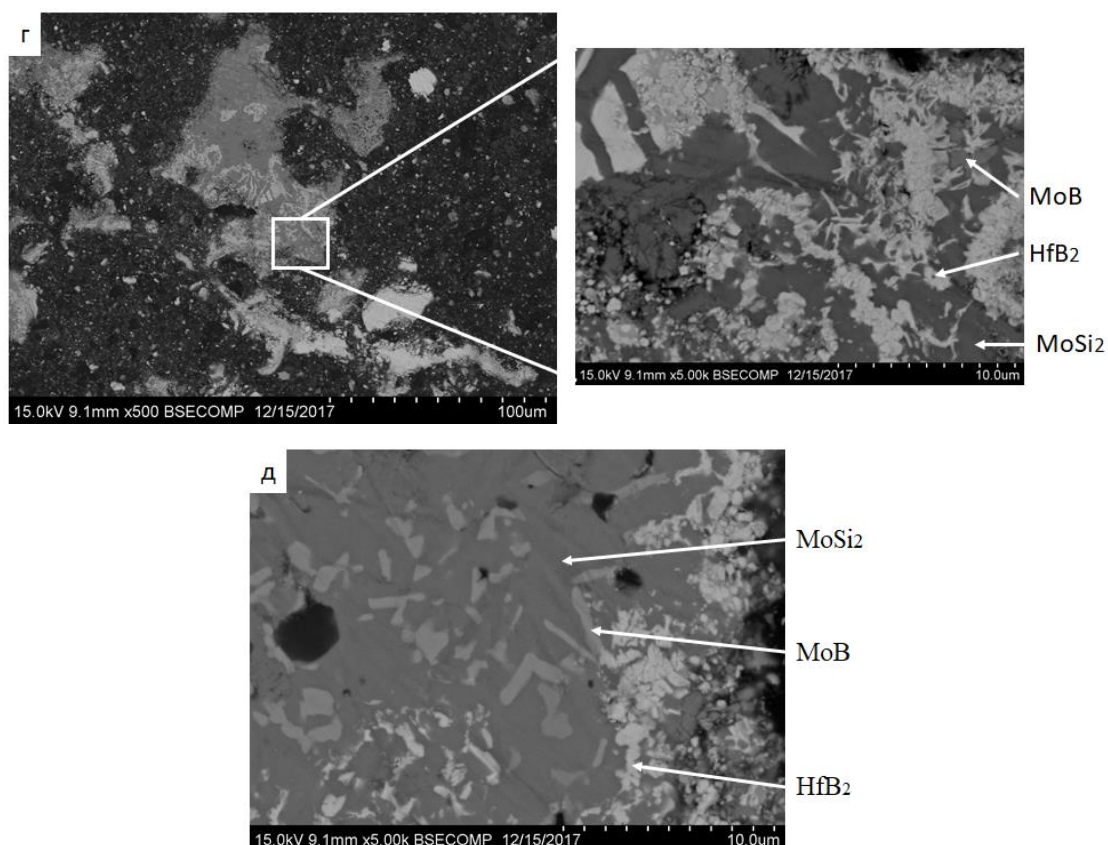


Рисунок 42 - Микроструктура ОФГ в системе Мо–Hf–Si–В: общий вид (а), зона прогрева (б), зона горения (в), зона догорания и вторичного структурообразования (г), конечный продукт (д). Цифрами 1-3 обозначены: зона прогрева (1), зона горения (2), зона догорания и вторичного структурообразования (3).

В зоне горения (Рисунок 42 в) происходит образование кремниевого расплава ( $T_{пл} = 1678 \text{ K}$ ) и формирование дисилицида молибдена за счет диффузии кремния из расплава в частицы молибдена через слой промежуточных силицидов [409,411]. Кроме того, идут химические реакции образования боридов молибдена и гафния при взаимодействии молибдена и гафния с растворенным в расплаве бором (Рисунок 42 г). Параллельно не стоит исключать возможное образование боридов молибдена и гафния по механизму реакционной твердофазной диффузии металла и бора.

В зоне догорания и вторичного фазообразования остатки непрореагировавшего металлического гафния могут взаимодействовать с МоВ по реакции (46):



$$\Delta G_{300} = -104 \text{ кДж/моль}; \Delta G_{2300} = -117 \text{ кДж/моль}$$

Этим можно объяснить характерную игольчатую морфологию присутствующего в данной зоне диборида гафния на (Рисунок 42 г), в то время как первичные частицы диборида гафния (Рисунок 42 б, в) имеют сравнительно равноосную структуру.

Образовавшийся по реакции (46) молибден далее может реагировать с кремнием либо бором и образовывать соответственно  $\text{MoSi}_2$  и  $\text{MoB}$ .

Кроме того, в зоне догорания и вторичного фазообразования возможна реакция между кремнием и боридом молибдена (47):



$$\Delta G_{300} = -17 \text{ кДж/моль}; \Delta G_{1685} = -26 \text{ кДж/моль}; \Delta G_{2300} = 7 \text{ кДж/моль}$$

Особенность реакции 47 заключается в том, что ее  $\Delta G$  увеличивается при увеличении температуры с 300 до 1685 К, а при дальнейшем увеличении температуры резко падает, становясь положительным при 2200 К. Таким образом, протекание этой реакции возможно только в зоне догорания и вторичного фазообразования. Выделившийся по реакции (47) бор будет реагировать с Hf либо Mo с образованием соответствующих боридов.

Таким образом, образовавшийся в волне горения  $\text{MoB}$  может частично расходоваться в зоне догорания и вторичного фазообразования по реакциям (48 и 49) вплоть до достижения равновесной структуры конечных продуктов:  $\text{MoSi}_2\text{--MoB--HfB}_2$  (Рисунок 42 д). Для подтверждения предложенного реакционного механизма на данном составе  $\text{MoHfSiB-X34(2)}$  проводили исследование стадийности фазообразования в волне горения методом динамической рентгеновской дифрактографии.

#### 4.5 Размол и отмывка продуктов горения. Получение гетерофазных порошков.

На Рисунок 43 приведена микроструктура шлифа порошка MoHfSiB-X34(1), полученного по схеме раздельного синтеза.

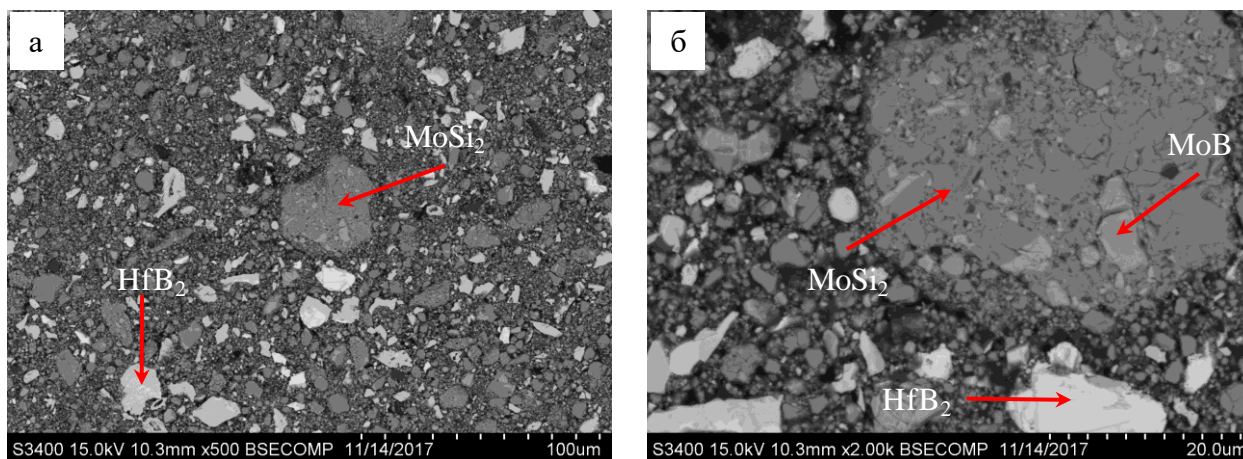


Рисунок 43 - Структура гетерофазного порошка MoHfSiB-X34(1), полученного по схеме раздельного синтеза

В случае раздельного синтеза выделяются светлые зерна диборида гафния, которые имеют равноосную осколочную форму. Сравнительно крупные зерна имеют размер 20-30 мкм (Рисунок 43 а), а мелкие - 2-6 мкм (Рисунок 43 б). На Рисунок 43 а стрелкой показаны равноосные частицы  $\text{MoSi}_2$  размером до 25 мкм. Часть крупных конгломератов на основе дисилицида молибдена содержит включения борида молибдена (Рисунок 43 б). Микроструктуры шлифа порошка MoHfSiB-X34(2), полученных по схеме совместного синтеза, приведены на Рисунок 44.

Структура продуктов, полученных по схеме совместного (Рисунок 44) и раздельного (Рисунок 43) синтеза, заметно различается. Диборид гафния преимущественно локализован в виде прослоек, которые разделяют между собой сравнительно крупные зерна дисилицида молибдена размером 10-20 мкм (Рисунок 44 а). Борид молибдена также расположен на границах

дисицидных зерен (Рисунок 44 б). Зерна диборида гафния имеют игольчатую морфологию и размер 0,5 – 1 мкм. При этом зерна  $\text{HfB}_2$  расположены по границам зерен  $\text{MoSi}_2$ , образуя иерархическую структуру.

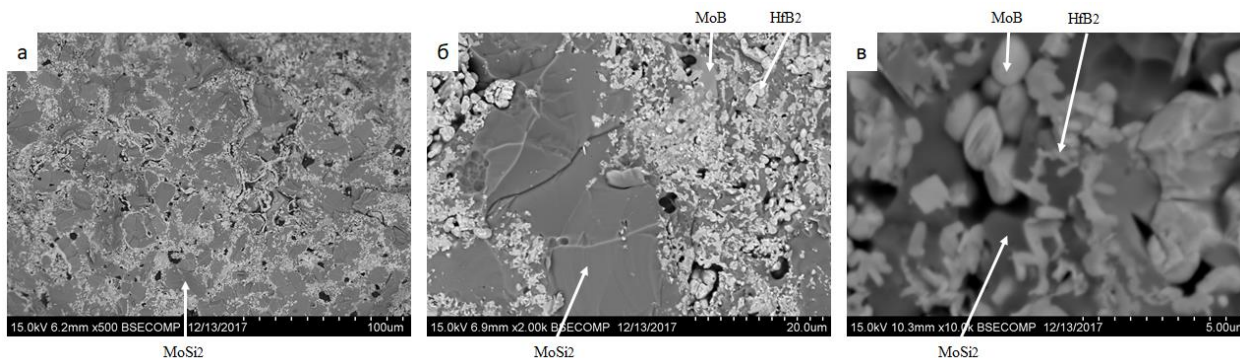


Рисунок 44 - Структура СВС-продуктов состава  $\text{MoHfSiB}$  № 4, полученного по схеме совместного синтеза

В случае порошка  $\text{MoHfSiB-X34(1)}$ , полученного по схеме раздельного синтеза (Рисунок 45 а), диборид гафния присутствует в микроструктуре в виде частиц осколочной формы размером до 8 мкм, а борид молибдена имеет равноосную форму и размер частиц 2 - 4 мкм.

В то же время для порошка  $\text{MoHfSiB-X34(2)}$ , полученного по схеме совместного синтеза (Рисунок 45 б), диборид гафния имеет форму близкую к сферической и размер частиц до 500 нм. Большая часть частиц в порошке, полученном совместным синтезом, являются композиционными и состоят из  $\text{MoSi}_2$  с наноразмерными включениями  $\text{HfB}_2$ . Таким образом, СВС и измельчение продуктов, полученных совместным синтезом, позволяют получить наногетерофазные керамические порошки в системе  $\text{Mo-Hf-Si-B}$ .

Гранулометрический состав порошков, полученных размолотом в ШВМ пористых СВС-спеков, полученных в системе  $\text{Mo-Hf-Si-B}$ , показан на Рисунок 46. Видно, что при получении продуктов как по схеме раздельного синтеза (Рисунок 46 а), так и по схеме совместного синтеза (Рисунок 46 б), размол в течение 8 часов позволяет получить порошки с распределением частиц по размерам, близким к нормальному. При размолотом продуктов,



полученных по схеме раздельного синтеза, доля частиц с размером менее 10 мкм составляет 60%, а при размоле продуктов, полученных по схеме совместного синтеза, доля частиц размером менее 10 мкм увеличивается до 80%.

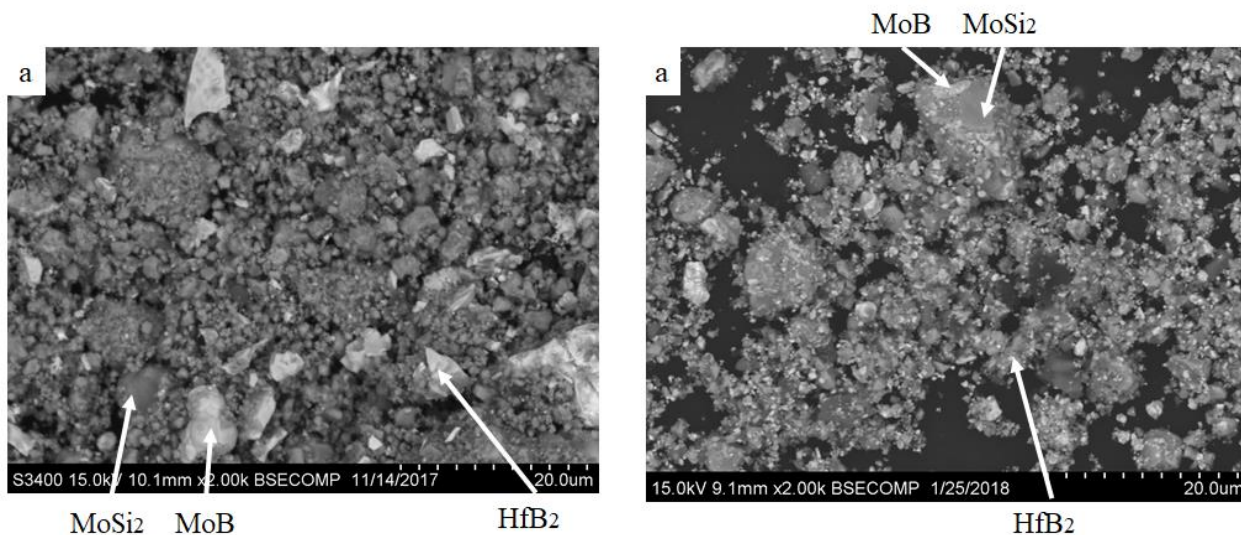


Рисунок 45 - Микроструктура порошков, полученных размолем в ШВМ продуктов горения смесей MoHfSiB-X34(1) (а) и MoHfSiB-X34(2) (б)

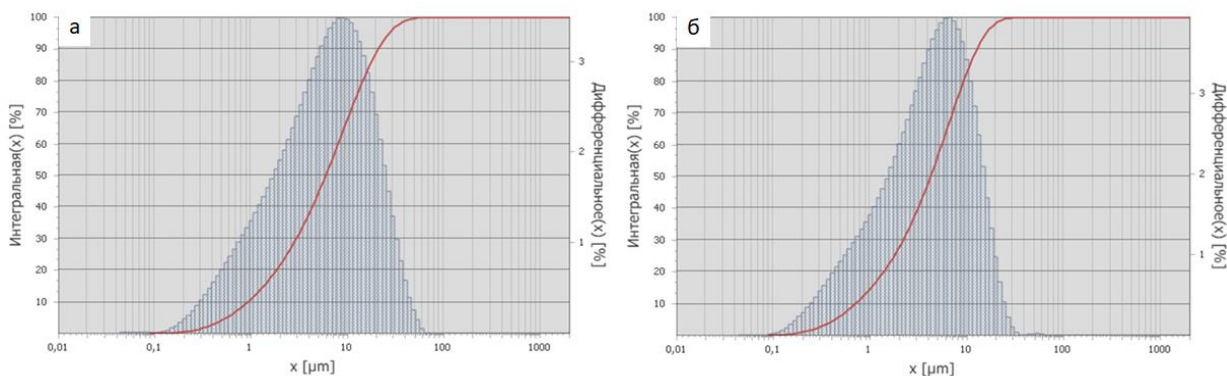


Рисунок 46 - Гранулометрический состав порошков MoHfSiB-X0(1), полученных в соответствии со схемой раздельного синтеза (а) и состав порошков MoHfSiB-X34(2), полученных в соответствии со схемой совместного синтеза (б)

Не смотря на то, что гранулометрический состав порошков Mo–Hf–Si–B, полученных по схемам отдельного и совместного синтеза, аналогичен, их микроструктура значительно различается (Рисунок 44, Рисунок 45).

Данные РФА продуктов синтеза показаны на Рисунок 47 и в Таблица 20. Дифракционные спектры на Рисунок 47 (а, б) относятся к продуктам синтеза по схеме отдельного синтеза, а на Рисунок 47 (в) - по схеме совместного синтеза.

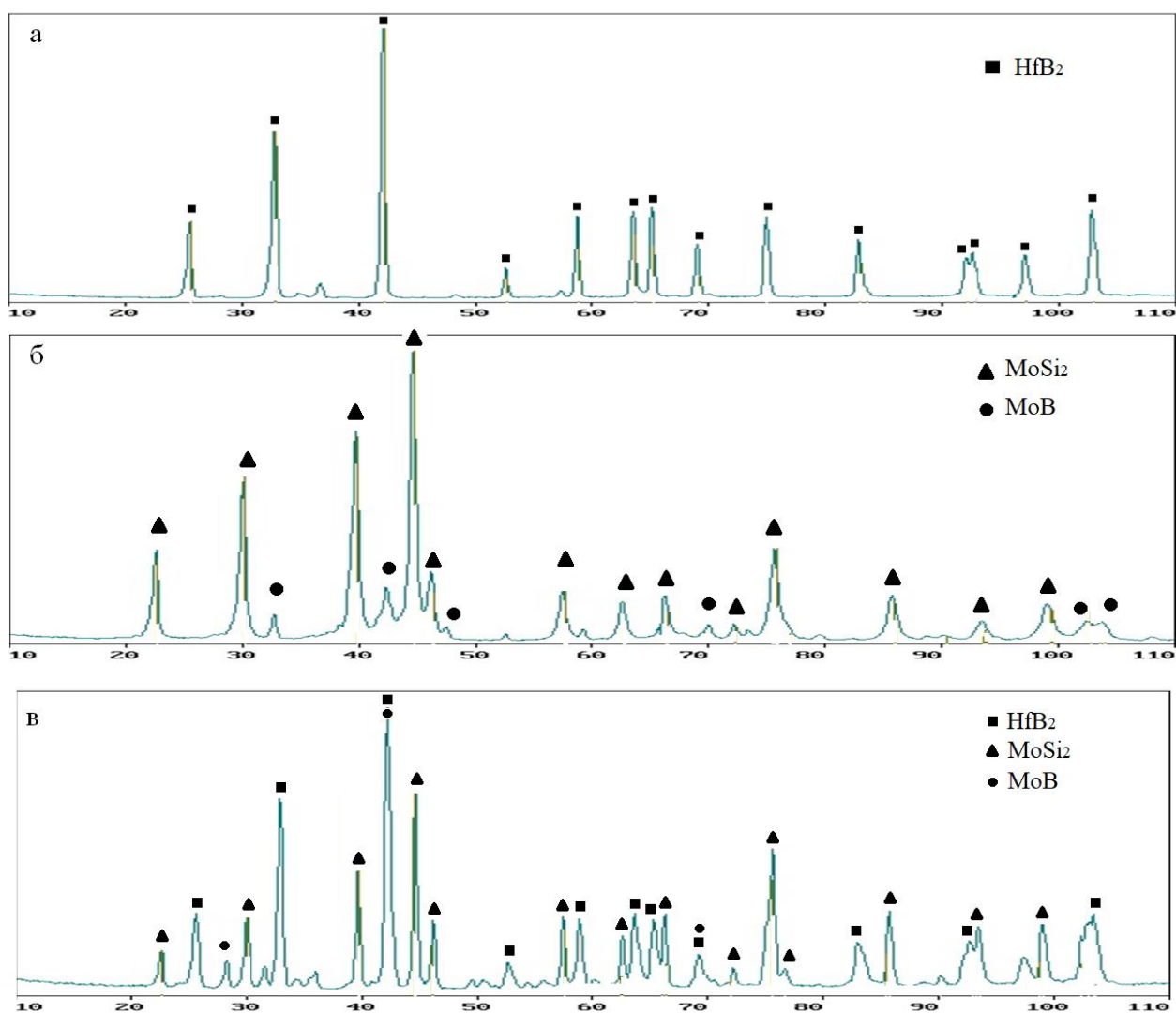


Рисунок 47 - Дифракционные спектры продуктов синтеза, полученных по схемам отдельного синтеза Hf-B (а) Mo–Si–B (б) и совместного синтеза Mo–Hf–Si–B (в).

Как видно из Рисунок 47 и Таблица 20, при синтезе по схемам совместного и отдельного синтеза продукты состоят из трех фаз:  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{MoB}$ ,  $\text{HfB}_2$ , с незначительными примесями  $\text{HfO}_2$ . Стоит отметить, что при синтезе состава  $\text{MoHfSiB-X0(1)}$  образуется низкотемпературная тетрагональная модификация  $\alpha\text{-MoB}$ , а в случае синтеза состава  $\text{MoHfSiB-X34(2)}$  по схеме совместного синтеза формируется высокотемпературная ромбическая  $\beta\text{-MoB}$ . По-видимому, формирование более высокотемпературной модификации соединения связано с более высокой температурой горения реакционной смеси.

Несмотря на схожий фазовый состав композиционных порошков  $\text{MoHfSiB-X34(1)}$  и  $\text{MoHfSiB-X34(2)}$ , микроструктура полученных СВС – продуктов при этом заметно различается: в случае синтеза по схеме 1 зерна  $\text{MoSi}_2$  имеют размер 2-5 мкм, а размер зерен  $\text{HfB}_2$  составляет до 20 мкм, в то время как после синтеза по схеме 2 размер зерен  $\text{MoSi}_2$  увеличивается до 10-15 мкм, а размер зерен  $\text{HfB}_2$  уменьшается до 0,5 мкм.

Таблица 20 - Фазовый состав продуктов СВС в системе  $\text{Mo-Hf-Si-B}$

Схема синтеза	Фаза (Стр. тип)	Вес. доля, %	Периоды решетки, нм
Hf + 2B (схема 1)	$\text{HfB}_2$ hP3/4	91	a=0,3139 c=0,3471
	$\text{HfO}_2$ mP12/3	9	—
$\text{MoHfSiB-X0(1)}$ (схема 1)	$\text{MoSi}_2$ tI6/2	89	a=0,3201 c=0,7844
	$\text{MoB}$ tI16/2	11	a=0,3115 c=1,6915
$\text{MoHfSiB-X34(2)}$ (схема 2)	$\text{MoSi}_2$ tI6/2	49	a=0,3203 c=0,7840
	$\text{HfB}_2$ hP3/4	37	a=0,3131 c=0,3462
	$\text{MoB}$ oC8/2	6	a=0,3157 b=0,8502 c=0,3075
	$\text{HfO}_2$ mP12/3	6	—

## Выводы по главе

1. Изучены макрокинетические особенности горения смесей в системе Mo–Hf–Si–B. Показано, что при нагреве смесей Mo–Si–B и Mo–Hf–Si–B выше 140 °С в смесях происходит саморазогрев за счет окисления молибдена. В смесях Mo–Si–B температура и скорость горения остаются неизменными в интервале температур  $T_0=400\text{--}800\text{ K}$ .

2. Методом ОФГ и динамического РФА изучена стадийность фазо- и структурообразования в волне горения смесей состава Mo–Hf–Si–B. В зоне прогрева происходит образование первичных кристаллов диборида гафния при участии газотранспортного массопереноса бора. В зоне горения образуется кремниевый расплав, в котором растворяется бор, молибден и гафний по механизму реакционной диффузии, с последующей кристаллизацией из расплава боридов и силицидов. В зоне вторичного структурообразования формируется равновесная структура в виде зерен  $\text{MoSi}_2$  размером до 15 мкм, окруженных прослойками MoB размером до 2-4 мкм и игольчатых зерен  $\text{HfB}_2$  размером 0,5 – 1 мкм.

3. Фазовый состав СВС-продуктов, полученных по схемам совмещенного и отдельного синтеза, практически совпадает. Однако микроструктура заметно отличается. В продуктах, полученных по схеме отдельного синтеза, диборид гафния присутствует в виде равноосных зерен осколочной формы размером до 10 мкм. В продуктах, полученных по схеме совмещенного элементного синтеза, диборид гафния выделяется в виде игольчатых кристаллов длиной 0,5 – 1 мкм и диаметром менее 200 нм.

4. Наряду с повышением температуры и скорости горения, предварительная механоактивация смесей Mo–Hf–Si–B приводит к более выраженному формированию двухуровневой микроструктуры в керамиках  $\text{MoSi}_2\text{--HfB}_2\text{--MoB}$ .



## ГЛАВА 5. СВС В СМЕСЯХ Zr-Ta-Si-B

### 5.1 Раздельный и совместный синтез

Смешивание реакционных смесей проводили в шаровой вращающейся мельнице (ШВМ) объемом 3 литра в течение 4 ч с применением твердосплавных размольных тел при соотношении масс шихты и шаров 1/8. Время смешивания оптимизировалось для равномерного распределения мелких частиц бора между частицами металлов и кремния и обеспечения гомогенности получаемой реакционной шихты.

Для исследования влияния режима СВС на свойства полученных СВС-продуктов предложены две схемы получения композитов  $ZrB_2$ - $TaB_2$ - $TaSi_2$ .

Схема 1 (раздельный синтез): приготовление в ШВМ двух реакционных смесей Ta-Zr-B и Ta-Si; СВС реакционных смесей Ta-Zr-B и Ta-Si; размол продуктов горения до получения микронных порошков твердого раствора  $ZrB_2$ -20% $TaB_2$  и  $TaSi_2$ ; смешивание порошков  $ZrB_2$ -20% $TaB_2$  и  $TaSi_2$  в ШВМ и получение смеси  $ZrB_2$ - $TaB_2$ - $TaSi_2$ ; горячее прессование порошковой смеси  $ZrB_2$ - $TaB_2$ - $TaSi_2$ .

Схема 2 (совместный синтез): приготовление реакционной смеси Ta, Zr, Si, B в ШВМ; СВС реакционной смеси; размол продуктов горения до получения микронных порошков  $ZrB_2$ - $TaB_2$ - $TaSi_2$ ; горячее прессование полученных порошков. Составы и адиабатические температуры горения смесей приведены в Таблица 21.

Таблица 21 - Составы реакционных порошковых смесей Zr-Ta-B, Ta-Si и Zr-Ta-Si-B

Обозначение	Расчетный фазовый состав	Ta, %	Zr, %	Si, %	B, %	T <sub>ад</sub> , К
ZrTaB-1	$ZrB_2$ -20% $TaB_2$	34,8	59,94		5,26	3870
TaSi-1	$TaSi_2$	89		11		2120
ZrTaSiB-2	$ZrB_2$ - $TaB_2$ - $TaSi_2$	39,53	35,68	19,84	4,96	2886

Синтез керамических материалов в системах Zr-Ta-B, Ta-Si и Zr-Ta-Si-B проводили в песчаной пресс-форме. Продукты горения представляли собой пористые спеки. Для получения порошка слабо спечённые продукты синтеза подвергались измельчению первоначально в щековой дробилке до фракции менее 0,5 мм, а затем в шаровой вращающейся мельнице (ШВМ) объемом 3 л с твердосплавной футеровкой и твердосплавными шарами. Соотношение массы шихты к массе шаров составляло 1:6.

## 5.2. Исследование макрокинетических параметров горения смесей Zr-Ta-Si-B

Для исследования макрокинетики и механизмов фазо-и структурообразования в системе Zr-Ta-Si-B использовались смеси ZrTaSiB-2 рассчитанные на образование 65 вес.% твердого раствора состава ( $\text{ZrB}_2$  – 20 ат.%  $\text{TaB}_2$ ) и 35 вес.%  $\text{TaSi}_2$  (Таблица 21). Для оценки возможности проведения СВС была рассчитана адиабатическая температура горения, которая составила 2886 К. Адиабатическая температура горения превышает температуру плавления Zr, Si, B, а также силицидов тантала и циркония, однако ниже температуры плавления Ta,  $\text{TaB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$ . Были исследованы макрокинетические параметры процесса горения: зависимость температуры ( $T_r$ ) и скорости горения ( $U_r$ ) от начальной температуры смеси ( $T_0$ ) (Рисунок 48).

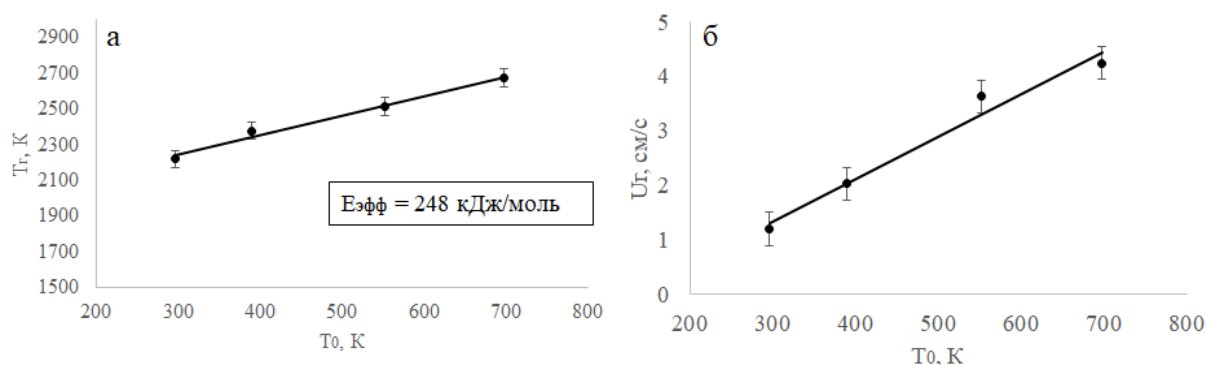


Рисунок 48 - Зависимость  $T_r$  от  $T_0$  (а) и  $U_r$  от  $T_0$  (б) для смеси ZrTaSiB-2

Температура горения реакционных смесей характеризуется линейной зависимостью от  $T_0$  (Рисунок 48 а). Температура горения при комнатной температуре составляет 2218 К, а при повышении  $T_0$  до 700 К возрастает до 2673 К. Экспериментально измеренная температура горения смеси Zr-Ta-Si-B превышает температуры плавления кремния (1678 К), а также эвтектики  $TaSi_2+Si$  (1658 К).

В то же время температуры плавления тантала (3290 К) и бора (2349 К) заметно выше температуры горения смеси ZrTaSiB-2. Температура плавления циркония (2128 К) несколько ниже температуры горения, однако в силу гетерогенности смеси, сравнительно большого размера циркониевых частиц (до 63 мкм) и высокой скорости распространения волны горения (до 4 см/с), полное расплавление циркония в волне горения маловероятно.

Согласно бинарным фазовым диаграммам в системе Zr-Ta-Si-B, при температуре горения в расплаве может растворяться до 30% Ta и до 20% B. Можно предположить, что реагирование в волне горения происходит через расплав на основе кремния, чем и объясняется слабая зависимость температуры горения от  $T_0$ . В тоже время скорость распространения фронта горения заметно возрастает с увеличением  $T_0$ : от 1 см/с при 400 К до 4,1 см/с при 700 К.

Была рассчитана эффективная энергия активации процесса горения, которая составила 248 кДж/моль (Рисунок 48). Это значение заметно ниже значения энергии активации при синтезе  $TaSi_2$  (400 кДж/моль), что свидетельствует о более высоком содержании жидкой фазы при СВС в системе Zr-Ta-Si-B. Горение протекает в стационарном режиме при всех значениях  $T_0$ . Термограммы горения показаны на Рисунок 49.

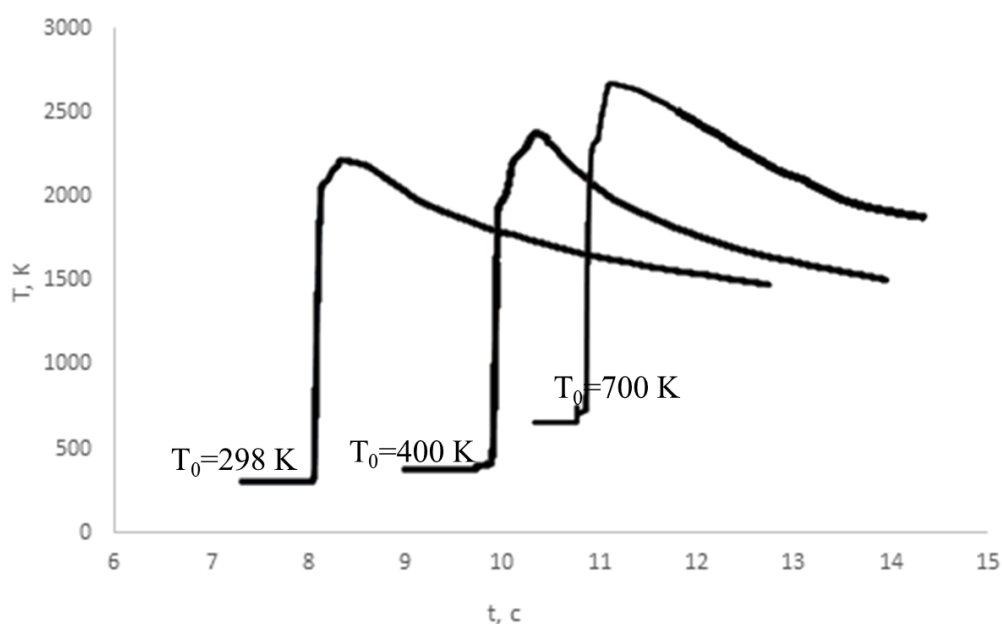


Рисунок 49 - Термограммы СВС в системе Zr-Ta-Si-B

Как видно из Рисунок 49, вне зависимости от  $T_0$ , термограммы горения имели единообразный вид, свидетельствуя о том, что реакционный механизм СВС в данной системе остается неизменным.

### 5.3 Исследование фазовых и структурных превращений в волне горения смесей Zr-Ta-Si-B

Для исследования механизмов фазо- и структурообразования в процессе горения смеси ZrTaSiB-2 использовался метод динамической рентгенографии (Рисунок 50), а также. остановки фронта горения (ОФГ) (Рисунок 51).

#### 5.3.1 Динамическая рентгенография волн горения

С помощью динамической рентгенографии была исследована стадийность структурно-фазовых превращений, протекающих в волне горения смеси ZrTaSiB-2. На Рисунок 50 приведены данные при временном разрешении 0,5 с.

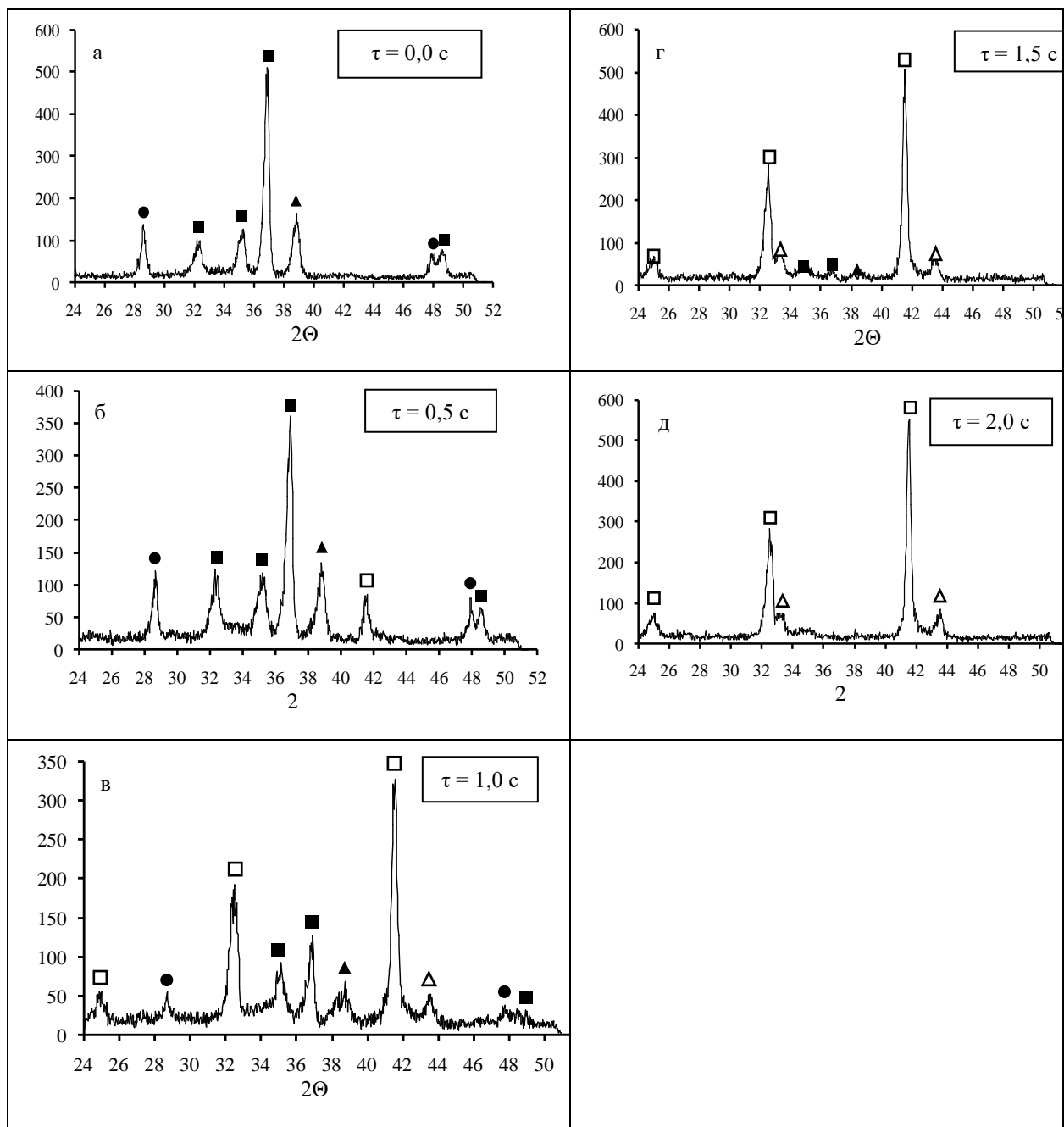


Рисунок 50 - Результаты динамического рентгеноструктурного исследования процесса горения в системе Zr-Ta-Si-B. Фазы обозначены следующим образом: ● - Si ■ - Zr ▲ - Ta △ - TaSi<sub>2</sub> □ - (Ta,Zr)B<sub>2</sub>

В отличие от системы Mo-Hf-Si-B, горение смеси Zr-Ta-Si-B не приводит к заметному искажению геометрии образца, что позволило получить лучшее временное разрешение при съемке.

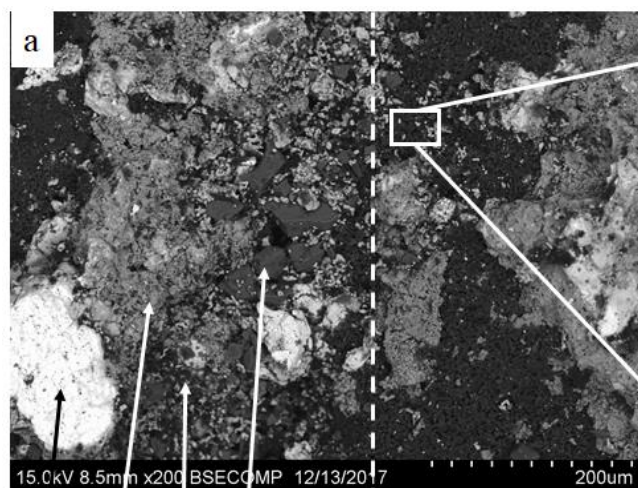
На Рисунок 50 (а) показан фазовый состав исходной реакционной смеси. В течение 0,5 с (Рисунок 50 б) анализируемый участок образца входит в зону

прогрева. Происходит снижение интенсивности линии кремния за счет контактного плавления на границе между частицами кремния и других компонентов смеси, а также образование диборидов тантала и циркония по реакциям (50-52). Через 1 с после начала съемки анализируемый участок входит в зону горения (Рисунок 50 в).

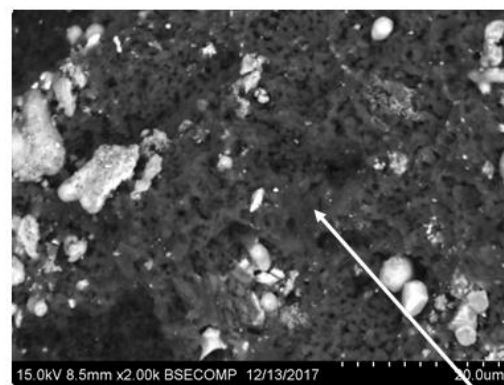
Линии исходных реагентов исчезают, появляются линии конечных продуктов  $TaSi_2$  и  $(Zr,Ta)B_2$ . В ходе дальнейших 0,5 с происходит увеличение интенсивности линий этих фаз (Рисунок 50 г), что соответствует зоне вторичного структурообразования. В зоне конечных продуктов происходит некоторое смещение основных линий вследствие термического сжатия. (Рисунок 50 д). Стоит отметить, что хотя на закаленном фронте локально присутствует фаза  $ZrSi_2$ , в равновесных СВС-продуктах и на динамическом рентгене она отсутствует, что свидетельствует о полном ее превращении в  $ZrB_2$ .

### **5.3.2 Исследование остановленного фронта горения**

На Рисунок 51 (а) показан общий вид ОФГ в системе Zr-Ta-Si-B. Видно, что во фронте горения происходит расплавление кремния. Однако образование первичных кристаллов фазы диборида тантала и циркония начинается в зоне прогрева (Рисунок 51 б) по ранее изученному [412] механизму химических превращений.



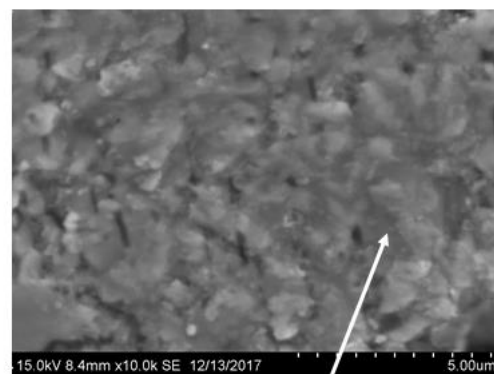
Ta Zr B Si Фронт горения



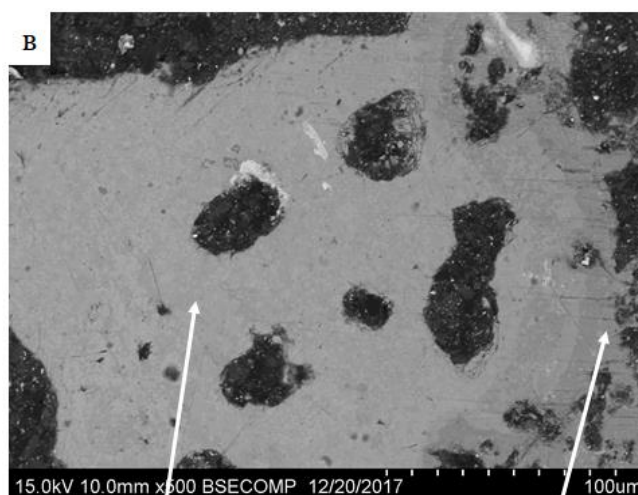
расплав Si-B



Zr Ta Si



ZrB<sub>2</sub>



Zr ZrSi<sub>2</sub>



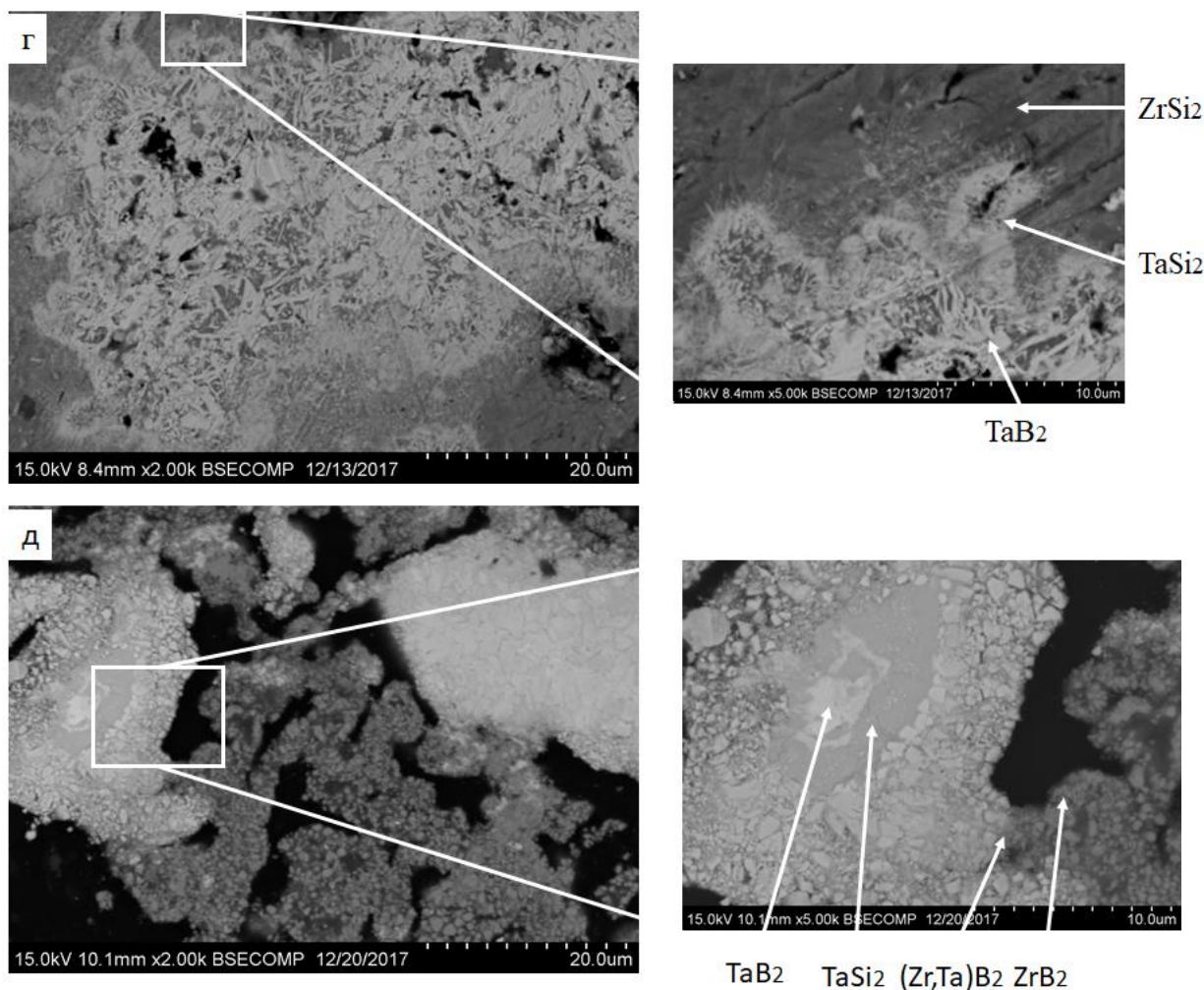
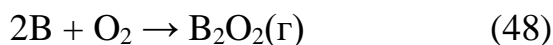


Рисунок 51 - Микроструктура ОФГ смеси ZrTaSiB-2: общий вид (а), зона прогрева (б), зона горения (в), зона вторичного структурообразования (г), зона конечных продуктов (д).

В зоне прогрева происходит окисление бора адсорбированным кислородом (Реакция 48) с образованием летучего субокисла  $B_2O_2$ , который хемосорбируется на поверхности частицы металла с образованием диборидов тантала и циркония по реакциям (49,50):



$$\Delta G_{300} = -228 \text{ кДж/моль}; \Delta G_{2200} = -253 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta G_{300} = -400 \text{ кДж/моль}; \Delta G_{2200} = -70 \text{ кДж/моль}$$



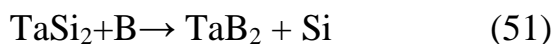
$$\Delta G_{300} = -437 \text{ кДж/моль}; \Delta G_{2200} = -99 \text{ кДж/моль}$$



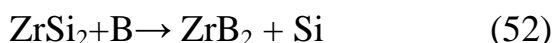
Интересно, что хотя  $\Delta G$  реакции (48) слабо зависит от температуры, для реакций (49) и (50)  $\Delta G$  резко уменьшается с повышением температуры от 300 К до температуры горения. Это свидетельствует о том, что протекание данных реакций наиболее вероятно именно в зоне прогрева.

В зоне горения (Рисунок 51 в) происходит образование расплава на основе кремния, с частичным растворением в данном расплаве циркония, бора и тантала. Затем происходит одновременное образование дисилицидов тантала и циркония по механизму реакционной диффузии кремния из расплава в частицы тантала и циркония. Также происходит формирование наноразмерных выделений диборида тантала  $TaB_2$  игольчатой морфологии длиной до 1,5 мкм и диаметром менее 100 нм (Рисунок 51 г). Кроме того, можно наблюдать более крупные зерна диборидов тантала и циркония игольчатой формы длиной до 4 мкм и диаметром до 1 мкм.

В зоне догорания и вторичного структурообразования происходит взаимодействие между первичными фазами и формирование равновесной структуры СВС-продуктов. В случае наличия в смеси недореагировавшего бора, возможно протекание реакций (51,52):

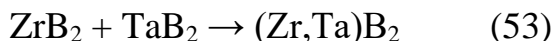


$$\Delta G_{300} = -90 \text{ кДж/моль}; \Delta G_{2200} = -150 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta G_{300} = -150 \text{ кДж/моль}; \Delta G_{2200} = -155 \text{ кДж/моль}$$

Также в данной зоне происходит образование твердого раствора  $(Zr,Ta)B_2$  (реакция 53):



В структуре конечных продуктов (Рисунок 51 д) присутствуют следующие фазы:  $TaSi_2$ ,  $ZrB_2$ ,  $TaB_2$ ,  $(Zr,Ta)B_2$ .

#### 5.4 Размол и отмывка продуктов горения. Получение гетерофазных порошков.

Синтез проводился в песчаной пресс-форме без приложения давления. Полученные продукты синтеза имели относительную плотность порядка 0,55 и подвергались в дальнейшем размолу для получения микронных порошков. Микроструктуры продуктов синтеза, полученных из смесей ZrTaSiB-2, показаны на Рисунок 52.

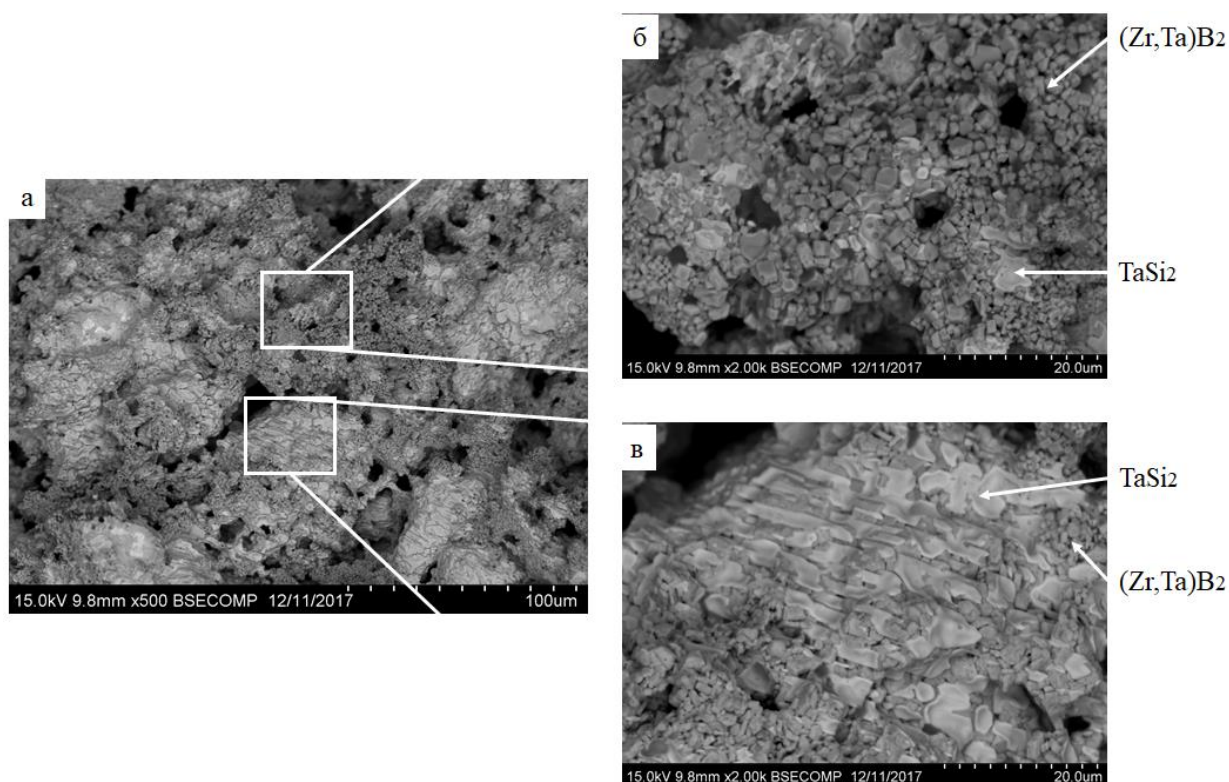


Рисунок 52 - Микроструктура продуктов из смесей ZrTaSiB-2

В продуктах синтеза можно выделить две основные структурные составляющие: вытянутые вдоль одной оси зерна  $\text{TaSi}_2$  овальной формы и ограненные зерна  $(\text{Zr,Ta})\text{B}_2$  равноосной формы (Рисунок 52). Средний размер зерен  $\text{TaSi}_2$  в продольном направлении составляет до 4 мкм в поперечном сечении и до 15 мкм в продольном сечении. Ограненные зерна  $(\text{Zr,Ta})\text{B}_2$  имеют размер 0,5 – 2 мкм.

Результаты рентгеноструктурного фазового анализа СВС продуктов приведены на Рисунок 53 и в Таблица 22.

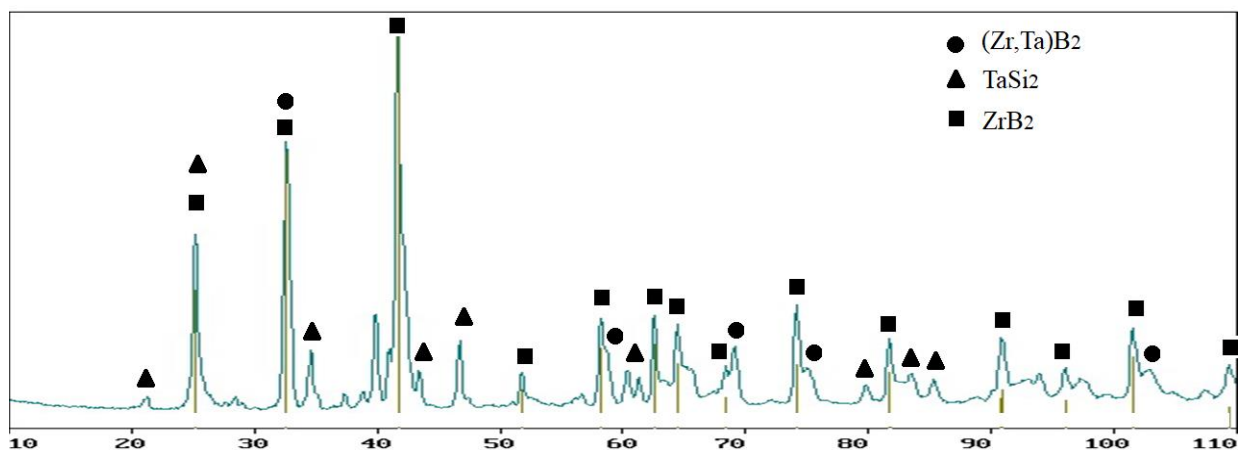


Рисунок 53 - Дифракционный спектр продуктов совместного синтеза в системе Zr-Ta-Si-B

Таблица 22 - Фазовый состав продуктов в системе Zr-Ta-Si-B.

Фаза	Стр.тип	Об.доля, %	Вес.доля, %	Периоды решеток, нм.
ZrB <sub>2</sub>	hP3/4	62,7	53,1	A= 0,3166 C= 0,3525
(Ta,Zr)B <sub>2</sub>	hP3/4	21,0	26,6	A= 0,3142 C= 0,3460
TaSi <sub>2</sub>	hP9/3	16,4	20,4	A= 0,4802 C= 0,6596

Как видно из Рисунок 53 и Таблица 22, в продуктах реакции есть две бор-содержащие фазы ZrB<sub>2</sub>, (Zr,Ta)B<sub>2</sub>, а также TaSi<sub>2</sub>. Образование двух боридных фаз свидетельствует о том, что структурообразование связано с существенными концентрационными градиентами.

Размолот СВС-продуктов смесей (TaSi-1+ZrTaB-1) и ZrTaSiB-2 в течение 4 часов получали гетерофазные порошки размером 5-20 мкм. Однако в случае получения смесей по схеме раздельного синтеза размол в ШВМ использовался не только для измельчения, но и для смешивания порошков (Zr,Ta)B<sub>2</sub> и TaSi<sub>2</sub> между собой. Гранулометрический состав порошков, полученных по схемам раздельного и совместного синтеза, был практически идентичным.

## Выводы по главе

1. Изучены макрокинетические особенности горения смесей в системе Zr-Ta-Si-B. Температура и скорость горения показывают линейную зависимость от начальной температуры  $T_0$ . Повышение  $T_0$  с 298 до 700 К увеличивает температуру горения от 2218 до 2673 К и скорость горения от 1 до 4,1 см/с. Энергия активации стационарного процесса горения составляет 248 кДж/моль.

2. Методами ОФГ и динамической рентгенографии изучена стадийность фазо- и структурообразования в волне горения смеси Zr-Ta-Si-B. В зоне прогрева происходит образование боридов тантала и циркония в результате газофазного массопереноса бора на поверхность частиц тантала и циркония. В зоне горения происходит плавление кремния и образование боридов и силицидов тантала и циркония. В зоне догорания и вторичного структурообразования протекают твердофазные реакции с образованием твердого раствора  $(\text{Zr,Ta})\text{B}_2$ .

3. Размолот СВС-продуктов получали гетерофазные порошки размером 5-20 мкм; гранулометрический состав полученных порошков практически не зависел от схемы получения (раздельный и совместный синтез)

## ГЛАВА 6. СВОЙСТВА КЕРАМИК, ПОЛУЧЕННЫХ ГОРЯЧИМ ПРЕССОВАНИЕМ СВС-ПОРОШКОВ

### 6.1. Горячее прессование керамик из порошков $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2\text{-MoB}$

Для консолидации использовали СВС-порошки, полученные по трем схемам (Глава 4). Кроме того, в качестве образцов сравнения методом силового СВС-компактирования были получены компактные керамики состава  $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2\text{-MoB}$  ( $X=34$ ).

Микроструктура ГП образцов представлена на Рисунок 54. В структуре керамики состава  $\text{MoHfSiB X0(1)}$  (Рисунок 54 а) присутствуют зерна  $\text{MoSi}_2$  размером до 15 мкм и зерна  $\text{MoB}$  размером 5–10 мкм. В керамике  $\text{MoHfSiB X34(1)}$  (Рисунок 54 б), наряду с идентичными зернами  $\text{MoSi}_2$  и  $\text{MoB}$  также присутствуют зерна  $\text{HfB}_2$  осколочной формы размером 4–10 мкм и включения силиката гафния  $\text{HfSiO}_4$  размером до 4 мкм. Керамика состава  $\text{MoHfSiB X34(2)}$  имеет иерархическую микроструктуру (Рисунок 54 в, г) – крупные зерна  $\text{MoSi}_2$  (до 20 мкм) окружены прослойками  $\text{HfB}_2$  толщиной 2–4 мкм, состоящими из отдельных зерен с вытянутой морфологией. Диаметр зерен  $\text{HfB}_2$  составляет до 0,4 мкм, длина – 1–3 мкм (Рисунок 54 г). Также в структуре присутствуют зерна  $\text{MoB}$  размером до 4 мкм.

В Таблица 23 приведен фазовый состав спеченных исследуемых образцов. Основными фазами являются низкотемпературные тетрагональные модификации  $\text{MoSi}_2$  и  $\alpha\text{-MoB}$ . Появление высокотемпературной ромбической модификации  $\beta\text{-MoB}$  в керамике  $\text{MoHfSiB X34(2)}$  связано с более высокой температурой горения ( $T_{\text{г}} = 2323 \text{ K}$ ). В образцах  $\text{MoHfSiB X34(1)}$  и  $\text{MoHfSiB X34(2)}$  присутствуют фазы  $\text{HfB}_2$  и  $\text{HfSiO}_4$ .

На Рисунок 55 приведены микроструктуры компактных образцов, полученных по технологии силового СВС-компактирования и горячего

прессования СВС-порошков. Видно, что несмотря на близкий фазовый состав микроструктура образцов отличается.

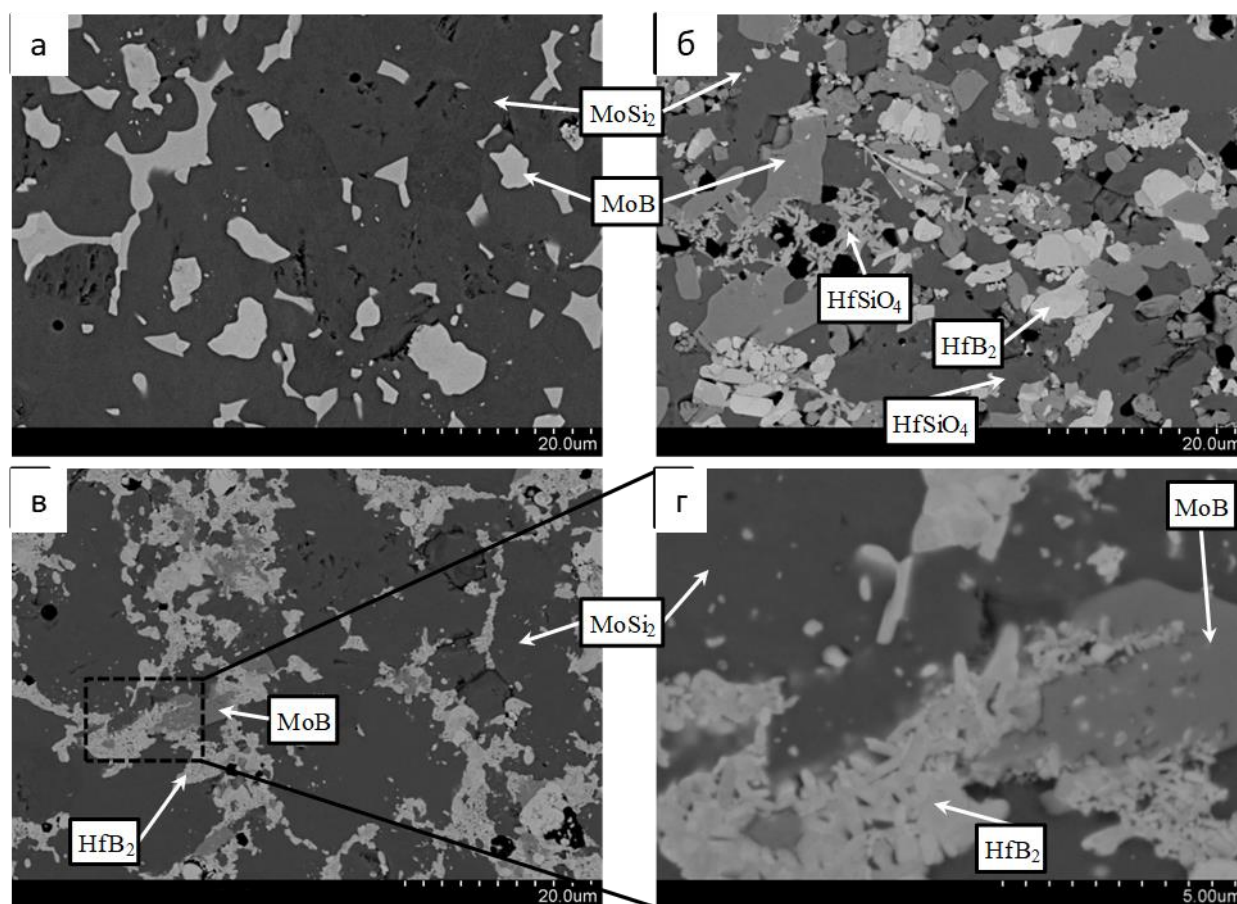


Рисунок 54 - Микроструктура образцов, полученных горячим прессованием порошков составов MoHfSiB X0(1) (а), X34(1) (б) и X34(2) (в, г)

Структура ГП образца MoHfSiB X34(2) имеет иерархический характер. В ней присутствуют зерна  $\text{MoSi}_2$  размером 6–12 мкм, окруженные прослойками  $\text{HfB}_2$  толщиной 2–4 мкм, состоящими из отдельных зерен с игольчатой морфологией. Размер этих зерен в поперечном сечении составляет 0,4–1 мкм и длина – 1–3 мкм (Рисунок 55 б). Также в микроструктуре присутствуют зерна MoB размером до 4 мкм.

На Рисунок 55 (в, г) представлена микроструктура горячепрессованного образца MoHfSiB X34(2). Высокоэнергетическая обработка уменьшила размер зерен  $\text{MoSi}_2$  в компактном продукте до 2–6 мкм, а также способствовала измельчению оксидных включений  $\text{HfSiO}_4$  до 1–4 мкм. Компактный образец

из 5 минутной МА смеси характеризуется гомогенной структурой с равномерным распределением фазовых составляющих.

Таблица 23 -- РФА компактных керамических материалов в системе Mo–Hf–Si–B

Фаза (стр. тип)	MoHfSiB X34(2) ГП (ШВМ шихта)		MoHfSiB X34(3) ГП (ПЦМ шихта)		MoHfSiB X34(3) СВС- компактирование	
	Вес., %	Периоды, нм.	Вес., %	Периоды, нм.	Вес., %	Периоды, нм.
MoSi <sub>2</sub> (tI6/2)	50	a = 0,3204 c = 0,7843	51	a = 0,3204 c = 0,7848	52	a = 0,3204 c = 0,7851
HfB <sub>2</sub> (hP3/4)	36	a = 0,3130 c = 0,3458	37	a = 0,3127 c = 0,3454	34	a = 0,3123 c = 0,3445
MoB (oC8/2)	9	a = 0,3164 b = 0,8442 c = 0,3072	–		–	
MoB (tI16/2)	–		4	a = 0,3119 c = 1,6930	11	a = 0,3119 c = 1,6929
HfSiO <sub>4</sub> (tI24/3)	5	a = 0,6571 c = 0,5966	8	a = 0,6574 c = 0,5965	–	
HfO <sub>2</sub> (mP12/3)	–		–		3	–

Структура образца, полученного СВС-компактированием, также имеет иерархический характер. Однако в отличие от образца MoHfSiB X34(1) где зерна имеют преимущественно округлую форму, то в данном образце зерна дисилицида молибдена имеют вытянутую овальную форму размером 3–8 мкм, окруженных прослойками HfB<sub>2</sub> и MoB толщиной 3–6 мкм. Игольчатая или вытянутая морфология зерен ZrB<sub>2</sub> и HfB<sub>2</sub> наблюдается при кристаллизации либо рекристаллизации боридной фазы с участием расплавов [413], в том числе на основе кремния [414].

В частности, в работе [414] описано формирование ZrB<sub>2</sub> игольчатой морфологии в присутствии расплава Mo-Si-B. В данной работе по схожему механизму образовывались вытянутые зерна HfB<sub>2</sub>, присутствующие во всех полученных образцах. Следует отметить, что в образце MoSi<sub>2</sub>-HfB<sub>2</sub>-MoB, изготовленном силовым СВС-компактированием механоактивированных реакционных смесей, вытянутую морфологию имели не только зерна



диборидной фазы, но и зерна  $\text{MoSi}_2$ . По-видимому, такая форма зерен дисилицида молибдена объясняется деформацией находящегося в вязко-пластичном состоянии  $\text{MoSi}_2$  в ходе силового СВС-компактирования. В образцах, изготовленных горячим прессованием СВС-порошков, температура консолидации была ниже температуры вязко-пластичного перехода, поэтому формирования текстуры не происходило.

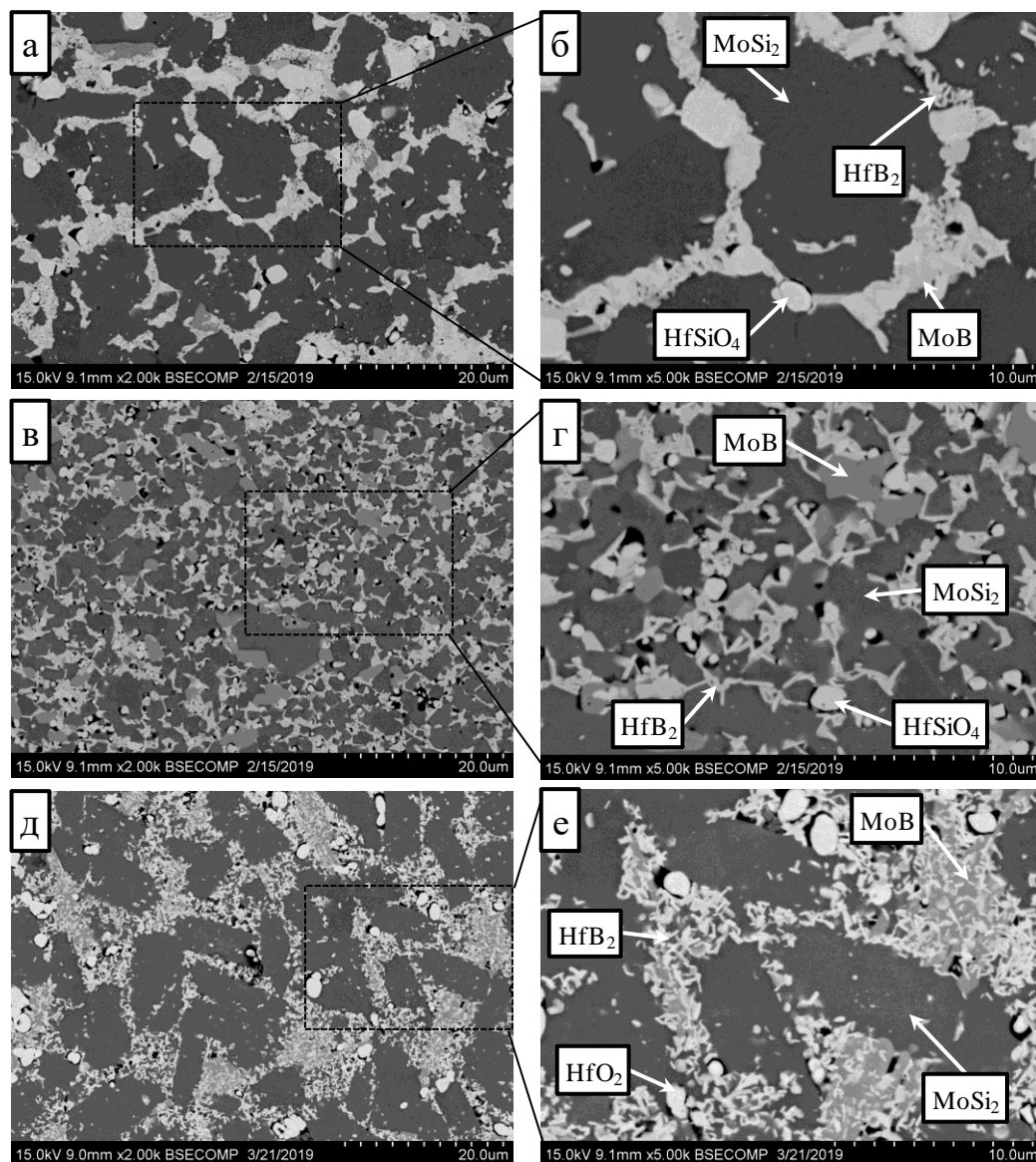


Рисунок 55 - Микроструктура керамики, полученной по технологии: (а, б) ГП СВС- порошка из смеси, приготовленной в ШВМ ( $\text{MoHfSiB X34(1)}$ ); (в, г) ГП СВС- порошка из смеси, приготовленной в ПЦМ ( $\text{MoHfSiB X34(3)}$ ); (д, е) силового СВС-компактирования смеси  $\text{MoHfSiB X34(3)}$



Ряд исследователей отмечали благотворное влияние вытянутой морфологии боридных и/или силицидных зерен на эксплуатационные свойства боридно-силицидных керамик [415]. Ху с соавторами также описывали [416] синтез био-миметического материала на основе  $\text{MoSi}_2$  с иерархической микроструктурой, содержащей вытянутые зерна  $\text{MoSi}_2$  диаметром 100 нм и обладающей повышенной стойкостью к образованию и распространению трещин в силу эффективной диссипации энергии в микроструктуре.

### **6.1.1 Механические свойства консолидированных образцов $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2\text{-MoB}$**

В Таблица 24 приведены некоторые физические свойства керамик. Образец состава  $\text{MoHfSiB}$  X34(2) с иерархической структурой имеет наибольшую твердость. При этом, несмотря на наименьшую пористость, его теплофизические характеристики оказались меньше, чем у  $\text{MoHfSiB}$  X34(1).

Изучение плотных керамик в системе  $\text{Mo-Hf-Si-B}$ , полученных по различным технологическим маршрутам, показало схожие значения остаточной пористости для образцов полученных горячим прессованием продуктов горения полученных из смесей смешанных в ШВМ (совместный синтез) и в ПЦМ, (0,8 и 0,4% соответственно). Керамики полученные из механоактивированных смесей посредством горячего прессования продуктов горения и силового СВС-компактирования характеризовались весьма схожими значениями твердости (19,5 и 18,9 ГПа, соответственно), в то время как керамика, полученная горячим прессованием продуктов горения смесей приготовленных в ШВМ имела более низкую твердость (17,6 ГПа). Наибольшей трещиностойкостью обладала керамика, полученная по схеме совместного синтеза из смесей, приготовленных в ШВМ (7,16 МПа·м<sup>1/2</sup>)

**Таблица 24 - Свойства консолидированной ГП керамики в системе Мо-  
Hf-Si-B**

Образец	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	П, % [26]	HV <sub>10</sub> , ГПа [26]	K <sub>1C</sub> , МПа·м <sup>1/2</sup>	a,* мм/с <sup>2</sup>	C <sub>p</sub> ,* Дж/г·К	$\lambda$ ,* Вт/м·К
MoHfSiB-X0	5,90	3,5	9,2	6,78	9,66	0,50	28,50
MoHfSiB-X34(1)	7,31	3,3	13,4	6,75	10,43	0,44	33,55
MoHfSiB-X34(2)	7,51	0,8	17,6	7,16	8,31	0,42	26,21
MoHfSiB-X34(3) (ПЦМ)	7,65	0,4	19,5	6,32	-	-	-
MoHfSiB-X34(3) (ПЦМ + силовое СВС-комп)	7,37	2,4	18,9	6,89	-	-	-
* - данные приведены для температуры 400 °С							

## **6.1.2 Исследование механизмов и кинетики окисления керамик MoSi<sub>2</sub>-HfB<sub>2</sub>-MoB в условиях статического окисления**

### **6.1.2.1 Окисление при 1200 °С**

Зависимость изменения массы ГП образцов состава Мо-Hf-Si-B при окислении при температуре 1200 °С представлена на Рисунок 56. Характер кривых окисления позволяет предположить, что процесс протекает по логарифмическому закону, когда в первоначальный момент времени происходит интенсивное образование оксидной пленки, а затем процесс замедляется. В первый час окисления (зона I) для всех образцов наблюдается прямо пропорциональное увеличение массы с ростом температуры. К этому времени наименьший прирост массы (0,306 мг/см<sup>2</sup>) отмечается у образца MoHfSiB X0. После 1 часа кривая окисления образца X0 выходит практически на горизонтальный участок.

Для образцов MoHfSiB X34(1) и MoHfSiB X34(2) отмечается схожий характер окисления. Разница в абсолютных значениях постепенно увеличивается за 10 часов (зона II) и дальнейшее окисление практически не оказывает влияния на ход кривых (зона III). Введение в керамику диборида

гафния приводит к увеличению прироста массы, что, по-видимому, связано с образованием более плотных по сравнению с  $\text{SiO}_2$  ( $2,36 \text{ г/см}^3$ ) оксидов гафния -  $\text{HfO}_2$  ( $9,68 \text{ г/см}^3$ ) и  $\text{HfSiO}_4$  ( $6,97 \text{ г/см}^3$ ) [21]. Следует отметить, что, несмотря на меньшую пористость и близкий фазовый состав, керамика состава  $\text{MoHfSiB-X34(2)}$  имеет больший прирост массы в течение всего эксперимента по сравнению с  $\text{MoHfSiB-X34(1)}$ . По-видимому, это вызвано более интенсивным окислением зерен  $\text{MoB}$  и  $\text{HfB}_2$  в образце  $\text{MoHfSiB-X34(2)}$  в силу их меньшего размера.

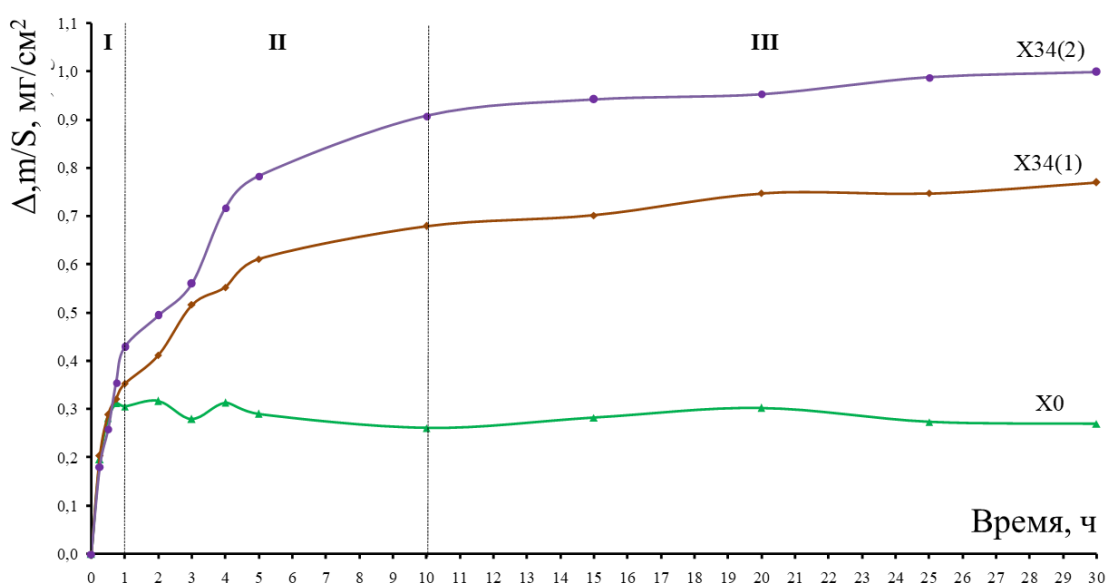


Рисунок 56 - Зависимости изменения массы образцов  $\text{MoHfSiB}$  от продолжительности окисления при температуре  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$

На Рисунок 57 приведены микроструктуры изломов у поверхности образцов, окисленных при  $T = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 0,5 и 30 часов. На поверхности всех образцов образуется сплошная боросиликатная пленка. Толщина оксидного слоя для образцов, окисленных в течение 0,5 ч, составляет ~2–4 мкм, после 30 ч толщина слоя увеличивается до 5–15 мкм. В некоторых местах в структуре окисных пленок присутствуют включения  $\text{MoO}_2$ , что соответствует результатам работ [417,418].

Для образца состава MoHfSiB-X0 на границе раздела между окисленным слоем и керамикой можно идентифицировать прослойку фазы  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  толщиной до 1 мкм (Рисунок 57 а, б), что связано с обеднением приповерхностных слоев кремнием вследствие формирования  $\text{SiO}_2$ . При этом образование силицида молибдена  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  является наиболее термодинамически выгодным по сравнению с реакциями образования оксидов молибдена  $\text{MoO}_3$  и  $\text{MoO}_2$ , а также чистого Mo.

При исследовании окисленных образцов с добавкой диборида гафния было установлено, что после 30 часов на их поверхности образовались двухслойные самоорганизующиеся оксидные слои (Рисунок 57 д, и). На поверхности образца состава MoHfSiB-X34(1) образовались оксидные слои на основе  $\text{SiO}_2$ , отличающиеся между собой содержанием гафния. Данные слои хорошо различимы на СЭМ изображениях, благодаря композиционному контрасту. Толщина внешнего светлого слоя, обогащенного гафнием, составила 9–12 мкм, толщина внутреннего темного слоя – 3–5 мкм (Рисунок 57 д, е). В случае образца MoHfSiB-X34(2) происходит формирование слоистой структуры окисленной области, при этом сплошной слой  $\text{SiO}_2$  толщиной ~10 мкм расположен на поверхности, а подслоем толщиной ~5 мкм состоит из зерен размером 1–3 мкм состава  $\text{HfSiO}_4$  (Рисунок 57 д, ж).

Отличительной особенностью поведения керамики MoHfSiB-X34(2) является повышенное содержание оксидной фазы  $\text{HfSiO}_4$ , что связано с более интенсивным окислением разветвленных границ мелких зерен  $\text{HfB}_2$  до  $\text{HfO}_2$  по механизму поверхностной диффузии.  $\text{B}_2\text{O}_3$  взаимодействует с  $\text{SiO}_2$  с образованием (в интервале 417–456 °C) эвтектического расплава  $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$  боросиликатного стекла с высокой температурой кипения, что блокирует диффузионное проникновение кислорода к неокисленным областям материала. Далее в результате взаимодиффузии  $\text{SiO}_2$  и  $\text{HfO}_2$  происходит формирование фазы  $\text{HfSiO}_4$ . За счет большого краевого угла смачивания расплав  $\text{B}_2\text{O}_3$  стягивает под действием сил поверхностного натяжения зерна

HfSiO<sub>4</sub>, уплотняя структуру оксидной пленки [419]. Однако при температуре больше 1100 °С расплав В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> начинает испаряться [420].

На Рисунок 57 (з) можно видеть, что на поверхности образца МоHfSiB-X34(2) после 0,5 ч окисления присутствуют зерна HfO<sub>2</sub> или HfSiO<sub>4</sub> размером 0,5–2 мкм, расположенные в матрице SiO<sub>2</sub>–В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>. С увеличением продолжительности окисления происходит рост оксидной пленки SiO<sub>2</sub>, что затрудняет проникновение кислорода вглубь материала. Это приводит к выходу кривых на Рисунок 56 на плато.

Можно видеть, что структура поверхности окисленного в течение 0,5 ч слоя для образца МоHfSiB-X34(1) отличается от МоHfSiB-X34(2). Количество фазы HfO<sub>2</sub> в разы меньше, при этом матрица представлена зернами SiO<sub>2</sub>, окруженными прослойкой В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>. Можно предположить, что к данному моменту времени еще не произошло полного растворения SiO<sub>2</sub> в В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> с образованием жидкого раствора SiO<sub>2</sub>–В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>. Полученный результат подтверждает то, что окисление крупных зерен HfB<sub>2</sub> происходит медленнее.

На Рисунок 58 приведены результаты исследований тонкой структуры окисленной керамики состава МоHfSiB-X34(1) методом ПЭМ. Выявлено, что на поверхности образца формируются оксидные слои на основе SiO<sub>2</sub>, причем верхний слой является аморфным, а слой, прилегающий к неокисленному материалу – кристаллическим (Рисунок 58 а, б).

Элементный анализ показал, что помимо Si и О в составе верхнего оксидного слоя присутствует Hf в количестве 2,4±0,7 ат.%. Можно предположить, что наличие растворенного гафния приводит к аморфизации SiO<sub>2</sub>. Поскольку Hf и Si являются изовалентными, это позволяет гафнию внедряться в решетку SiO<sub>2</sub> с образованием твердого раствора состава Si<sub>х</sub>–<sub>1</sub>Hf<sub>х</sub>О<sub>2</sub>. За счет большего атомного радиуса Hf (0,167 нм) по сравнению с Si (0,132 нм) увеличивается длина связи Si–О–Si.

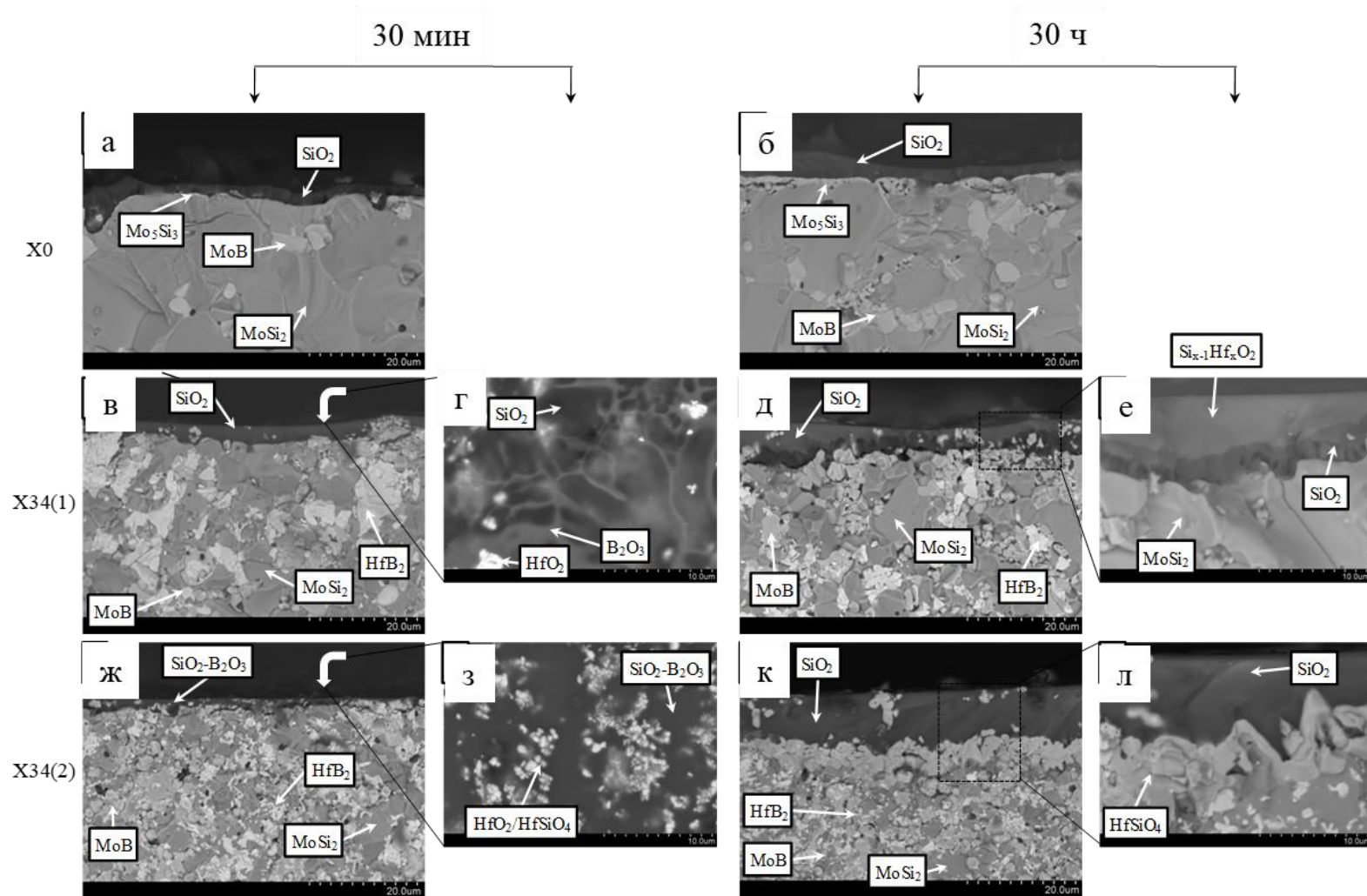


Рисунок 57 - Микроструктуры изломов образцов MoHfSiB-X0 (а, б), MoHfSiB-X34(1) (в–е) и MoHfSiB-X34(2) (ж–л) в области поверхностного слоя, окисленных при температуре 1200 °С в течение 0,5 ч (а, в, г, ж, з) и 30 ч (б, д, е, к, л)

Схожая закономерность была отмечена в работах [421,422], где в системе  $Zr-TiO_2$  допирование цирконием приводило к образованию аморфного твердого раствора состава  $Ti_{x-1}Zr_xO_2$  и замедлению перехода  $TiO_2$  из аморфного состояния в кристаллическое (анатаз и рутил) при нагреве.

Наличие Hf в верхнем оксидном слое керамики MoHfSiB-X34(1) (Рисунок 57 д, е), по-видимому, связано с размером зерен  $HfB_2$  в исходных образцах, которые ввиду большего размера окисляются медленнее, чем в MoHfSiB-X34(2).

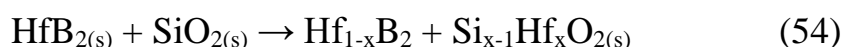
Поскольку Hf обладает более высоким сродством к кислороду, чем кремний, то происходит образование самоорганизующейся двухслойной структуры оксидной зоны, состоящей из сплошной силикатной пленки  $SiO_2$ , наружная часть которой насыщена гафнием. На Рисунок 58 (в) приведено зерно  $MoSi_2$ , внутри которого можно отметить высокую плотность дислокаций, возможной причиной которых являются термические напряжения, возникающие в результате перепада температур, а также из-за разницы коэффициентов термического расширения  $MoSi_2$  и  $SiO_2$ .

Представленная на Рисунок 58 (г) область межфазной границы между  $MoSi_2$  и  $SiO_2$ , снятая с применением ПЭМ высокого разрешения, демонстрирует формирование некогерентной границы между структурными составляющими. Дифракционная картина в направлении зональной оси  $[0\bar{1}0]$ , снятая с зерна  $MoSi_2$  (Рисунок 58 г) подтверждает результаты РФА и показывает, что данная фаза обладает тетрагональной симметрией с ОЦК решеткой.

Высокая стойкость к окислению дисилицида молибдена обусловлена формированием барьерного слоя из диоксида кремния  $SiO_2$ , препятствующего проникновению кислорода к поверхности керамики. Оксид бора  $B_2O_{3(ж)}$ , имеющий низкую температуру плавления ( $450\text{ }^{\circ}C$ ) и препятствующий

диффузии кислорода за счет образования на поверхности керамики вязкого расплава, будет образовываться за счет окисления боридов MoB и HfB<sub>2</sub>. Кроме того, при высокой температуре возможно формирование пленки силиката гафния HfSiO<sub>4</sub>) [420, 423]. Соединение HfSiO<sub>4</sub> аналогично соединению ZrSiO<sub>4</sub> обеспечивает эффект самозалечивания пор и микротрещин в боросиликатной окалине SiO<sub>2</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и препятствует диффузии кислорода в глубь материала [424]. Кроме того, силикат гафния увеличивает температуру кристаллизации аморфных пленок, тем самым повышая термическую стабильность кремнийсодержащих материалов при высоких температурах [425]. Температура плавления данного соединения составляет 1750 °С.

Можно предположить, что в исследуемой тройной системе MoSi<sub>2</sub>–HfB<sub>2</sub>–MoB окисление начинается с боридных фаз. Образующийся B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> активно испаряется, способствуя взаимодействию боридов с кислородом. Этот процесс будет замедляться после окисления MoSi<sub>2</sub>, благодаря образованию боросиликатного стекла. В связи с тем, что соединение HfB<sub>2</sub> обладает небольшой областью гомогенности (65,5÷67,7 ат. % В [426]), то после окисления MoSi<sub>2</sub> с образованием SiO<sub>2</sub> возможна следующая реакция (54):



Результаты РФА, снятые с поверхности образцов, окисленных в течение 30 часов при температуре 1200 °С, представлены на Рисунок 59. Помимо исходных фаз MoSi<sub>2</sub>, MoB HfB<sub>2</sub>, HfSiO<sub>4</sub>, присутствовавших в составе окисленных образцов, идентифицированы фазы оксидов α-SiO<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub> и HfO<sub>2</sub>. Фаза α-SiO<sub>2</sub> является высокотемпературной полиморфной модификацией кварца (кristобалит), устойчивой к высоким температурам и низкому давлению [427]. Соединение HfO<sub>2</sub> имеет низкотемпературную моноклинную модификацию стабильную до температуры 1650 °С [428]. В образце состава Х0 была идентифицирована фаза Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>.





В процессе окисления количество фазы силиката гафния  $\text{HfSiO}_4$  заметно возрастает с 5–10 % (в исходной керамике) до 15–30 %. Стоит также отметить, что в процессе окислительного отжига в образце  $\text{MoHfSiB}$  X34(2) происходит переход высокотемпературной ромбической модификации соединения  $\beta\text{-MoB}$  в низкотемпературную тетрагональную модификацию  $\alpha\text{-MoB}$ .

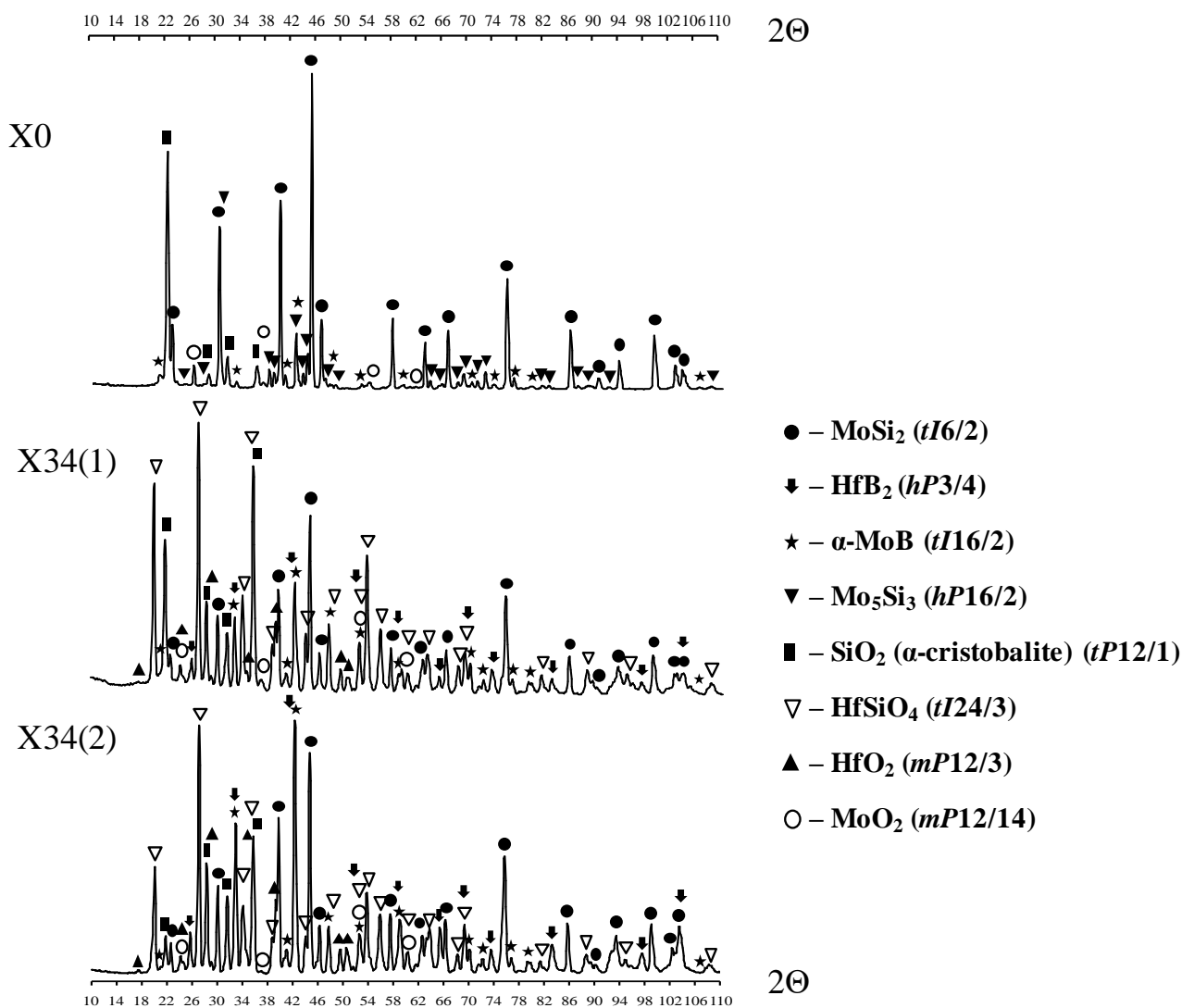


Рисунок 59 - Дифрактограммы окисленных образцов  $\text{MoHfSiB}$ -X0(1), X34(1) и X34(2) в течение 30 часов при температуре 1200 °C

### 6.1.2.2 Окисление при 1650 °C

На Рисунок 60 приведены микроструктуры изломов у поверхности образцов, окисленных при  $T = 1650\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 0,5 часов. Толщина оксидного слоя  $\text{SiO}_2$  для образца X0 составляет 4–5 мкм (Рисунок 60 а). Видно, что в некоторых местах под оксидным слоем по границам зерен  $\text{MoSi}_2$  и микротрещинам образовались зерна  $\text{SiO}_2$  размером 1–2 мкм.

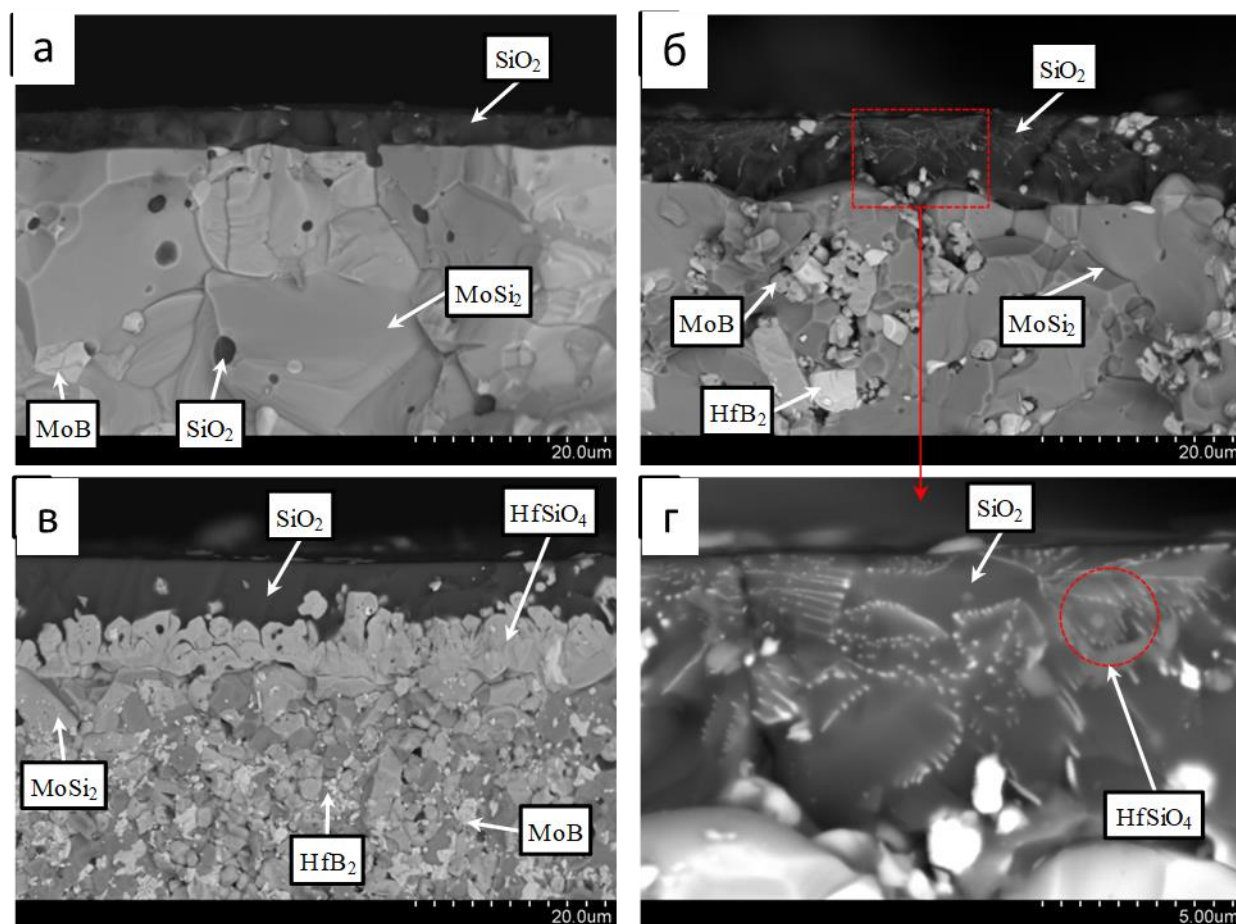


Рисунок 60 - Микроструктуры изломов образцов MoHfSiB-X0 (а), MoHfSiB-X34(1) (б, г) и MoHfSiB-X34(2) (в) в области поверхностного слоя, окисленных при температуре 1650 °C в течение 30 мин

На поверхности керамики состава MoHfSiB-X34(2) при 1650 °С, как и при 1200 °С, формируются самоорганизующиеся оксидные слои: верхний сплошной слой SiO<sub>2</sub> толщиной ~5–6 мкм и оксидный слой толщиной ~6–8 мкм, состоящий из зерен HfSiO<sub>4</sub> размером 2–4 мкм (Рисунок 60 в).

На поверхности образца состава MoHfSiB-X34(1) образовалось однослойное оксидное покрытие на основе SiO<sub>2</sub> толщиной 8–10 мкм (Рисунок 60 б). В структуре покрытия можно наблюдать мелкие выделения на основе системы Hf–Si–O (Рисунок 60 г).

Для определения кристаллической структуры выделений оксидный слой образца MoHfSiB-X34(1) был исследован методом просвечивающей электронной микроскопии (Рисунок 61). Видно, что темно-серые выделения представляют собой равномерно распределенные в матрице SiO<sub>2</sub> зерна вытянутой формы толщиной 100–200 нм, длиной 300–400 нм (Рисунок 61 б). В результате анализа электронной дифракции (Рисунок 61 в) и ЭДС (Рисунок 61 г) установлено, что выделившиеся зерна представляют собой фазу HfSiO<sub>4</sub> с тетрагональной сингонией и ОЦК решеткой. При этом рассчитанные периоды решетки ( $a = 6,957 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,094 \text{ \AA}$ ) оказались несколько больше табличных значений ( $a = 6,580 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,980 \text{ \AA}$ , ICDD card № 77-1759). Данный результат может быть следствием растворения трудно идентифицированных элементов (например, бора), погрешности измерения межплоскостных расстояний, областью гомогенности или дефектностью кристаллической решетки соединения HfSiO<sub>4</sub>.

По результатам ПЭМ ВР (Рисунок 61 д) установлено, что субмикронные выделения не имеют субзерен, отсутствуют точечные и линейные дефекты решетки.

Несмотря на то, что суммарное время эксперимента при 1650 °С в 6 раз меньше, чем при 1250 °С, общий привес образцов оказался на 20–30 % больше.

Как и при 1200 °С, привес для образца MoHfSiB-X34(2) после окисления при 1650 °С оказался максимальным (1,44 мг/см<sup>2</sup>) по сравнению с остальными образцами.

Результаты РФА, снятые с поверхности образцов, окисленных в течение 30 минут при температуре 1650 °С, представлены в Таблица 25. В образце MoHfSiB-X0 отсутствует силицид Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, который формировался при температуре 1200 °С.

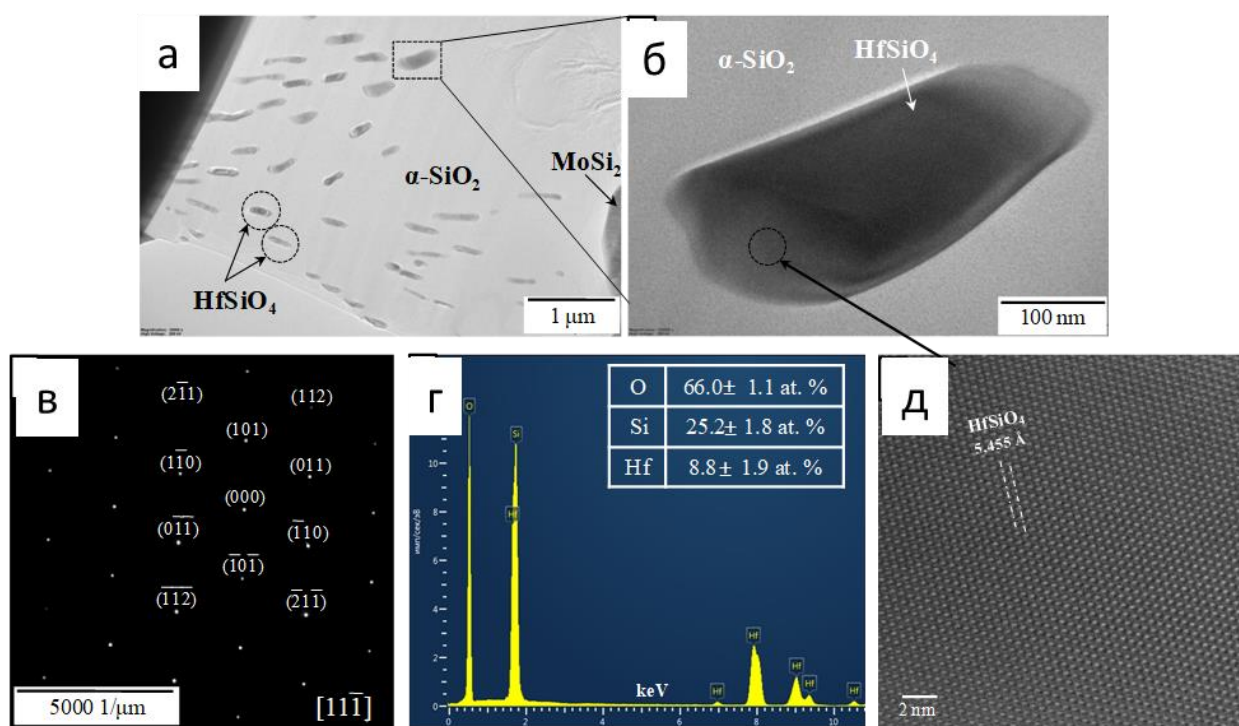
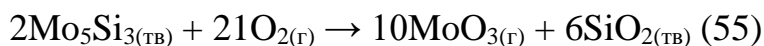


Рисунок 61 - ПЭМ поверхности окисленного образца X34(1) (а), содержащего выделения  $\text{HfSiO}_4$  (б); дифракция электронов (в), ЭДС анализ (г), ПЭМ ВР изображение соответствующего участка (д)

Можно предположить, что после формирования сплошной окисной пленки  $\text{SiO}_2$  на всей поверхности образца диффузия кислорода уменьшается,

силицид молибдена  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  перестает быть продуктом окисления  $\text{MoSi}_2$  и при высоких температурах окисляется до  $\text{SiO}_2$  по реакции (55):



$$\Delta G_{1650\text{ }^\circ\text{C}} = -5166 \text{ кДж/моль}$$

В процессе окислительного отжига образца  $\text{MoHfSiB-X34(2)}$  происходит переход высокотемпературной ромбической модификации  $\beta\text{-MoB}$  в низкотемпературную тетрагональную модификацию  $\alpha\text{-MoB}$ . В образцах X0 и  $\text{MoHfSiB-X34(1)}$  на поверхности керамики идентифицирована фаза  $\alpha\text{-SiO}_2$  с тетрагональной сингонией. При этом на поверхности образца состава X34(2) образовался окисный слой  $\beta\text{-SiO}_2$ , являющийся также высокотемпературной модификацией кварца, но уже с кубической решеткой.

Кубическая ГЦК форма  $\text{SiO}_2$  образуется при температуре от  $1470\text{ }^\circ\text{C}$  и стабильна до точки плавления при  $1728\text{ }^\circ\text{C}$ . При уменьшении температуры до  $\sim 270\text{ }^\circ\text{C}$  происходит обратный переход из  $\beta$  в  $\alpha$  кристобалит, что может приводить к уменьшению объема на 5 % и, как следствие, к образованию трещин в оксидном слое. По-видимому, образующиеся оксиды  $\text{HfO}_2$  и  $\text{HfSiO}_4$  способствуют стабилизации кубической модификации  $\text{SiO}_2$ .

Таблица 25 - Фазовый состав поверхности образцов после окисления при  $1650\text{ }^\circ\text{C}$ , 30 мин

Образец	Идентифицированные фазы (стр. тип)	Привес, мг/см <sup>2</sup>
X0	$\alpha\text{-SiO}_2$ (tP12/1), $\text{MoSi}_2$ (tI6/2), $\alpha\text{-MoB}$ (tI16/2)	0,329
X34(1)	$\alpha\text{-SiO}_2$ (tP12/1), $\text{MoSi}_2$ (tI6/2), $\alpha\text{-MoB}$ (tI16/2), $\text{HfB}_2$ (hP3/4), $\text{HfSiO}_4$ (tI24/3), $\text{HfO}_2$ (mP12/3)	1,226
X34(2)	$\beta\text{-SiO}_2$ (cF24/3), $\text{MoSi}_2$ (tI6/2), $\alpha\text{-MoB}$ (tI16/2), $\text{HfB}_2$ (hP3/4), $\text{HfSiO}_4$ (tI24/3), $\text{HfO}_2$ (mP12/3)	1,440

Известно, что некоторые оксиды ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) могут стабилизировать переход из  $\beta$  в  $\alpha$  кристобалит [429-431]. На Рисунок 62

приведены дифрактограммы окисленных образцов в интервале углов ( $19 \div 23^\circ$ ) с наиболее интенсивным отражением для фазы  $\text{SiO}_2$ . Видно, что для состава X34(2) дифракционный пик диоксида кремния смещен сторону меньших углов. Для Hf-содержащих образцов на дифрактограммах присутствует пик (101), соответствующий фазе силиката гафния  $\text{HfSiO}_4$ , который является вторым по интенсивности после отражения от плоскостей (200).

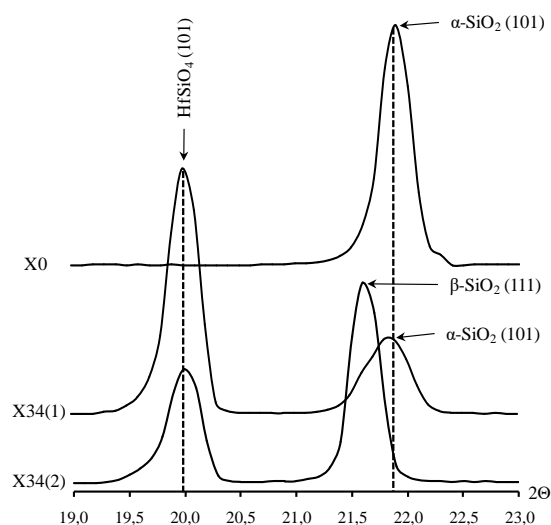


Рисунок 62 - Дифрактограммы окисленных образцов в течение 30 минут при температуре  $1650^\circ\text{C}$  в области малых углов

### 6.1.3 Исследование механизмов и кинетики окисления керамик $\text{MoSi}_2$ - $\text{HfB}_2$ - $\text{MoB}$ в условиях ГДИ при воздействии высокоэнтальпийного газового потока

Образцы для испытаний (Рисунок 63) представляли из себя цилиндры диаметром 20 мм и высотой 12 мм, закрепленные в державке из углерод-углеродного композиционного материала.

На Рисунок 64 представлены термограммы образцов в процессе испытаний и температуры фронтального торца образцов во время испытаний. Продолжительность воздействия газового потока составила 180 с. В ходе испытаний составов MoHfSiB-X0 и MoHfSiB-X34(1) наблюдалось растрескивание и оплавление поверхности, а также сильный унос материала.

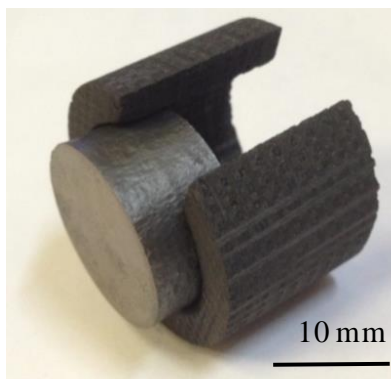


Рисунок 63 - Образец в державке для газодинамических испытаний (ГДИ)

Подъем температуры для данных образцов примерно сопоставим между собой. В течение ~95 с происходит повышение температуры до 1670–1710 °С. Далее в течение 5–7 с происходит резкий скачок температура до 1780–1800 °С и далее до ~150 с температура практически не изменяется. Промежуточный подъем температуры, по-видимому, связан с постепенным нарастанием оксидного слоя, его расплавлением и выносом потоком газа. В результате поверхность материала становится незащищенной, что приводит к резкому увеличению каталитической активности керамики и повышению температуры поверхности. Рост температуры после 150 с, по-видимому, связан с началом плавления  $\text{MoSi}_2$  ( $T_{\text{пл}}^{\text{MoSi}_2} = 2030 \text{ } ^\circ\text{C}$ ), что приводит к термо-эрозионному уносу материала и его разрушению. В связи с этим на 160 секунде эксперимент прекращался.



Наилучшую стойкость к воздействию высокотемпературного газового потока продемонстрировал образец MoHfSiB-X34(2).

В ходе испытаний происходил постепенный разогрев до температуры примерно 2000 °С. Унос и оплавление материала были минимальны. Образец нагревался до максимальной температуры в течение 75 с. В период 75–180 с образец подвергался максимальной нагрузке со стороны газового потока.

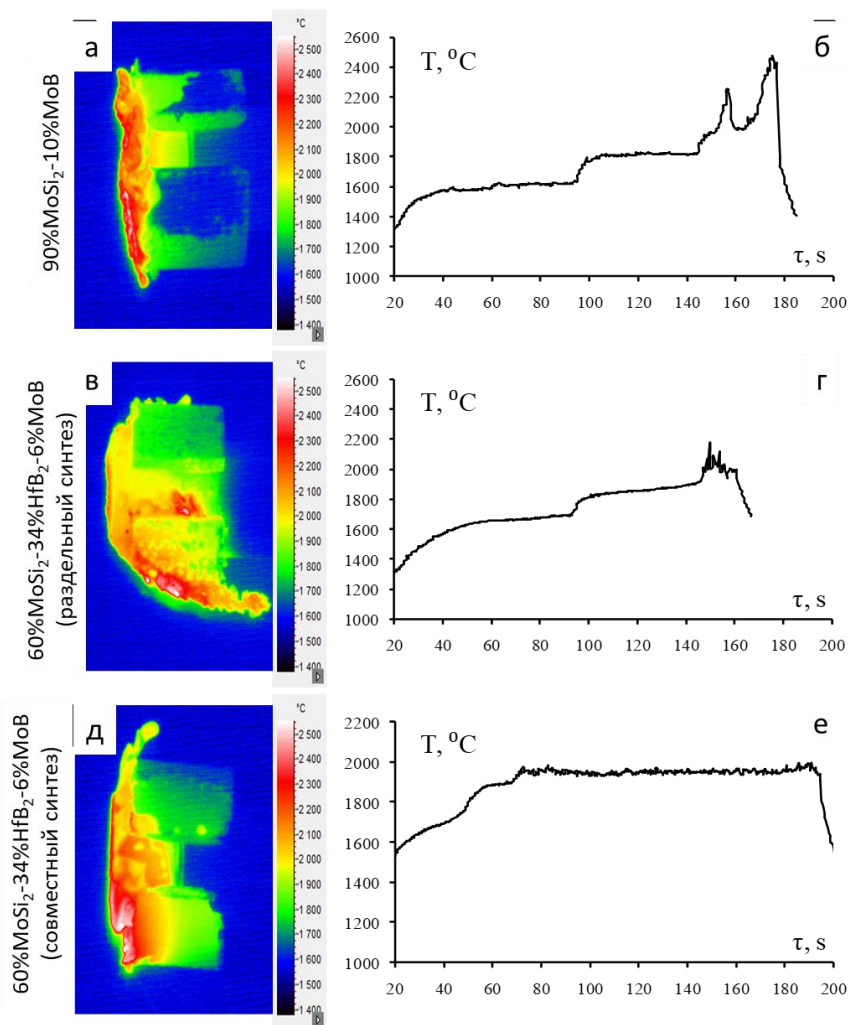


Рисунок 64 - Визуализация температурного фронта во время ГДИ образцов: 90%MoSi<sub>2</sub>-10%MoB (а); 60%MoSi<sub>2</sub>-34%HfB<sub>2</sub>-6%MoB (раздельный синтез, одноуровневая структура) (в); 60%MoSi<sub>2</sub>-34%HfB<sub>2</sub>-6%MoB (совместный синтез, иерархическая структура) (д) и термограммы фронтального торца (б,г,е)

Можно сделать вывод, что за это время сформировавшиеся оксидные пленки достаточно эффективно защищают поверхность образца в условиях воздействия высокотемпературной агрессивной газо-абразивной среды.

Данные РФА образцов MoHfSiB-X34(1) и MoHfSiB-X34(2) после испытаний представлены на Рисунок 65. Видно, что в продуктах окисления MoHfSiB-X34(1) присутствуют фазы MoSi<sub>2</sub>, MoB, HfB<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, входящие в состав исходной керамики. Это подтверждает предположение о том, что образующиеся оксидные слои уносятся потоком газа. В тоже время помимо исходных фаз в продуктах окисления MoHfSiB-X34(2) дополнительно присутствуют оксиды SiO<sub>2</sub> и HfSiO<sub>4</sub>, предотвращающие материал от плавления и эрозии.

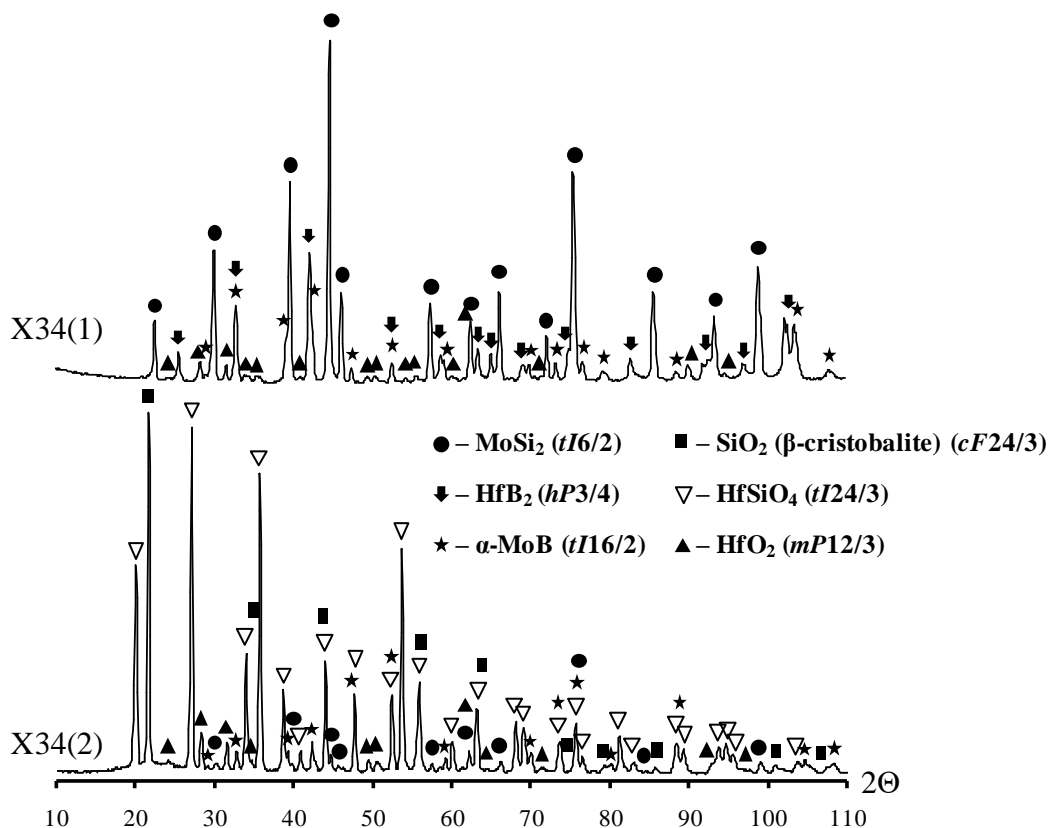


Рисунок 65 - Дифрактограммы поверхности керамики после газодинамических испытаний

На Рисунок 66 представлена микроструктура поперечного шлифа образца MoHfSiB-X34(2) после газодинамических испытаний. На поверхности формируются плотные слои  $\text{SiO}_2\text{--HfSiO}_4$ , служащие надежным диффузионным барьером для кислорода и абразивных частиц и эффективно защищающие материал на протяжении 180 секунд.

Самоорганизующийся оксидный слой состоит из  $\text{SiO}_2$  толщиной 20–25 мкм и располагающегося под ним  $\text{HfSiO}_4$  толщиной 15–20 мкм. При этом оксидный слой представляет собой сплошную матрицу  $\text{SiO}_2$ , модифицированную сферическими выделениями фазы  $\text{HfSiO}_4$  размером 30–100 нм. Ниже слоя силиката гафния в структуре матрицы  $\text{MoSi}_2$  можно наблюдать мелкие зерна размером до 1 мкм, соответствующие фазе MoB.

Таким образом, при высокотемпературном окислении керамики  $\text{MoSi}_2\text{--HfB}_2\text{--MoB}$  происходит образование пересыщенных твердых растворов и самоорганизующихся оксидных слоев с субмикронными и наноразмерными выделениями.

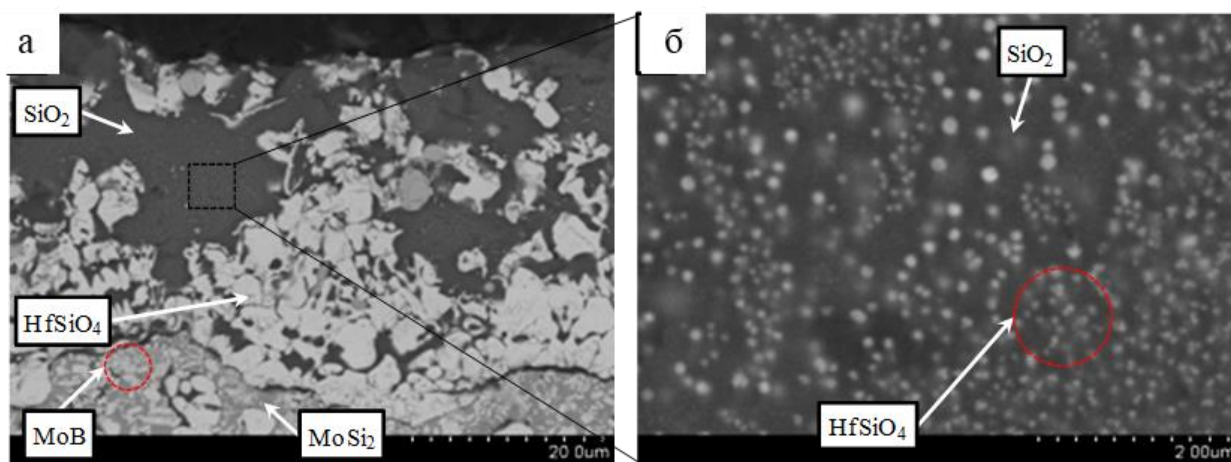


Рисунок 66 - Микроструктура продуктов окисления керамики MoHfSiB-X34(2) после газодинамических испытаний (поперечный шлиф)

## 6.2 Горячее прессование керамик $\text{ZrB}_2\text{-TaB}_2\text{-TaSi}_2$

Для получения объемных образцов  $\text{ZrB}_2\text{-TaB}_2\text{-TaSi}_2$  использовали смеси, приготовленные размолотом предварительно синтезированных  $\text{ZrB}_2\text{-20\%TaB}_2$  ( $\text{ZrTaB-1}$ ) и  $\text{TaSi}_2$  ( $\text{TaSi-1}$ ) (схема раздельного синтеза) и приготовленные размолотом продуктов, полученных СВС смеси  $\text{ZrTaSiB-2}$  (схема совместного синтеза). Смеси подвергали горячему прессованию при  $1600^\circ\text{C}$ . Микроструктуры ГП образцов представлены на Рисунок 67.

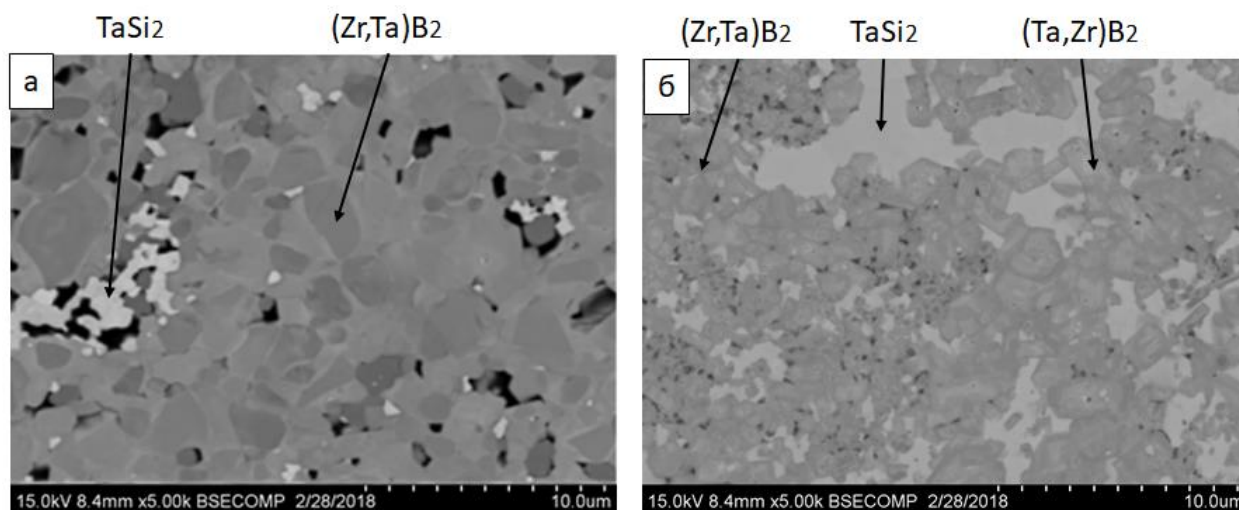


Рисунок 67 - Микроструктуры композитов  $\text{Zr-Ta-Si-B}$ , полученных спеканием порошков, приготовленных по схеме раздельного синтеза (а) и по схеме совместного синтеза (б)

Как видно на Рисунок 67 (б), образец, полученный спеканием продуктов СВС четырехкомпонентной смеси  $\text{Zr-Ta-Si-B}$ , обладает несколько меньшим размером зерен (1-3 мкм) по сравнению с образцом, полученным спеканием смеси предварительно синтезированных порошков (3-5 мкм). Однако при этом боридная матрица имеет заметные градиенты по составу в пределах отдельных зерен: в центре зерен содержание тантала максимально и снижается по мере

приближения к границам зерен, а содержание циркония, наоборот, повышается от центра к границам зерен. Отдельные зерна, таким образом, представляют собой градиентные микроструктур структуры. Пористость образцов после горячего прессования в обоих случаях составляет порядка 5%, однако в случае образца, полученного по схеме совместного синтеза, поры имеют меньший размер (до 0,2 мкм) и более равномерно распределены в материале.

### **6.2.1 Механические свойства керамики $\text{ZrB}_2\text{-TaB}_2\text{-TaSi}_2$**

Для исследования зависимости механических свойств отдельных фаз в материалах в зависимости от использованной схемы синтеза применялось измерительное индентирование материалов, результаты которого представлены на Рисунок 68 и в Таблица 26.

Как видно из Таблица 26, объемные механические свойства образцов, полученных по схеме совместного синтеза, были заметно выше по сравнению с механическими свойствами образцов, полученных по схеме раздельного синтеза. Твердость  $\text{HV}_{10}$  возросла с 13,9 до 19,2 ГПа, а трещиностойкость – с 2,4 до 3,5  $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ . Это может быть объяснено тем, что при введении  $\text{TaB}_2$  выше предела растворимости (около 20 %, он может выполнять роль «пластичной» фазы и повышать трещиностойкость.

Таким образом, *in situ* синтез боридно-силицидных композиций в системе  $\text{Zr-Ta-Si-B}$  позволяет не только снизить количество технологических операций при получении материала, но и получать материалы градиентной зеренной структурой, обладающие существенно более высокими механическими свойствами ( $\text{HV}_{10}$  19,2 ГПа,  $K_{Ic}$  3,5  $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ ) по сравнению с

материалами аналогичного состава, полученными спеканием смеси порошков отдельных фаз ( $HV_{10}$  13,9 ГПа,  $K_{Ic}$  2,4 МПа·м<sup>1/2</sup>).

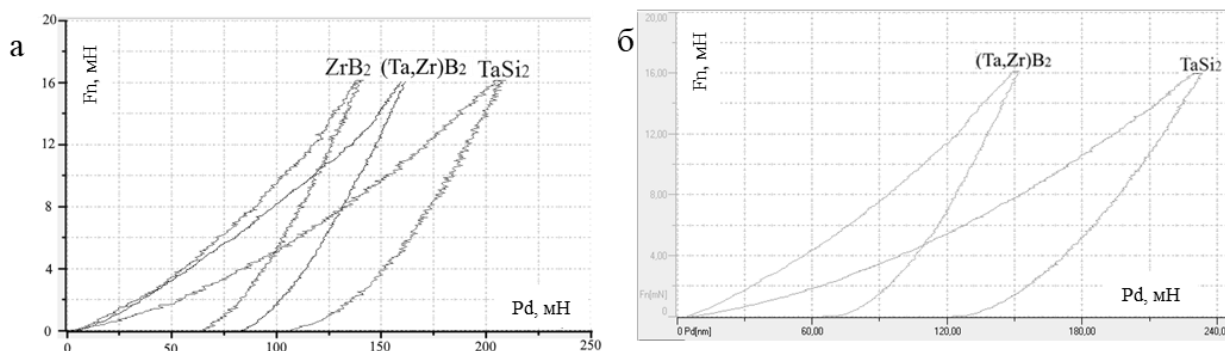


Рисунок 68 - Кривые индентирования для композитов Zr-Ta-Si-B, полученных спеканием продуктов СВС четырехкомпонентной смеси (а) и спеканием смеси порошков  $(Zr,Ta)B_2$  и  $TaSi_2$  (б)

Таблица 26 - Механические свойства образца, полученного спеканием смеси порошков  $(Zr,Ta)B_2$  и  $TaSi_2$  (по схеме раздельного синтеза) и композиционного порошка Ta-Zr-Si-B

Локальные свойства				Интегральные свойства	
Фаза	H, ГПа	E, ГПа	Упругое восстановление, %	$HV_{10}$ , ГПа	$K_{Ic}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>
$(Ta,Zr)B_2$	27,4	503	50,6	13,9	2,4
$TaSi_2$	13,1	220	40,0		
$ZrB_2$	35	568	46,8		
$(Ta,Zr)B_2$	27,5	419	47,3	19,2	3,5
$TaSi_2$	16,5	272	53,4		

### 6.2.2 Исследование жаростойкости керамик $ZrB_2$ - $TaB_2$ - $TaSi_2$ в условиях ГДИ при воздействии высокоэнтальпийного газового потока

Для испытания использовали образцы в виде цилиндров диаметром 20 мм и высотой 12 мм, закрепленные в державке из углерод-углеродного

композиционного материала (аналогично образцам  $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2\text{-MoB}$ , Рисунок 63).

На Рисунок 69 представлены визуализации температурного профиля образцов  $80\%\text{ZrB}_2\text{-}20\%\text{TaB}_2$  (Рисунок 69 а) и  $52\%\text{ZrB}_2\text{-}13\%\text{TaB}_2\text{-}35\%\text{TaSi}_2$  (Рисунок 69 б) в процессе испытаний и термограммы фронтального торца образцов (Рисунок 69 в, г). Продолжительность воздействия газового потока составила 200 с. В ходе испытаний состава  $52\%\text{ZrB}_2\text{-}13\%\text{TaB}_2\text{-}35\%\text{TaSi}_2$  наблюдалось растрескивание и оплавление поверхности, а также сильный унос материала, в связи с чем эксперимент прекратили на 180 с.

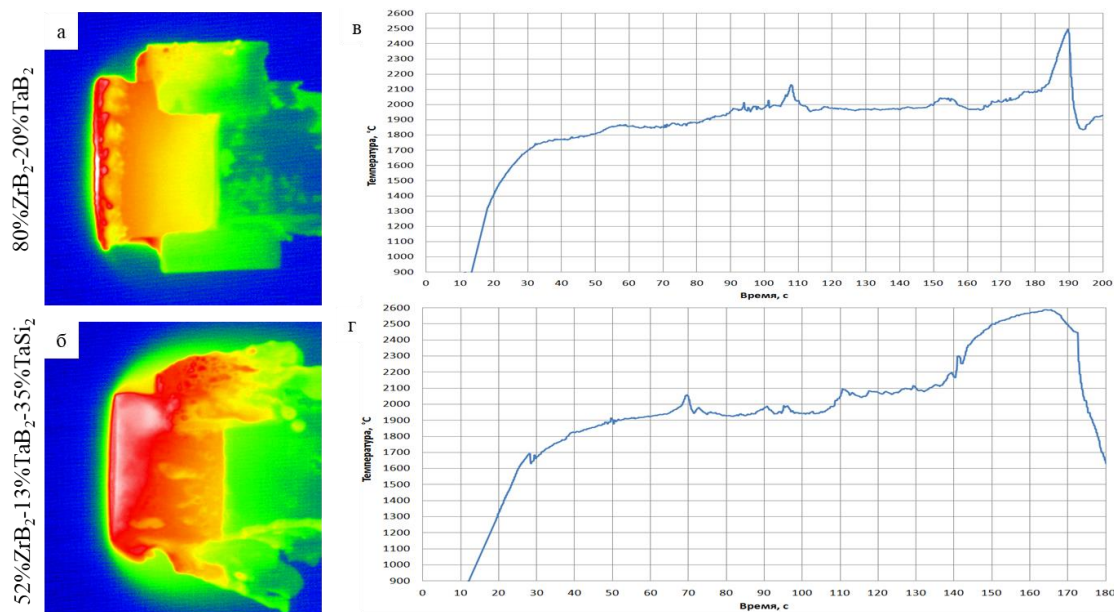


Рисунок 69 - Визуализация температурного фронта во время ГДИ образцов:  $80\%\text{ZrB}_2\text{-}20\%\text{TaB}_2$  (а) и  $52\%\text{ZrB}_2\text{-}13\%\text{TaB}_2\text{-}35\%\text{TaSi}_2$  (б) и термограммы фронтального торца образцов (в, г)

Подъем температуры для данных образцов примерно сопоставим между собой. В течение  $\sim 50$  с происходит повышение температуры до  $1900^\circ\text{C}$ . Далее в течение 60 с происходит колебание температур в диапазоне  $1850\text{--}2100^\circ\text{C}$ .

Промежуточный подъем температуры, по-видимому, связан с постепенным нарастанием оксидного слоя, его расплавлением и выносом потоком газа. У обоих образцов в конце испытаний происходил резкий скачок температуры поверхности до 2500-2600 °С вследствие резкого увеличения каталитической активности керамики. Стоит отметить, что для керамики, содержащей  $TaSi_2$ , скачок температуры был более выраженным (до 2600 °С) и продолжительным (интервал 140-170 с), что, по-видимому, связано с плавлением  $TaSi_2$ , термо-эрозионным уносом и разрушением материала. В связи с этим на 180 секунде эксперимент прекращался. Наилучшую стойкость к воздействию высокотемпературного газового потока продемонстрировал образец 80% $ZrB_2$ -20% $TaB_2$ .

### **6.3 Горячее прессование керамик $SiC-TaSi_2$**

В случае, когда температура спекания (горячего прессования) превышает температуру плавления кремния (1435 °С), термодинамически возможной становится химическая реакция с образованием расплава кремния.

Образование большого количества расплава при горячем прессовании может нарушить элементный и фазовый состав мишени, а также привести к разрушению дорогостоящей графитовой пресс-формы. В этой связи были проведены дополнительные исследования порошков составов  $TaSiC-10$  и  $TaSiC-70$ , полученных методами ДСК и ТГ анализа (ТГА).

#### **6.3.1 Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрия продуктов горения при нагреве до 1800 °С**

Анализ методом ДСК показал наличие трех характерных участков, положение которых было схожим для всех исследованных составов (Рисунок



70 а). Первый пик ( $T_1$ ), по-видимому, соответствует завершению дореагирования продуктов синтеза, т.к. в продуктах горения смеси TaSiC-10 (номинальный состав TaSi<sub>2</sub>-10%SiC) присутствовало 2-3% промежуточных фаз TaC и Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, которые, при нагреве, взаимодействуют с образованием TaSi<sub>2</sub> и SiC. Температура  $T_2$  соответствует началу взаимодействия TaSi<sub>2</sub> и SiC в соответствии с реакцией (43), а температура  $T_3$  – завершению реакции (43) и интенсивному выделению кремниевого расплава (эндотермический пик после температуры  $T_3$ ). Результаты ТГА (Рисунок 70 б) также подтвердили, что выше 1650-1700 °C происходит интенсивная потеря массы образцов.

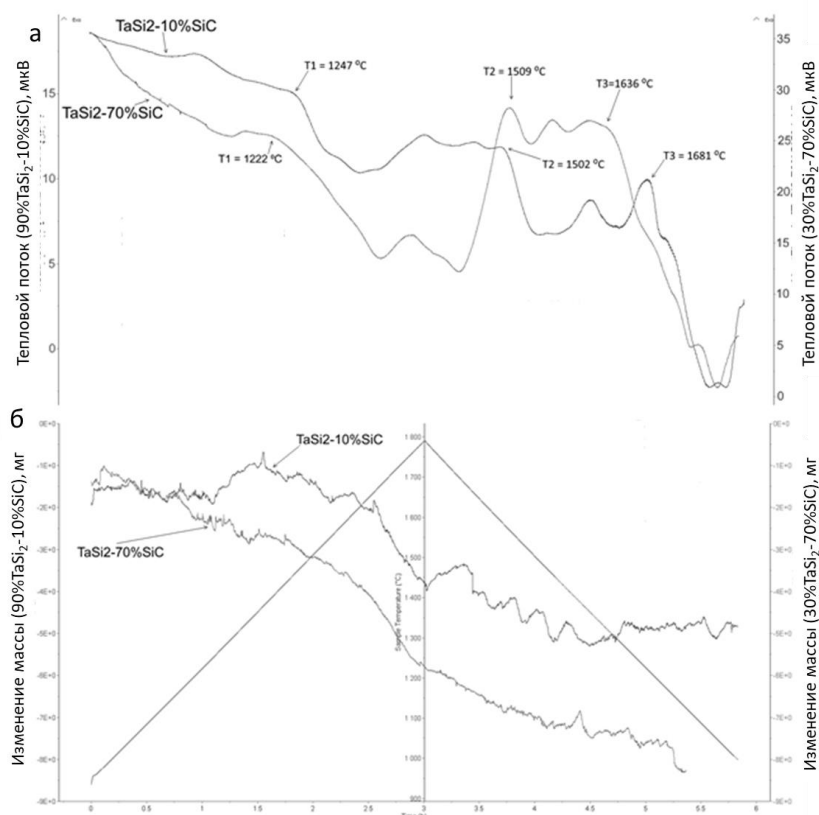


Рисунок 70 - Результаты ДСК (а) и ТГА (б) порошков TaSiC-10 (90% TaSi<sub>2</sub>-10% SiC) и TaSiC-70 (30% TaSi<sub>2</sub>-70% SiC)

### 6.3.2 Оптимизация режимов горячего прессования порошков $\text{SiC-TaSi}_2$

Предварительные эксперименты показали, что при горячем прессовании порошков при температуре  $\geq 1700^\circ\text{C}$  происходит выделение кремниевого расплава и разрушение графитовой пресс-формы. В тоже время при температуре менее  $1400^\circ\text{C}$ , когда реакция 43 термодинамически невозможна, не удалось получить керамику с высокой относительной плотностью, а остаточная пористость керамики достигала 30%.

Оптимальным оказался режим горячего прессования при температуре  $1600^\circ\text{C}$ , давлении 30 МПа, времени выдержки 10 мин. Такой режим позволил получить образцы с относительной плотностью более 95% без риска разрушения консолидируемого образца и пресс-формы, поскольку небольшая объемная доля образовавшего расплава (менее 5%) положительно сказалась на прессуемости порошка и обеспечила жидкофазное спекание под давлением.

Микроструктуры образцов после горячего прессования по оптимальному режиму представлены на Рисунок 71. На Рисунок 72 продемонстрирована иерархически-организованная структура консолидированных композиций на примере состава  $\text{TaSiC-70}$  ( $30\%\text{TaSi}_2 + 70\%\text{SiC}$ ).

Микроструктура спеченной керамики составов  $\text{TaSiC-10}$ ,  $\text{TaSiC-30}$ ,  $\text{TaSiC-50}$  аналогична структуре керамики состава  $\text{TaSiC-70}$ . Сравнительно крупные зерна  $\text{TaSi}_2$  и  $\text{SiC}$  первого порядка размером до 4 мкм (Рисунок 72 а) окружены зернами  $\text{TaSi}_2$  и  $\text{SiC}$  второго порядка размером до 100 нм (Рисунок 72 б). Заметного роста зерен в процессе ГП не наблюдалось.

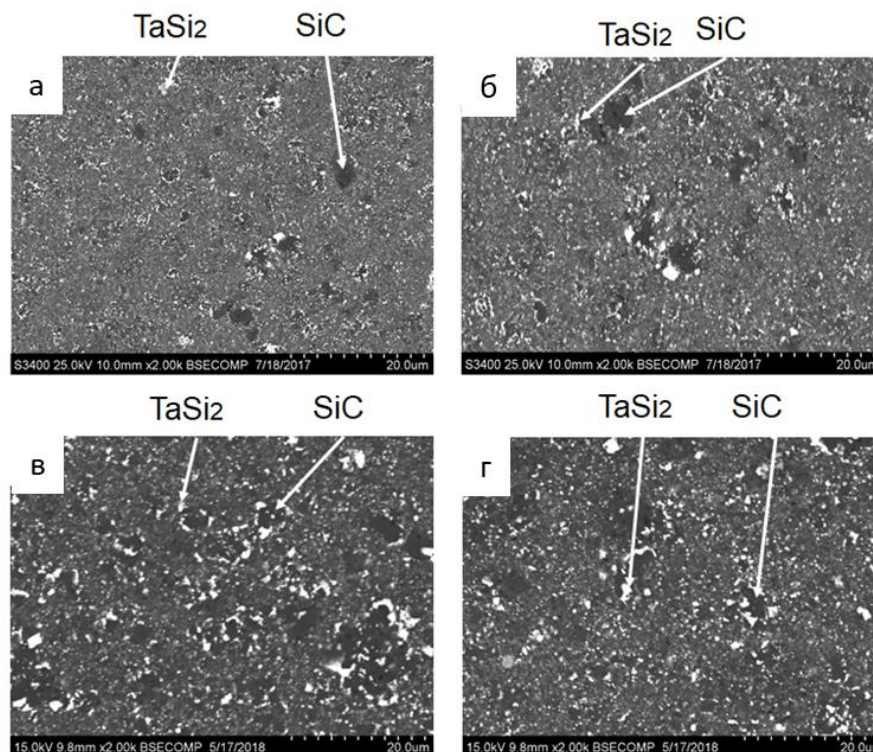


Рисунок 71 - СЭМ изображения спеченных керамик TaSiC-10 (а); TaSiC-30 (б); TaSiC-50 (в); TaSiC-70 (г)

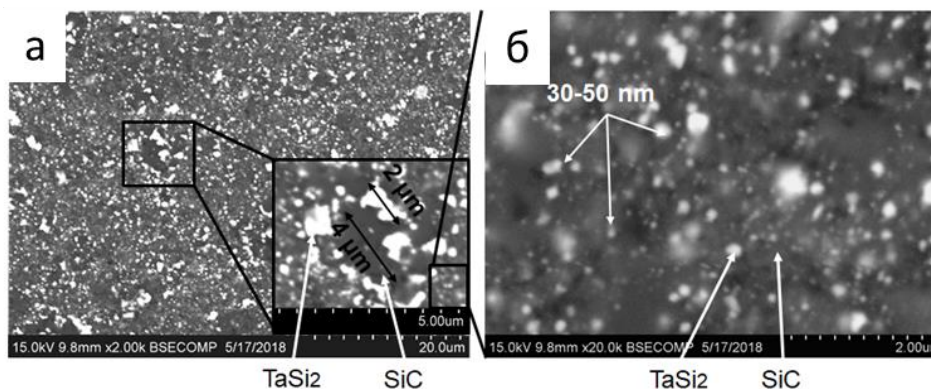


Рисунок 72 - СЭМ изображения спеченных керамик состава TaSiC-70: первый структурный уровень (а); второй структурный уровень (б)

Следует отметить, что по данным ЭДС керамика состава TaSiC-50 и TaSiC-70 имели повышенное содержание примесного кислорода (8 и 11 вес. %, соответственно).

соответственно), что обусловлено образованием в процессе СВС рентгеноаморфного оксида кремния  $\text{SiO}_2$  (на структурах не показан, так как морфологически неотличим от  $\text{SiC}$ ). В керамике составов TaSiC-10,30 содержание примесного кислорода не превышает 1 вес. %, что является допустимым значением для мишеней, предназначенных для магнетронного распыления трибологических покрытий.

### 6.3.3 Механические свойства керамик из порошков $\text{SiC}$ -TaSi<sub>2</sub>

В Таблица 27 приведены значения относительной плотности, твердости и трещиностойкости спеченной керамики составов TaSiC-10,30,50,70.

Таблица 27 - Механические свойства керамических образцов (мишеней) состава TaSiC-10,30,50,70

Состав керамики	Относительная плотность, %	Твердость HV, ГПа	Трещиностойкость, МПа·м <sup>1/2</sup>
TaSiC-10 (90%TaSi <sub>2</sub> +10%SiC)	96	18,9	6,5
TaSiC-30 (70%TaSi <sub>2</sub> +30%SiC)	97	19,1	6,7
TaSiC-50 (50%TaSi <sub>2</sub> +50%SiC)	94	17,2	5,8
TaSiC-70 (30%TaSi <sub>2</sub> +70%SiC)	92	16,4	5,2

С учетом разницы в относительной плотности, полученные керамические материалы имеют близкие значения твердости и трещиностойкости. Составы TaSiC-50 и TaSiC-70 хуже уплотнялись при ГП по причине повышенного содержания аморфного оксида кремния. Механические свойства полученной в данной работе керамики не возрастают линейно при увеличении доли твердой фазы  $\text{SiC}$ , а зависят, в первую очередь, от структурных параметров.

#### 6.4 Горячее прессование керамик из порошков $\text{SiC-TaSi}_2\text{-SiC}_{\text{нв}}$

Из синтезированных порошков обоих составов, полученных размолотом пористых продуктов горения, методом горячего прессования были получены образцы керамики  $\text{TaSiC-30/CF10}$ . Микроструктура излома керамики представлена на Рисунок 73. Видно, что перекристаллизации нановолокон при спекании не происходит, а сами волокна равномерно распределены в керамической матрице.

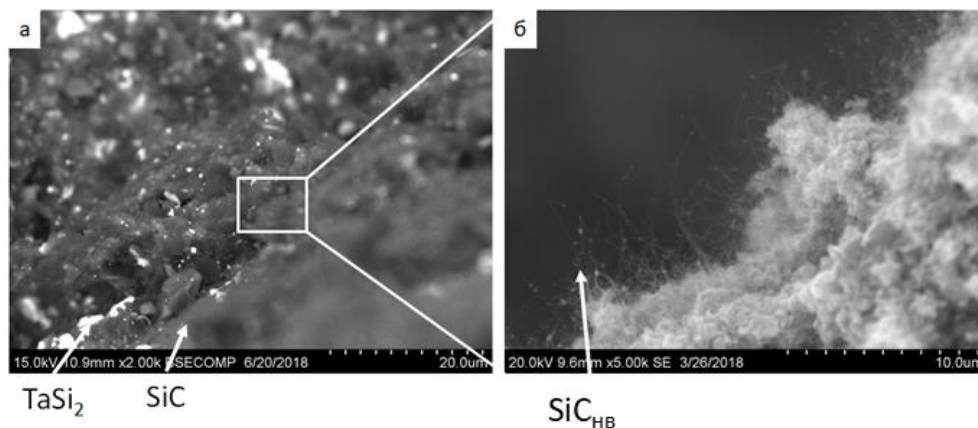


Рисунок 73 - Излом ГП керамики  $\text{TaSiC-30/CF10}$

##### 6.4.1 Механические свойства консолидированных образцов $\text{SiC-TaSi}_2\text{-SiC}_{\text{нв}}$

По сравнению с керамикой состава  $\text{TaSiC-30}$  армированная керамика  $\text{TaSiC-30/CF10}$  обладает заметно более высокими механическими свойствами. При сопоставимой относительной плотности (98%) трещиностойкость возросла с 6,5 до 7,8  $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ . При этом твёрдость изменилась не существенно

с 19-19,2 ГПа. Поэтому можно утверждать, что армированная керамика перспективна для использования в качестве мишеней для магнетронного распыления покрытий.

## 6.5 Горячее прессование керамик из порошков $\text{SiC}$ - $\text{TaSi}_2$ - $\text{C}_{\text{волокно}}$ - $\text{SiC}_{\text{нв}}$

Горячим прессованием при  $1500^\circ$  получены образцы  $\text{SiC}$ - $\text{TaSi}_2$  комплексно армированные углеродными волокнами и нановолокнами  $\text{SiC}$  ( $d=20$  мм, смесь  $\text{TaSiCF-B3}+10$  об.%  $\text{C}_f$ ) с относительной плотностью  $97\pm 1\%$ , твердостью  $19\pm 0,4$  ГПа, 3-точечной прочностью на изгиб  $\sigma = 420 \pm 70$  МПа, вязкостью разрушения  $K_{\text{IC}}=12,5\pm 1,2$  МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$ .

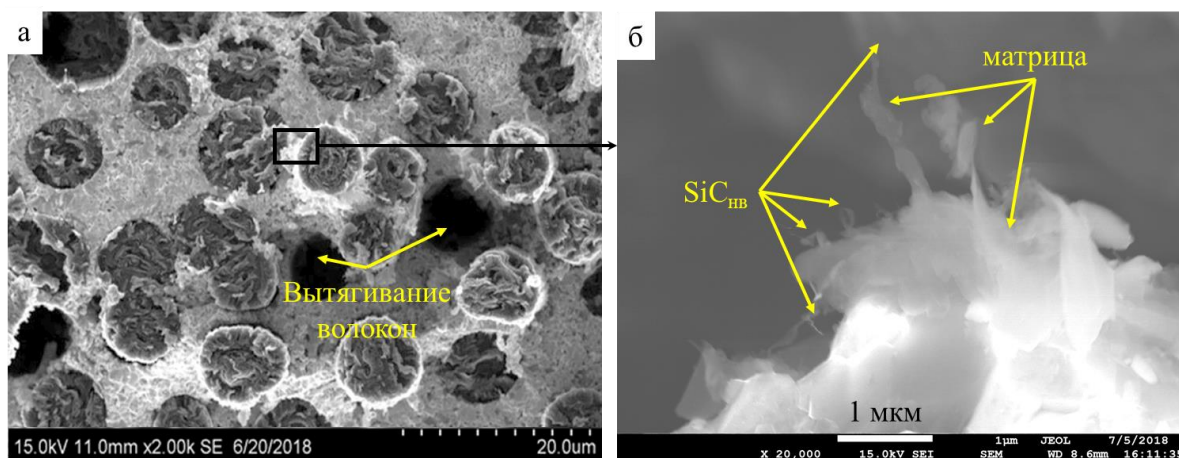


Рисунок 74 - СЭМ изображение излома спеченного образца  $\text{SiC}$ - $\text{TaSi}_2$  упрочненного углеродным волокном ( $\text{C}_{\text{волокна}}$ ) и карбидокремниевыми нановолокнами ( $\text{SiC}_{\text{нв}}$ ) (а), СЭМ изображение отдельных нановолокон  $\text{SiC}$ , выступающих из керамической матрицы (б) (Смесь  $\text{TaSiCF-B3}$ , 10 об.%  $\text{C}_{\text{волокна}}$ ,  $d=15$  мм)

На изломе спеченных образцов (Рисунок 74 а) можно видеть индивидуальные нановолокна  $\text{SiC}$  в керамической матрице (Рисунок 74 б). По-

видимому, присутствием нановолокон обусловлена относительно низкая степень вытягивания углеродных волокон из матрицы.

### **6.5.1 Механические свойства керамик из порошков $\text{SiC-TaSi}_2\text{-C}_{\text{волокно-SiC}_{\text{нв}}}$**

Проведено сопоставление механических свойств керамик в системе Ta-Si-C, в том числе полученных с использованием комплексного армирования (углеродным волокном и нановолокнами SiC). Применение комплексного армирования позволило повысить трещиностойкость почти в 2 раза – с  $6,6 \pm 0,2$  до  $12,5 \pm 1,2$  МПа·м<sup>1/2</sup> при относительной плотности 97% и прочности на изгиб  $420 \pm 70$  МПа.

#### **Выводы по главе**

1. Методом СВС с получены субмикронные гетерофазные порошки  $\text{TaSi}_2\text{-xSiC}$  ( $x=10, 30, 50$  и  $70\%$ ), состоящие из зерен  $\text{TaSi}_2$  и SiC размером 50-100 нм.
2. Установлены оптимальные составы и режимы горячего прессования СВС порошков, обеспечивающие получение иерархически-структурированной керамики  $\text{TaSi}_2\text{-SiC}$  с относительной плотностью 96-97 %, твердостью порядка 19 ГПа и трещиностойкостью  $6,5\text{-}6,7$  МПа·м<sup>1/2</sup>.
3. Изготовлены двухслойные композиционные мишени диаметром 120 мм с рабочим слоем  $\text{TaSi}_2\text{-xSiC}$  ( $x=10$  и  $30\%$ ) и молибденовым подслоем, предназначенные для технологии магнетронного распыления покрытий.
4. Установлено влияние структурной организации керамики  $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2\text{-MoB}$  на ее теплофизические свойства. Керамические материалы

близкого химического и фазового состава с гомогенной и иерархической структурой имеют коэффициенты теплопроводности  $\lambda = 33,65$  и  $26,21$  Вт/м·К соответственно. Теплопроводность керамики  $\text{MoSi}_2\text{--HfB}_2\text{--MoB}$  оказалась меньше, чем для базовой керамики  $\text{MoSi}_2\text{--MoB}$  ( $\lambda = 28,5$  Вт/м·К).

5. При температурах окисления  $1200$  и  $1650$  °С иерархически-структурированная керамика  $\text{MoSi}_2\text{--HfB}_2\text{--MoB}$  показала наиболее интенсивный прирост массы в результате того что помимо слоя  $\text{SiO}_2$  образуется подслоя  $\text{HfSiO}_4$  толщиной  $5\text{--}8$  мкм, определяющий повышенную стойкость керамики к высокотемпературному окислению, в том числе в высокоэнтальпийном плазменном потоке газа.

6. Образование выделений  $\text{HfSiO}_4$  в матрице  $\text{SiO}_2$  отмечено при  $1650$  °С для керамики с гомогенной структурой, в то время как для иерархически-структурированной керамики - при  $2000$  °С.

7. При окислении керамики с гомогенной структурой образуются оксидные слои на основе  $\text{SiO}_2$ , состоящие из внешнего аморфного слоя толщиной  $9\text{--}12$  мкм, допированного Hf, и внутреннего слоя ( $3\text{--}5$  мкм) кристаллического кристобалита  $\alpha\text{-SiO}_2$ .

8. Горячим прессованием получены дискретно армированные нановолокнами карбида кремния или комплексно армированные нановолокнами кремния и волокнами углерода с керамической матрицей  $\text{SiC--TaSi}_2$ , имеющие относительную плотность  $98\%$ , твердость  $19$  ГПа, прочность на изгиб  $420$  МПа, трещиностойкость  $12,5$  МПа·м<sup>1/2</sup>. Установлено увеличение прочности границы раздела между углеродными волокнами и керамической матрицей, в результате которого вытягивание углеродных волокон из матрицы в значительной степени подавляется.

9. Горячим прессованием СВС-порошков  $\text{ZrB}_2\text{--TaB}_2\text{--TaSi}_2$  получили керамики с относительной плотностью  $95\text{--}98\%$ . Структура и механические



свойства ГП образцов значительно различались для схемы раздельного и совместного синтеза. Во втором случае формировалась специфическая микроградиентная структура с повышенной твердостью и трещиностойкостью ( $HV_{10}=19,2$  ГПа;  $K_{Ic}=3,5$  МПа·м<sup>1/2</sup>) по сравнению с керамикой полученной по схеме раздельного синтеза (13,9 ГПа и 2,4 МПа·м<sup>1/2</sup>, соответственно).

## ГЛАВА 7. АППРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

### 7.1 Получение двухслойных мишеней-катодов для магнетронного напыления высокотемпературных трибологических покрытий

В процессе магнетронного распыления эрозия мишеней происходит локально, и значительный объем материала мишени остается неиспользованным. При напылении покрытий, содержащих дорогостоящие компоненты (в данном случае Ta), экономически целесообразным является изготовление двухслойных мишеней с верхним рабочим слоем заданного состава  $\text{TaSi}_2\text{-SiC-SiC}_{\text{нв}}$  и нижним слоем из менее дорогостоящего материала, имеющего высокую электро- и теплопроводность.

В качестве материала нижнего слоя (подслоя) выбран молибден, который имеет коэффициент термического расширения (КТР), близкий к КТР  $\text{TaSi}_2$  и SiC, а при температуре до 1700 °C является химически устойчивым по отношению к этим соединениям. Кроме того, молибден имеет сравнительно высокую температуру плавления ( $T_{\text{пл}}=2623$  °C), исключаящую его плавление при ГП. Высокая электропроводность молибдена ( $2 \cdot 10^7$  С/м) гарантирует устойчивое горение разряда над поверхностью мишени, а высокая теплопроводность (135 Вт/(м·К)) позволяет эффективно отводить тепло от мишени, что предотвращает растрескивание и повышает срок службы мишени.

Мишень изготавливали согласно технологическим условиям ТУ 24.45.30-039-11301236-2019 и технологической инструкции ТИ 47-11301236-2019 на производство дисковых керамических мишеней-катодов на основе

силицида тантала и карбида кремния для ионно-плазменного осаждения многокомпонентных высокотемпературных покрытий. Толщина рабочего слоя составляла 5 мм, молибденового подслоя 10 мм (Рисунок 75 а). На Рисунок 75 (б) показана структура переходной зоны двухслойной мишени с рабочим слоем состава TaSiC-30/10CF, полученной горячим прессованием в оптимальном режиме. Видно, что переходная зона толщиной порядка 100 мкм имеет остаточную пористость менее 7 %, трещины и несплошности отсутствуют. Микроструктура рабочего слоя двухслойной мишени (Рисунок 75 б, в) аналогична компактной керамике.

Для подтверждения фазовой стабильности мишени отжигали в вакууме в течение 10 часов при температуре 800 °С и сравнивали микроструктуры границы раздела между слоями до (Рисунок 75 б, г) и после (Рисунок 75 в, д) отжига. Показано, что в процессе отжига зеренная структура на границе раздела двух слоев и распределение элементов практически не меняются.

Для исследования фазовой стабильности двухслойных образцов, а также стабильности границы раздела между слоями, проводили отжиг в течение 10 часов при температуре 800 °С в среде аргона (Рисунок 75 в,г). Видно, что отжиг не повлиял на микроструктуру слоев и границы раздела между слоями. Таким образом, путем сочетания технологий СВС и ГП получены две двухслойные мишени диаметром 120 мм с рабочим слоем состава TaSiC-10,30. Использование мишеней составов TaSiC-50,70 для осаждения покрытий оказалось нецелесообразным в силу низкой относительной плотности и высокого содержания примесного кислорода.

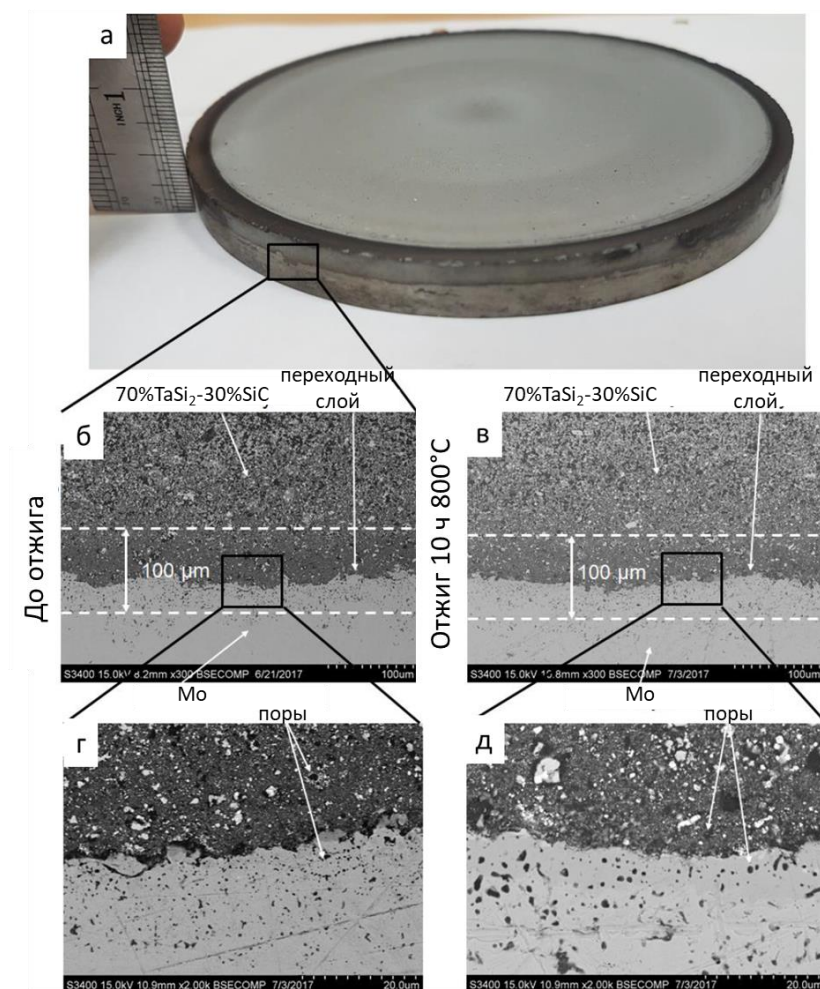


Рисунок 75 - Внешний вид (а) и микроструктура двухслойных мишеней 70%TaSi<sub>2</sub>+30%SiC/Mo до (б, г) и после (в, д) вакуумного отжига

## 7.2 Магнетронное напыление и исследование высокотемпературных трибологических покрытий.

Была проведена апробация (магнетронное распыление) двухслойных керамических мишеней-катодов состава Ta-Si-C (рабочий слой)/Mo (несущий слой). Режимы осаждения покрытий Si-Ta-C-(N), а также их химический состав, определенный методом ОЭСТР, представлены в Таблица 28.

При распылении мишеней обоих составов наблюдалось повышение концентрации азота и снижение концентрации Ta, Si и C в составе покрытий при повышении концентрации азота в газовой смеси. Во всех покрытиях также присутствовало 1-2 ат. % кислорода (не приведен в таблице) вследствие его присутствия в небольшом количестве в составе мишеней ( $< 1\%$ ). Скорость роста покрытий оценивалась по измерению их толщины на поперечных изломах (Таблица 28). Можно предположить, что увеличение скорости роста покрытий при распылении мишеней в чистом азоте связано с более активным формированием N-содержащих фаз и меньшей скоростью их обратного распыления.

Рентгенофазовый анализ осажденных покрытий (Рисунок 76) показал формирование большого количества аморфной фазы Si:C в покрытиях. В случае покрытий, полученных при распылении мишени TaSi<sub>2</sub>-30%SiC, на дифрактограмме наблюдаются линии (111), (200), (220), (311) и (400) твердого раствора на основе TaC или Ta(C,N) в котом, в случае распыления в реакционном газе (Ar+N<sub>2</sub> or N<sub>2</sub>), часть атомов углерода в неметаллической подрешетке замещается азотом. При увеличении концентрации азота в покрытиях наблюдается увеличение межплоскостных расстояний, хотя обычно при частичном замещении атомов C на N ожидается уменьшение параметра решетки ГЦК фазы [432].

Химический состав и профиль распределения элементов по глубине покрытий определяли методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) на установке PROFILER-2. Химический состав поверхностного слоя покрытия исследовали методом ИК-спектроскопии на установке Vertex 70v

Таблица 28 - Параметры магнетронного напыления и химический состав покрытий Si-Ta-C-(N)

Маркировка покрытия	Газ	Мишень	Скорость осаждения, нм/мин	Si	Ta	C	N
П-А1	Ar	TaSi <sub>2</sub> -30%SiC	80	33	27	40	-
П-А2	Ar+15%N <sub>2</sub>		80	31	23	36	10
П-А3	N <sub>2</sub>		115	25	17	18	40
П-В1	Ar	TaSi <sub>2</sub> -10%SiC	110	42	39	19	-
П-В2	Ar+15%N <sub>2</sub>		110	38	36	16	10
П-В3	N <sub>2</sub>		120	25	21	14	40

Коэффициент трения скольжения и приведенный износ покрытий измерялись с помощью высокотемпературной машины трения CSM Instruments по схеме “шарик-диск” при нагрузке 1 Н, линейной скорости 10 см/с и температурах 25, 600, 800 °С. В качестве контртела применялись шарики из спеченного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> диаметром 6 мм. Для измерения профиля дорожек износа после испытаний использовался оптический профилометр Wyko-NT110. Параметры осаждения покрытий и их химический состав представлены в Таблица 29.

Таблица 29 - Параметры осаждения покрытий и их химический состав

Обозначение покрытия	Атмосфера осаждения	Мишень	Скорость осаждения, нм/мин	Si	Ta	C	N
П-А1	Ar	TaSiC-30 (TaSi <sub>2</sub> -30%SiC)	80	33	27	40	-
П-А2	Ar+15%N <sub>2</sub>		80	31	23	36	10
П-А3	N <sub>2</sub>		115	25	17	18	40
П-В1	Ar	TaSiC-10 (TaSi <sub>2</sub> -10%SiC)	110	42	39	19	-
П-В2	Ar+15%N <sub>2</sub>		110	38	36	16	10
П-В3	N <sub>2</sub>		120	25	21	14	40

В покрытиях, полученных при распылении мишени TaSiC-10 (покрытия П-В1 и П-В2) наблюдаются сильно уширенные пики, принадлежащие гексагональной фазе  $h\text{-Ta}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Ta}_{3.28}\text{Si}_{0.72}$  (JCPDS 89-4909) или  $\text{Ta}_x\text{Si}_y\text{N}_z$  [433]. Размер кристаллитов в покрытиях П-А1:А3, П-В1 и П-В2, рассчитанный исходя из полуширины дифракционных максимумов, составлял менее 2 нм.

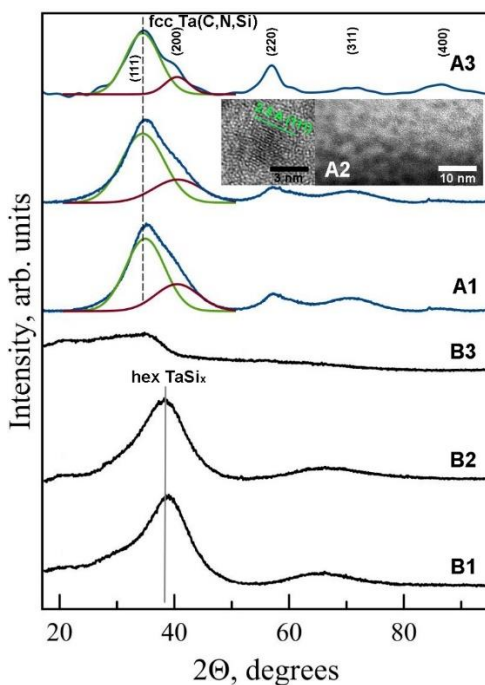


Рисунок 76 - Спектры рентгеновской дифракции нанесенных покрытий. Врезка – ПЭМ изображение микроструктуры покрытия П-А2

## 7.1 Механические свойства покрытий, нанесенных с использованием многокомпонентных двухслойных мишеней-катодов Ta-Si-C/Mo

Твердость покрытий серии П-А снижалась с 26 до 17 ГПа при увеличении концентрации азота в составе покрытий (Рисунок 77 а). Твердость покрытий серии П-В, содержащих азот (П-В2 и П-В3), составляла 17-18 ГПа и

была ниже твердости покрытия В1 без азота (22 ГПа). При увеличении концентрации азота модуль Юнга покрытий снижался с 268 до 160 ГПа (серия П-А), и с 200 ГПа до 155 ГПа (серии П-В) (Рисунок 77 б). Величина твердости не зависела от размера кристаллитов; снижение твердости было связано с увеличением количества связей Si-N и, соответственным уменьшением связей Ta-Si [434], а также с увеличением толщины аморфных прослоек между нанокристаллитами [435].

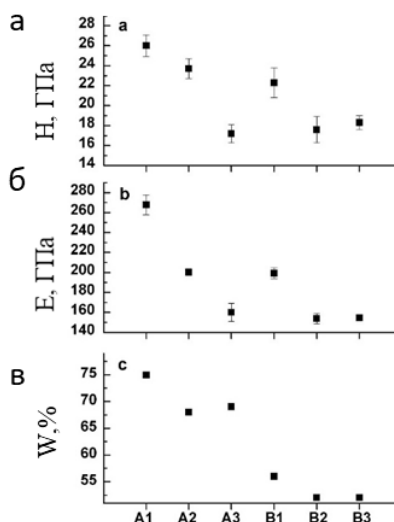


Рисунок 77 - Твердость (а), модуль Юнга (б) и упругое восстановление (в) покрытий Si-Ta-C-N серии П-А (мишень TaSiC-30) и П-В (мишень TaSiC-10)

### 7.3 Трибологические свойства при комнатной и повышенных температурах для покрытий, нанесенных с использованием многокомпонентных двухслойных мишеней-катодов Ta-Si-C/Mo

Результаты трибологических испытаний покрытий при температурах 25, 600 и 800 °С суммированы в Таблица 30. Наилучшие результаты показали покрытия П-А2 и П-А3 при всех температурах испытаний. С ростом



температуры наблюдалось снижение коэффициента трения, а приведенный износ, напротив, незначительно возрос.

Для покрытий, полученных с использованием мишени TaSiC-30, коэффициент трения составлял 0,45; 0,31 и 0,28 (П-А2) и 0,38; 0,28 и 0,23 (П-А3) при температурах 25, 600 и 800 °С, соответственно. Наилучшими трибологическими свойствами среди покрытий, полученных с использованием этой мишени, обладал образец П-В3, показавший максимальную износостойкость  $0,9 \cdot 10^{-5}$  мм<sup>3</sup>/(Н·м) при комнатной температуре. Однако при повышенных температурах покрытия серии В быстро изнашивались, в то время как покрытия П-А2 и П-А3 показали неопределяемо низкий износ.

На Рисунок 78 приведены результаты трибологических испытаний покрытия П-А2 при трех дискретных температурах и соответствующие СЭМ изображения дорожек износа и их профили. После завершения этапа приработки (10-20 м), покрытие П-А2 показало стабильный КТ при всех температурах испытаний. Для образца, испытанного при комнатной температуре, характерен абразивный износ (Рисунок 78 б). При комнатной температуре на дне дорожки наблюдается незначительное налипание продуктов износа, в основном, ближе к периферии канавки износа (Рисунок 78 в, е).

С повышением температуры испытаний, глубина дорожек износа значительно уменьшается и определить скорость изнашивания становится затруднительно. Небольшое скопление продуктов износа (по-видимому, от контратела) наблюдается на периферии дорожек (Рисунок 78 в-д). После испытаний при 600 °С внутри дорожки износа наблюдается формирование микроволокон, что может обеспечивать снижение коэффициента трения и износа за счет трения качения (Рисунок 78 г, ж). Формирование микроволокон

длиной 10-15 мкм и их переплетение свидетельствует об относительно высокой пластичности материала.

Таблица 30 - Трибологические характеристики покрытий в системе Si-Ta-C-N

Маркировка покрытия	25 °С		600 °С		800 °С	
	Коэф. трения	Износ·10 <sup>-5</sup> мм <sup>3</sup> /(Н·м)	Коэф. трения	Износ·10 <sup>-5</sup> мм <sup>3</sup> /(Н·м)	Коэф. трения	Износ·10 <sup>-5</sup> мм <sup>3</sup> /(Н·м)
П-А1	- *	Полный износ	0,30	Нет износа	-	Полный износ
П-А2	0,45	1,7	0,31	Неопределяемо низкий износ	0,28	Нет износа
П-А3	0,38	2,8	0,28	Нет износа	0,23	Неопределяемо низкий износ
П-В1	-	Полный износ	-	Полный износ	-	Полный износ
П-В2	-	Полный износ	-	Полный износ	-	Полный износ
П-В3	0,65	0,9	-	Полный износ	-	Полный износ

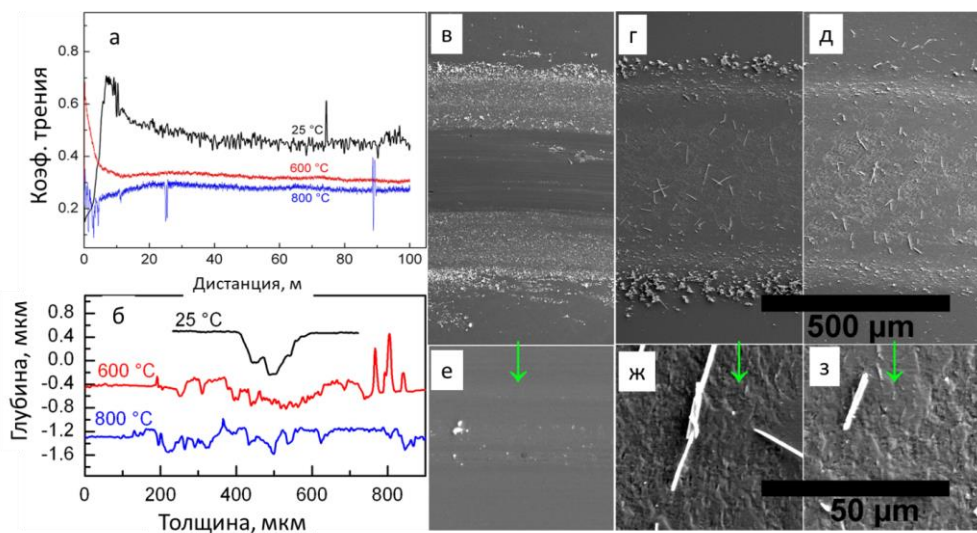


Рисунок 78 - КТ покрытия П-А2 при различных температурах трибологических испытаний (а), профили дорожек износа после испытаний (б), СЭМ изображения дорожек износа после испытаний при температуре 25 (в,е), 600 (г,ж) и 800 °С (д,з).

С ростом температуры испытаний до 800 °С, количество микроволокон в дорожке износа существенно увеличивается (Рисунок 78 д,з), что приводит к дальнейшему понижению КТ (Рисунок 78 а). Площадь пятна контакта не меняется с ростом температуры (Рисунок 78 в-з).

На Рисунок 79 представлены результаты трибологических испытаний покрытия П-А3. Образцы продемонстрировали более низкие значения КТ при всех температурах, по сравнению с П-А2 (Рисунок 79 б). В образцах П-А3 при комнатной температуре образуется более плотный и сплошной трибослой, по сравнению с П-А2, хотя характер износа остается абразивным.

При 600 °С трибослой на дне дорожки износа не является сплошным, кроме того, наблюдается образование отдельных микроволокон. При 800 °С образуется большое количество микроволокон, в том числе более мелких, по сравнению с образцом П-А2, и более плотно покрывающих поверхность дорожки износа. Это приводит к сочетанию низкого КТ и высокой износостойкости.

СЭМ изображения продуктов износа, собранных с поверхности контртела после окончания трибологических испытаний при 600 °С приведены на Рисунок 80. Видно, что покрытия группы П-В более склонны к хрупкому разрушению, так как среди продуктов износа часто наблюдаются ограниченные частицы. Эти твердые частицы с острыми краями могут приводить к интенсивному абразивному износу покрытий. Покрытия с повышенным содержанием азота были более пластичными и показали меньшую склонность к хрупкому разрушению по сравнению с покрытиями без азота.

Тонкая структура микроволокон дополнительно была изучена методом ПЭМ. Микроволокна, толщиной порядка 1 мкм, обладают гладкой поверхностью, неравномерно покрытой частицами продуктов износа размером 30-100 нм (Рисунок 81 а, в). Согласно ЭДС анализу в волокнах

содержится большое количество кислорода, а также тантал и кремний. Это свидетельствует об их формировании из тонкого оксидного слоя, образующегося на поверхности при высокотемпературных трибологических испытаниях.

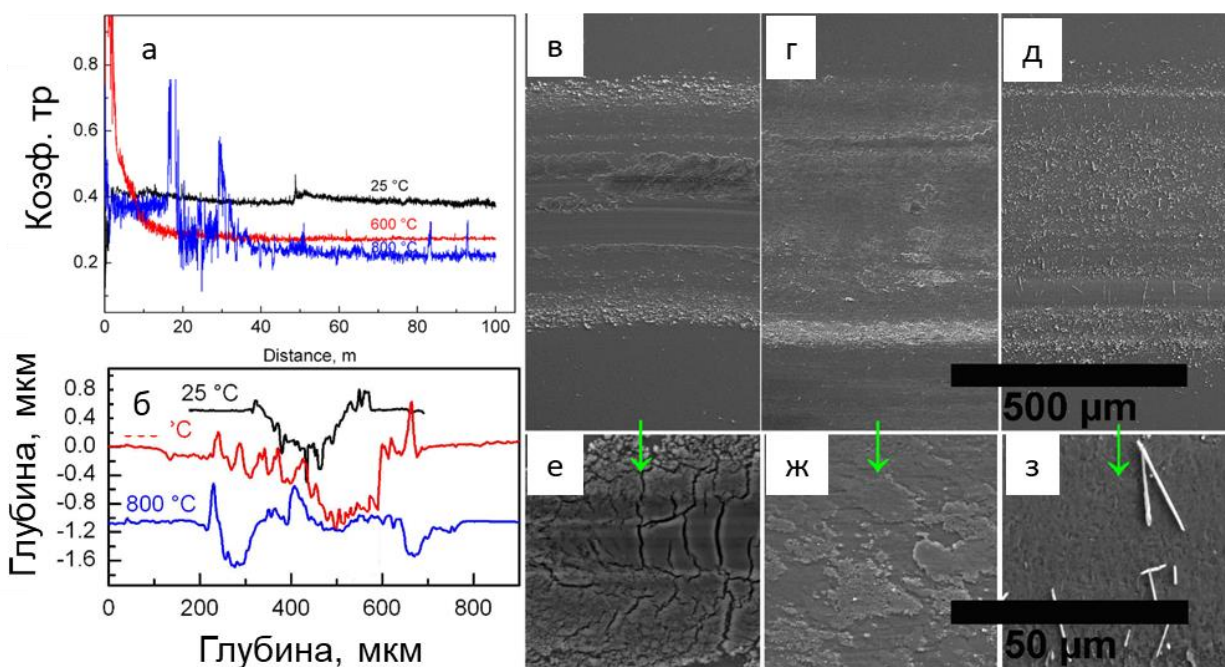


Рисунок 79 - КТ покрытия П-А3 при различных температурах трибологических испытаний (а), профили дорожек износа после испытаний (б), СЭМ изображения дорожек износа после испытаний при температуре 25 (в, е), 600 (г, ж) и 800 °C (д, з)

Волокна имеют аморфную структуру (Рисунок 81 б). Внутри аморфной матрицы (предположительно состава  $\text{SiO}_x$ ) находятся наночастицы размером 2-4 нм (Рисунок 81 г), по-видимому, оксида тантала  $\text{TaO}$  с ГЦК структурой. Окисление поверхности покрытия происходит за счет превращения нанокристаллитов  $\text{Ta}(\text{C},\text{N})$  в без изменения их размера, а матрица покрытия, насыщаясь кислородом, сохраняет свою аморфную структуру.

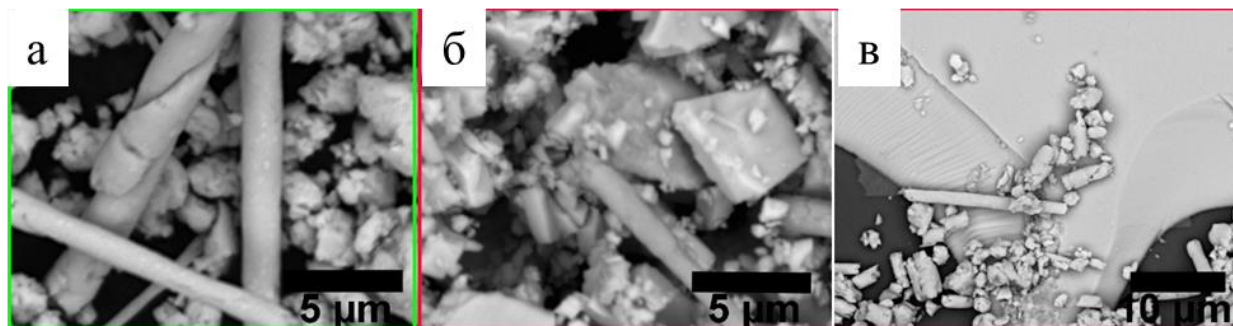


Рисунок 80 - Структура продуктов износа покрытий П-А2 (а) и П-В2 (б,с)

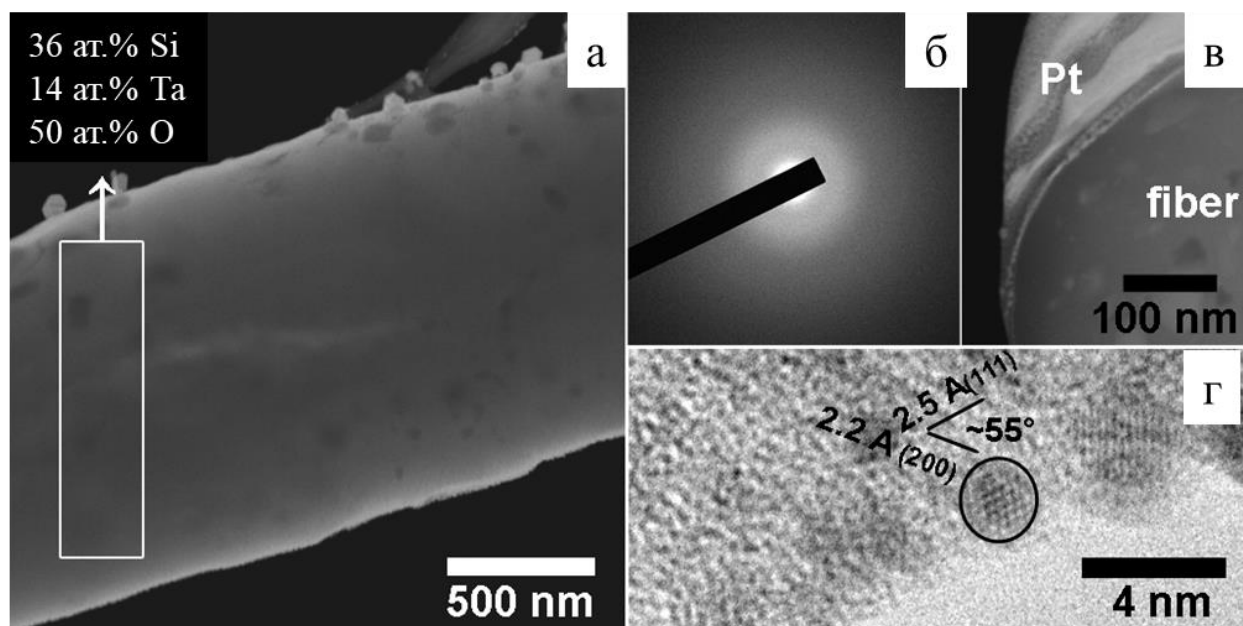


Рисунок 81 - СПЭМ изображение продуктов износа (а), соответствующий спектр дифракции электронов(б), СПЭМ изображение поперечного разреза продуктов горения (в), ПЭМ ВР изображение волокна  $\text{TaSi}_x\text{O}_y$  в продуктах износа покрытия П-А2 (г).

#### 7.4 Оценка стойкости к окислению для покрытий, нанесенных с использованием многокомпонентных двухслойных мишеней-катодов Ta-Si-C/Mo

На Рисунок 82 (а) представлен характерный поперечный излом покрытия Si-Ta-C-N (П-А2) после отжига на воздухе при температуре 800 °С и соответствующий ИК спектр (Рисунок 82 б), полученный с окисленной поверхности в режиме скользящего пучка. Видно образование плотного оксидного слоя толщиной 89 нм. На поверхности остальных покрытий Si-Ta-C-(N) толщина оксидного слоя составляла 60 – 100 нм (серии П-А) и 100 – 200 нм (серии П-В). На поверхности покрытий после отжига при 800 °С обнаружены связи Si-O-Si (450, 576, 1126 и 1027  $\text{см}^{-1}$ ), Si-CH<sub>3</sub> (1241  $\text{см}^{-1}$ ) и C=O (1776  $\text{см}^{-1}$ ).

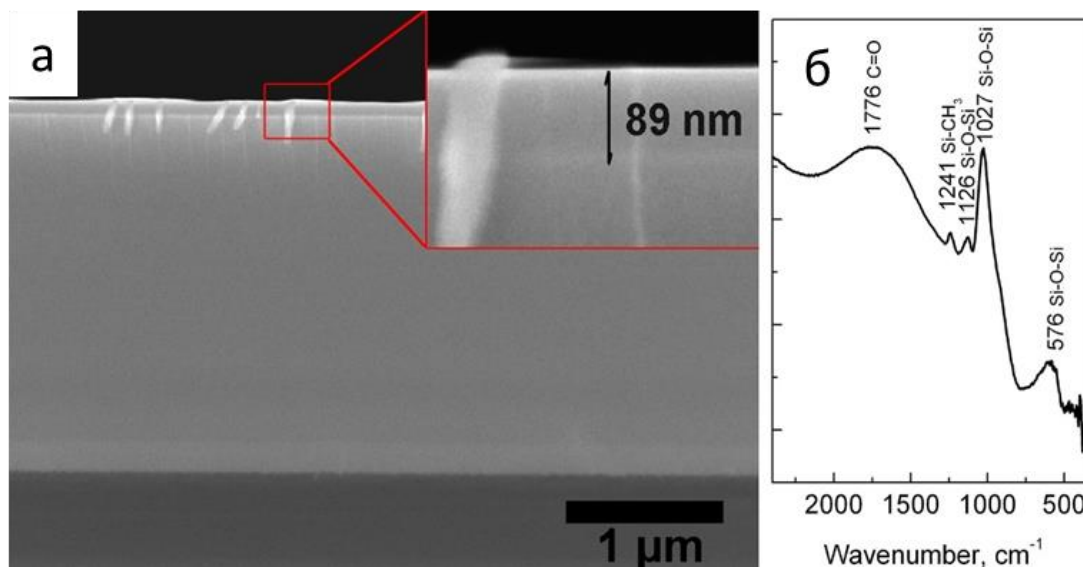


Рисунок 82 - СЭМ изображение поперечного излома покрытия П-А2 после отжига на воздухе при температуре 800 °С (а) и ИК спектр, снятый с поверхности покрытия после отжига (б)

### **Выводы по разделу:**

1. Аттестованы двухслойные композиционные мишени диаметром 120 мм с рабочим слоем  $\text{TaSi}_2\text{-xSiC}$  ( $x=10$  и 30%) и молибденовым подслоем, предназначенные для технологии магнетронного распыления покрытий.
2. По технологии магнетронного распыления получены нанокomпозиционные покрытия  $\text{Si-Ta-C-(N)}$  в которых нанокристаллиты  $\text{Ta(Si,C,N)}$  (мишень  $\text{TaSi}_2\text{-30\%SiC}$ ) или  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  (мишень  $\text{TaSi}_2\text{-30\%SiC}$ ) размером менее 2 нм находились в аморфной матрице  $\text{Si:C}$ . Покрытия обладают высокой термической стабильностью и стойкостью к окислению при нагреве до 800 °C.
3. С ростом температуры коэффициент трения покрытий понижается с 0.38 (25 °C) до 0.28 (600 °C) и 0.23 (800 °C), а износостойкость – возрастает. Это связано с образованием на поверхности покрытий тонкого (порядка 100 нм) оксидного слоя и микроволокон  $\text{TaSi}_x\text{O}_y$ , обеспечивающих снижение коэффициента трения и износа за счет трения качения.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Исследовано влияние режимов смешивания и механического активирования на микроструктуру, фазовый состав, макрокинетические параметры горения реакционных смесей Si-C-Ta, Si-C-Ta-(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>), Ta-Zr-Si-B, Mo-Hf-Si-B, а также на структуру и фазовый состав продуктов горения. Установлено, что в системе Ta-Si-C скорость горения ( $U_r$ ) существенно зависит от начальной температуры ( $T_0$ ), в то время как температура горения меняется не значительно ( $T_r=1680$  °C при  $T_0=25 - 435$  °C). Эффективная энергия активации горения снижается с ростом доли (Si+C) в шихте от 440 кДж/моль (для смеси из расчета образования 70%TaSi<sub>2</sub>-30%SiC) до 240 кДж/моль (для смеси из расчета 30%TaSi<sub>2</sub>-70%SiC). В системе Mo-Hf-Si-B при  $T_0$  выше 420 К начинается саморазогрев за счет окисления гафния и молибдена. В интервале  $T_0 = 500-800$  К зависимости  $T_r(T_0)$  и  $U_r(T_0)$  имеют линейный характер. Эффективная энергия активации горения составила 280 кДж/моль. В системе Zr-Ta-Si-B зависимости  $T_r(T_0)$  и  $U_r(T_0)$  также носят линейный характер. Рост  $T_0$  от 298 до 700 К приводит к увеличению  $T_r$  от 2218 до 2673 К и  $U_r$  от 1 до 4,1 см/с. Эффективная энергия активации горения составляет 248 кДж/моль.

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

3. Установлено, что в волне горения смесей Si-C-Ta-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>-(C<sub>волокна</sub>) добавки тантала катализируют процесс in-situ роста нановолокон карбида кремния. Установлены оптимальные значения температуры горения, диаметра



брикетов реакционных смесей и концентрации углеродных волокон, обеспечивающие максимальное содержание нановолокон  $\text{SiC}_{\text{нв}}$  в продуктах горения.

4. В волне горения смесей Mo-Hf-Si-B первичные зерна  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{HfB}_2$  и MoB кристаллизуются из кремниевого расплава, а в зоне вторичного структурообразования продукт состоит из зерен  $\text{MoSi}_2$  размером до 15 мкм, окруженных прослойками MoB размером до 2-4 мкм и игольчатых зерен  $\text{HfB}_2$  размером 0,5 – 1 мкм. Показано, что МА смесей приводит к уменьшению размера вторичных выделений  $\text{HfB}_2$  и увеличению толщины прослоек данных выделений.

5. В волне горения смесей Zr-Ta-Si-B первичные кристаллы боридов и силицидов тантала и циркония также выделяются из расплава, а в зонах догорания и вторичного структурообразования протекают твердофазные реакции с образованием твердого раствора  $(\text{Zr,Ta})\text{B}_2$ . Показана роль кремниевого расплава в формировании метастабильной структуры продуктов горения с ярко выраженными концентрационными градиентами внутри отдельных боридных зерен;

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

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

$K_{IC} = 3,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ ),  $\text{MoSi}_2\text{-HfB}_2\text{-MoB}$  ( $\rho = 99,6\%$ ,  $\text{HV}_{10} = 19,5 \text{ ГПа}$ ,  $K_{IC} = 7,16 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ ).

8. Исследованы кинетика и механизм окисления полученных СВТКМ как в статических условиях в интервале температур 1200-1600 °С, так и в условиях ГДИ при воздействии потоком высокоэнтальпийного окислительного газа. При окислении иерархически-структурированной керамики 60% $\text{MoSi}_2$ -34% $\text{HfB}_2$ -6% $\text{MoB}$  установлен эффект образования самоорганизующихся многослойных оксидных пленок с нановыделениями силиката гафния. При статическом окислении иерархически-структурированная керамика показывает повышенную скорость роста массы по сравнению с образцом сравнения (2,2 и 2,88 мг/см<sup>2</sup>·ч соответственно при 1650 °С) за счет формирования слоя силиката гафния, однако этот слой обеспечивает повышенную жаростойкость керамики при газодинамических испытаниях.

9. Изготовлены и аттестованы композиционные катоды-мишени с рабочим слоем  $\text{TaSi}_2\text{-X\%SiC}$  ( $X = 10$  и  $30\%$ ), предназначенные для магнетронного напыления наноструктурных покрытий. Получены покрытия Si-Ta-C-N с твердостью до 26 ГПа и модулем упругости до 270 ГПа, содержащие кристаллиты кубической или гексагональной фазы на основе тантала размером менее 2 нм и аморфную матрицу Si:C. Покрытия продемонстрировали высокую термическую стабильность и стойкость к окислению при нагреве до 800 °С. Установлен эффект двухкратного снижения коэффициента трения от 0,4 до 0,2 и величины приведенного износа наноструктурных покрытий Ta-Si-C-N с ростом температуры до 800 °С. Износостойкость возросла по причине образования оксидного слоя толщиной 100 нм и появления в продуктах износа микрополимеров силиката тантала  $\text{TaSi}_x\text{O}_y$ , изменяющих механизм трения со скольжения на качение.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Cotton, J. Ultra-High-Temperature Ceramics / J. Cotton // *Advanced Materials and Processes*. – 2010. – V. 168, № 6. – P. 26-28.
2. Naslain, R. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview / R. Naslain // *Composites Science & Technology*. – 2004. – № 64 (2). – P. 155 - 170
3. Evaluation of ultra-high temperature ceramics for aeropropulsion use / S.R. Levine [e.a.] // *J. European Ceramic Society*. – 2002. – № 22. – P. 2757-2767
4. Paul, A. UHTC composites for hypersonic applications / A. Paul, D.D. Jayaseelan, B. Venugopal // *American Ceramic Society Bulletin*. – 2012. – № 91. – P. 22-29
5. Justin, F. Ultra High Temperature Ceramics: Densification, Properties and Thermal Stability / F. Justin, A. Jankowiak, B. Venugopal // *AerospaceLab*. – 2011. – № 3. – P. 1-11
6. Richerson, D.W. Environmental Effects on the Strength of Silicon-Nitride Materials. Proceedings of the 1977 DARPNNAVSEA Ceramic Gas Turbine Demonstration Engine Program Overview. J.W. Fairbanks, R.W. Rice eds. / D.W. Richerson, T.M. Yonushonis, B. Venugopal // *Metals and Ceramic Information Center*. – 1978. – P. 247-271
7. Oxidation and Corrosion of Silicon-Based Ceramics and Composites. High Temperature Corrosion and Protection of Materials / N.S. Jacobson [e.a.] // *Trans Tech Publications*. – 1997. – P. 817-832
8. Synthesis, microstructural characterization, and mechanical property evaluation of vacuum plasma sprayed tantalum carbide / K. Balani [e.a.] // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2006. – № 89. – P. 1419-1425

9. N dependent tribochemistry: Achieving superhard wear-resistant low-friction TaC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> films, Surface and Coatings Technology / Du Suxuan [e.a.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2017. – № 328. – P. 378-379
10. Tribochemistry dependent tribological behavior of superhard TaC/SiC multilayer films / Du Suxuan [e.a.] // Surface and Coatings Technology. – 2018. – № 337. – P. 492-500
11. ASM handbook. Volume 7. Powder metal technologies and applications / W. Lee Peter. – Ohio: ASM International, 1998. – 1146 p.
12. A model for the oxidation of ZrB<sub>2</sub>, HfB<sub>2</sub> and TiB<sub>2</sub> / T.A. Parthasarathy [e.a.] // Acta Materials. – 2007. – № 55. – P. 5999-6010
13. Oxidation-Based Materials Selection for 2000 °C + Hypersonic Aerosurfaces: Theoretical Considerations and Historical Experience / M.M. Opeka [e.a.] // J. Mater. Sci. – 2004. – № 39 (19). – P. 5887-5904
14. UHTCs: ultra-high temperature ceramic materials for extreme environment applications / E. Wuchina [e.a.] // Electrochemical Society Interface. – 2007. – № 16 (4). – P. 30-36
15. Talmy, I.G. High-temperature chemistry and oxidation of ZrB<sub>2</sub> ceramics containing SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, and TaSi<sub>2</sub> / I.G. Talmy, J.A. Zaykoski, M.M. Opeka // J. Am. Ceram. Soc. – 2008. – № 91 (7). – P. 2250-2257
16. Mashayekh, Sadjad Effects of SiC or MoSi<sub>2</sub> second phase on the oxide layers structure of HfB<sub>2</sub>-based composites / Sadjad Mashayekh, Hamid RezaBaharvandi // Ceramics International. – 2017. – № 43 (17). – P. 15053-15059
17. Sciti, D. Oxidation behaviour of a pressureless sintered HfB<sub>2</sub>–MoSi<sub>2</sub> composite / D. Sciti, A. Balbo, A. Bellosi // Journal of the European Ceramic Society. – 2009. – . – № 29 (9). – P. 1809-1815

18. Sciti, D. Oxidation behaviour of  $\text{HfB}_2$ -15 vol.%  $\text{TaSi}_2$  at low, intermediate and high temperatures / D. Sciti, V. Medri, L. Silverstoni // *Scripta Materialia*. – 2010. – № 63 (6). – P. 601-604
19. Transmission electron microscopy on Zr- and Hf-borides with  $\text{MoSi}_2$  additions: densification mechanisms / L. Silverstoni [e.a.] // *J. Mater. Res.* – 2010. – № 25 (5). – P. 828-834
20. Sintering and mechanical properties of  $\text{ZrB}_2$ - $\text{TaSi}_2$  and  $\text{HfB}_2$ - $\text{TaSi}_2$  ceramic composites / D. Skiti [e.a.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2008. – № 91 (10). – P. 3285-3291 *Ceramic Matrix Composites: Fiber reinforced ceramics and their applications* (ed. Walter Krenkel). 2008, Wiley, 440 p.
21. Wang, P. Fracture behavior of precracked nanocrystalline materials with grain size gradients / P. Wang, X. Yang, X. Tian // *J. Mater. Res.* – 2015. – № 30 (5). – P. 709-716.
22. Silverstoni, L. Superstrong materials for temperatures exceeding 2000 °C / L. Silverstoni, H.-J. Kleebe, W.G. Fahrenholtz // *Scientific Reports*. – 2017. – № 7. – P. 40730
23. Upadhyaya, G.S. *Powder Metallurgy Technology* / G.S. Upadhyaya. – Cambridge: Cambridge International Science Publishing Ltd, 1998. – 176 p.
24. *Advances in High Temperature Ceramic Matrix Composites and Materials for Sustainable Development, Volume 263* / M. Singh [e.a.]. – New York City : Wiley, 2016. – 592 p.
25. *Concise Encyclopedia of Combustion Synthesis: History, Theory, Technology, and Products*. Eds / I. Borovinskaya [e.a.]. – Elsevier, 2017. – 466 p.
26. Self-Propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings / E.A. Levashov [e.a.] // *International Materials Reviews*. – 2017. – № 62 (4). – P. 203-239

27. Rogachev, A.S. Combustion for material synthesis / A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan. – Taylor & Francis Group, 2015. – 424 с
28. Effect of in situ grown SiC nanowires on microstructure and mechanical properties of C/SiC composites / B. Pei [e.a.] // Ceramics International. – 2014. – № 95 (4). – P. 5191-5195
29. Toughening by SiC nanowires in a dense SiC-Si, ceramic coating for oxidation protection of C/C composites / Y. Chu [e.a.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2012. – № 95 (11). – P. 3691-3697
30. Mechanical and thermal properties of Cf/SiC composites reinforced with carbon nanotube grown in situ / J. Hu [e.a.] // Ceramics International. – 2013. – № 39 (3). – P. 3387-3391
31. Recent progress in synthesis, properties and potential applications of SiC nanomaterials / R. Wu [e.a.] // Progress in Materials Science. – 2015. – № 72. – P. 1-60
32. Preparation of in situ grown silicon carbide nanofibers radially onto carbon fibers and their effects on the microstructure and flexural properties of carbon/carbon composites / X. Lu [e.a.] // Carbon. – 2013. – № 59. – P. 176-183
33. Gromov, A.A. Nitride ceramics: combustion synthesis, properties and applications / A.A. Gromov, L.N. Chukhlomina. – Wiley VCH, 2014. – 360 p.
34. Orru, R. Spark plasma sintering of SHS powders / R. Orru, G. Cao, W.G. Fahrenholtz // Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2017. – P. 349-351
35. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1998, - 744 с.
36. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. – М.: Атомиздат, 1975, - 375 с

37. Корнилов И.И. Металлиды и взаимодействие между ними. – М.: Наука, 1964, - 181 с.
38. Wang X.B. The electronic structure and chemical stability of the  $AlB_2$ -type transition-metal diborides / Wang X.B., Tian D.C., Wang L.L. // J. Phys.: Condens. Matter. – 1994. – V. 6 – P.10185–10192.
39. Bittermann H. Critical assessment and thermodynamic calculation of the ternary system boron-hafnium-titanium (B-Hf-Ti) / Bittermann H., Rogl P. // J. Phase Equilib. – 1997. – V. 18 – № 1 – P.24–47.
40. Wong-Ng W. Reference X-Ray Diffraction Powder Patterns of Fifteen Ceramic Phases / Wong-Ng W.,McMurdie H.F., Paretzkin B., Zhang Y., Davis K.L., Hubbard C.R., Dragoo A.L., Stewart J.M. // Powder Diffr.–1987. – V. 2 – № 04 – P.257–265.
41. Ordan'yan S.S. Interaction in  $ZrN$ - $ZrB_2$  and  $HfN$ - $HfB_2$  systems / Ordan'yan S.S., Chupov V.D. // Inorg. Mater. – 1984. – V. 20 – P.1719–1722.
42. Ordan'yan S.S. Interaction in the  $HfB_2$ -W system / Ordan'yan S.S., Kosterova N.V., Maksimova N.M. //Inorg. Mater. – 1980. – V. 16 – P.581–583.
43. Samsonov G.V. Thermophysical properties of transition metal carbides and diborides / Samsonov G.V., Bolgar A.S., Guseva E.A., Klochkov L.A., Kovenskaya B.A., Serebryakova T.I., Timofeeva I.I., Turchanin A.G., Fesenko V.V. // High Temp. - High Pressures. – 1973. – V. 5 – P.29–33.
44. Castaing J. Properties and Uses of Diborides / под ред. V.I. Matkovich. Berlin: Springer, 1977. – P. 390-412.
45. Tanaka T. Fermi surface measurement of  $ZrB_2$  by the de Haas-van Alphen effect / Tanaka T., Ishizawa Y., Bannai E., Kawai S. // Solid State Commun. – 1978. – V. 26 – № 12 – P.879–882.

46. Rogl P. A critical review and thermodynamic calculation of the binary system: Zirconium-boron / Rogl P., Potter P.E. // *Calphad* – 1988. – V. 12 – № 2 – P.191–204.
47. Tanaka K. Refinement of crystallographic parameters in transition metal disilicides with the C11b, C40 and C54 structures / Tanaka K., Nawata K., Inui H., Yamaguchi M., Koiwa M. // *Intermetallics* – 2001. – V. 9 – № 7 – P.603–607.
48. Knyshev E.A. Synthesis of transition metal borides and their properties / Knyshev E.A., Novgorodtsev V.M., Plyshevski U.S., Kobayakov V.A., Stepanova Z.G., Svistunov V.V., Becketov A.R. // *Journal of the Less Common Metals* – 1976. – V. 47 – P.273–278.
49. Baker, H. *ASM Handbook, Volume 3: Alloy Phase Diagrams* / H. Baker, H. Okamoto. – ASM International, 1992. – 1741 p.
50. Самсонов, Г.В. Тугоплавкие соединения (справочник), 2-е изд. / Г.В. Самсонов, И.М. Виноцкий. – Москва : Металлургия, 1976. – 650 с.
51. Steinitz, R. System Molybdenum-Boron and Some Properties of The Molybdenum-Borides / R. Steinitz, I. Binder, D. Moscovitz // *Journal of metals*. – 1952. – P. 983-987
52. Rajpoot, P. Physical properties of molybdenum monoboride: Ab-initio study / P. Rajpoot, A. Rastogi, U.P. Verma // *Philosophical Magazine*. – 2018. – № 98 (5). – P. 422-436
53. TaB<sub>2</sub>-based ceramics: Microstructure, mechanical properties and oxidation resistance / L. Silverstoni [e.a.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2012. – № 32 (1). – P. 97-105
54. Suitability of ultra-refractory diboride ceramics as absorbers for solar energy applications / D. Skiti [e.a.] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2013. – № 109. – P. 8-16



55. The addition of lanthanum hexaboride to zirconium diboride for improved oxidation resistance / X. Zhang [e.a.] // Scripta Materialia. – 2007. – № 57 (11). – P. 1036-1039
56. Monteverde, F. The resistance to oxidation of an HfB<sub>2</sub>–SiC composite, Journal of the European Ceramic Society / F. Monteverde, A. Bellosi, U.P. Verma // Journal of the European Ceramic Society. – 2005. – № 25 (7). – P. 1025-1031
57. Modeling Oxidation Kinetics of SiC-Containing Refractory Diborides / T.A. Parthasarathy [e.a.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2011. – № 95 (1). – P. 338-349
58. Fahrenholtz, W. G Oxidation of ultra-high temperature transition metal diboride ceramics / W. G Fahrenholtz, G. E Hilmas // International Materials Reviews. – 2012. – . – № 57 (1). – P. 61-72
59. Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium / W.G. Fahrenholtz [e.a.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2007. – № 90 (5). – P. 1347-1364
60. Physical properties of group IV transition-metal silicides / G.V. Samsonov [e.a.] // Soviet Physics Journal. – 1975. – № 18 (9). – P. 1276-1280
61. Гельд, П.В. Силициды переходных металлов четвёртого периода / П.В. Гельд, Ф.А. Сидоренко. – Москва: Металлургия, 1971. – 582 с.
62. Гладшевский, Е.И. Кристаллохимия силицидов и германидов / Е.И. Гладшевский, Ф.А. Сидоренко. – Москва : Металлургия, 1971. – 296 с.
63. С Самсонов, Г.В. Силициды / Г.В. Самсонов, Л.А. Дворина, Б.М. Рудь. – Москва : Металлургия, 1979. – 272 с.
64. Engström, I. Thermal expansion studies of the group IV-VII transition-metal disilicides / I. Engström, B. Lönnberg // Journal of Applied Physics. – 1988. – № 63 (9). – P. 4476-4484

65. Thermal and Mechanical Properties of  $\alpha$ -MoSi<sub>2</sub> as a High-Temperature Material / A. Mohamad [e.a.] // *Physica Status Solidi (b)*. – 2017. – № 255 (4). – P. 1700448
66. Pan, Y. Insight into the oxidation mechanism of MoSi<sub>2</sub>: Ab-initio calculations / Y. Pan, S. Wang // *Ceramics International*. – 2018. – № 44 (16). – P. 19583-19589
67. Sharif, A.A. High-Temperature Oxidation of MoSi<sub>2</sub> / A.A. Sharif, S. Wang // *Journal of Materials Science*. – № 45 (4). – P. 865-870
68. Chou, T.C. Mechanism of MoSi<sub>2</sub> pest during low temperature oxidation / T.C. Chou, T.G. Neieh // *J. Mater. Res.* – 1993. – № 8.
69. Abderrazak, H. Silicon Carbide: Synthesis and Properties / H. Abderrazak, E.S. Hmida // *Properties and Applications of Silicon Carbide*. – 2011. – P. 361-388
70. Pensl, G. Electrical and optical characterization of SiC / G. Pensl, W.J. Choyke // *Physics B*. – 1993. – № 185. – P. 264-283
71. Stein, R.A. Control of polytype formation by surface energy effects during the growth of SiC monocrystals by the sublimation method / R.A. Stein, P. Lanig // *Journal of Crystal Growth*. – 1993. – № 131. – P. 71-74
72. Stein, R.A. Influence of surface energy on the growth of 6H- and 4H-SiC polytypes by sublimation / R.A. Stein, P. Ianig, S. Leibenzeder // *Materials Science and Engineering B*. – 1992. – № 11. – P. 69-71
73. Super-conductivity in carrier-doped silicon carbide / T. Muranaka [e.a.] // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2008. – № 9 (0044204). – P. 1-8
74. Taylor, A. Proc. Conf. on Silicon Carbide, Boston, USA, 1959 / A. Taylor, R.M. Jones. – New York City : Pergamon Press, 1960. – 147 p.

75. Adamsky, R.F. Oxidation of Silicon Carbide in the Temperature Range 1200 to 1500° / R.F. Adamsky // J. Phys. Chem. – 1959. – . – V. 63, № 2. – P. 305-307.
76. Mesquita de Gomes, A.H. Refinement of the crystal structure of SiC type 6H / A.H. Mesquita de Gomes // Acta Crystallographica. – 1967.– V. 23, – P. 610.
77. L.G. Matus [e.a.] // Inst. Phys. Conf Ser. (UK) no.137. – 1993. – V. 3, № 1. – P. 8–85.
78. K. Fekade [e.a.] // Inst. Phys. Conf Ser. (UK) no.137. – 1993. – V. 3, № 1. – P. 92–189.
79. Лебедева Ю. Е., Попович Н. В., Орлова Л. А. ЗАЩИТНЫЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ SiC // Труды ВИАМ. 2013. №2. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/zaschitnye-vysokotemperaturnye-pokrytiya-dlya-kompozitsionnyh-materialov-na-osnove-sic> (дата обращения: 07.02.2020).
80. Zheng, Z. Oxidation of Single-Crystal Silicon Carbide / Z. Zheng, P. Ianig, S. Leibenzeder // Journal of The Electrochemical Society. – 1990. – № 137 (9). – P. 2812
81. Effect of particle size on oxidation of silicon carbide powders / J. Quanli [e.a.] // Ceramics International. – 2007. – № 33 (2). – P. 309-313
82. Opila, E.J. Variation of the Oxidation Rate of Silicon Carbide with Water-Vapor Pressure / E.J. Opila, P. Ianig, S. Leibenzeder // Journal of the American Ceramic Society. – 2004. – № 82 (3). – P. 625-636
83. Growth of SiO<sub>2</sub> on SiC by dry thermal oxidation: mechanisms / I. Vickridge [e.a.] // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2007. – № 40 (20). – P. 6254-6263

84. A Kinetic Model of Silicon Carbide Oxidation Based on the Interfacial Silicon and Carbon Emission Phenomenon / Y. Hijikata [e.a.] // Applied Physics Express. – 2009. – № 40 (20). – P. 021203
85. Costello, J.A. Oxidation Kinetics of Hot-Pressed and Sintered alpha-SiC / J.A. Costello, R.E. Tressler, S. Leibenzeder // Journal of the American Ceramic Society. – 1981. – . – № 64 (6). – P. 327-331
86. Microstructure and mechanical properties of high-entropy borides derived from boro/carbothermal reduction / Y. Zhang [e.a.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2019. – № 39 (13). – P. 3920-3924
87. ZrB<sub>2</sub> powders prepared by boro/carbothermal reduction of ZrO<sub>2</sub>: The effects of carbon source and reaction atmosphere / Y. Zhang [e.a.] // Powder Technology. – 2019. – № 39 (13). – P. 462-466
88. Synthesis of sub-micro sized high purity zirconium diboride powder through carbothermal and borothermal reduction method / G.-S. An [e.a.] // Ceramics International. – 2017. – № 43 (8). – P. 5896-5900
89. Preparation and characterization of ZrB<sub>2</sub>–SiC composite powders from zircon via microwave-assisted boro/carbothermal reduction / X. Deng [e.a.] // Ceramics International. – 2015. – № 41 (10). – P. 11419-11426
90. Synthesis of ZrB<sub>2</sub> powders by carbothermal and borothermal reduction / E.-Y. Jung [e.a.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – № 538. – P. 164-168
91. Review on Ultra High Temperature Boride Ceramics / B.R. Golla [e.a.] // Progress in Materials Science. – 2020. – P. 100651
92. Совместный карботермический синтез порошков в системе B<sub>4</sub>C–SiC–TiB<sub>2</sub> / Т.В. Коцарь [e.a.] // Новые огнеупоры. – 2017. – № 3. – P. 139-143
93. Орданьян, С. С. Физико-химический базис создания новой керамики с участием борсодержащих тугоплавких соединений и практика его

реализации / С. С. Орданьян, В. И. Румянцев, Д. Д. Несмелов, Д. В. Кораблёв // Новые огнеупоры. – 2012. – № 3. – С. 153–156

94. Moissan, H. Nouvelles Reserches sur le Chrome / H. Moissan, R.E. Tressler, S. Leibenzeder // C. R. Séances. – 1894. – . – № 119. – P. 185

95. Tucker, S.A. The preparation of a new metal boride / S.A. Tucker, H.R. Moody // Proc. Chem. Soc. – 1901. – № 17. – P. 129

96. Agte, C. Methoden zur Reindarstellung hochschmelzender carbide, nitride und boride und Beschreibung einiger ihrer Eigenschaften / C. Agte // Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. – 1931. – .№ 198. – P. 233

97. Coster, D. On the new element hafnium / D. Coster // Nature. – 1923. – № 111. – P. 185

98. Kiessling, R. A method for preparing boron of high purity / R. Kiessling // Acta Chem. Scand. 2. – 1948. – P. 707-712

99. Kiessling, R. The borides of tantalum / R. Kiessling // Acta Chem. Scand. 3. – 1949. – P. 603

100. Kiessling, R. The binary system chromium–boron / R. Kiessling // Acta Chem. Scand. 3. – 1949. – P. 595

101. Kiessling, R. The crystal structures of molybdenum and tungsten borides / R. Kiessling // Acta Chem. Scand. 1. – 1947. – P. 893

102. Kiessling, R. The binary system zirconium–boron / R. Kiessling // Acta Chem. Scand. 3. – 1949. – P. 90

103. Peshev, P. On the preparation of some chromium, molybdenum, and tungsten borides / P. Peshev, G. Bliznakov, L. Leyarovska // J. LessCommon Met. – 1967. – № 13. – P. 241

104. Peshev, P. On the borothermic preparation of titanium, zirconium, and hafnium borides / P. Peshev, G. Bliznakov // J. LessCommon Met. – 1967. – № 14. – P. 23

105. Peshev, P. On the borothermic preparation of some vanadium, niobium, and tantalum borides / P. Peshev, L. Leyarovska, G. Bliznakov // J. LessCommon Met. – 1968. – № 15. – P. 259
106. Bliznakov, G. A thermodynamic study of the reactions in the chemical transport of boron / G. Bliznakov, P. Peshev // J. LessCommon Met. – 1976. – № 47. – P. 61
107. Kuz'ma, Y.B. Polymorphic transformations of  $W_2B_5$  / Y.B. Kuz'ma, T.I. Serebryakova, A.M. Plakhina // Zh. Neorg. Khim. – 1968. – № 12. – P. 559
108. Nelson, J.A. Refractory bodies composed of boron and titanium carbides bonded with metals / J.A. Nelson, T.A. Willmore, R.C. Womeldorph // J. Electrochem. Soc. – 1951. – № 98. – P. 465
109. Vacuum thermal production of borides of refractory metals and investigation of several boride systems / G.A. Meerson [e.a.] // Sbornik Nauch Trudov Moskov. Univ. Tsvetnykh Metal. I Zolota. – 1955. – № 25. – P. 209
110. Meyer, R. The borides of titanium and zirconium preparation, properties, and applications / R. Meyer, H. Pastor // Bull. Soc. Fr. Ceram. – 1965. – № 66. – P. 59
111. Investigations on synthesis of  $ZrB_2$  and development of new composites with  $HfB_2$  and  $TiSi_2$  / J.K. Sonber [e.a.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2011. – № 29 (1). – P. 21-30
112. Thompson, R. The chemistry of metal borides and related compounds / R. Thompson // Progress in Boron Chemistry. – 1970. – № 2. – P. 173-230
113. Markovskii, L.Ya. A magnesium thermic method for the preparation of metal borides / L.Ya. Markovskii, N.V. Verkshina // Zh. Prikl. Khim. – 1967. – . – № 40. – P. 1824
114. Andrieux, J.L. Making metallic powders by electrolysis of fused salts / J.L. Andrieux // Rev. Metall. – 1948. – № 45. – P. 49

115. Roos, A. Boron derivatives, metallic borides, and their uses / A. Roos // *Chim. Ind.* – 1959. – № 82. – P. 339
116. Gebhardt, J.J. Vapor-deposited borides of group IVA metals / J.J. Gebhardt, R.F. Cree // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1965. – № 48. – P. 262
117. Investigations on synthesis of  $\text{HfB}_2$  and development of a new composite with  $\text{TiSi}_2$  / J.K. Sonber [e.a.] // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.* – 2010. – № 28 (2). – P. 201-210
118. Гурин, В.Н. Методы синтеза тугоплавких соединений переходных металлов и перспективы их развития / В.Н. Гурин. // *Успехи химии.* – 1972. – Т. 41, № 4. – С. 616-647.
119. K. Hoschowa, Y Sugimoto, N. Komatsu // *J. Jpn. Soc. Heat. Treat.* – 1980. – V. 20. – P. 130.
120. Arai, T. Carbide Coating and Boriding of Chromium-Plated Steel by Immersion Process in Fused Borax Bath / T. Arai, Y Sugimoto, N. Komatsu // *J. Met. Finish. Soc. Jpn.* – 1981. – Т. 32. – С. 240.
121. Е.Н. Щенников, Г.И. Беляева, Н.Г. Илющенко // *Журн. прик. химии.* – 1965. – Т. 38. – С. 197.
122. P. Fellner, K. Maliasovsky, P. Fellner // *Electrodepos. Surf. Treat.* – 1975. – V. 3. – P. 235.
123. А.А. Афанасьев, С.Я. Пасечник // *Защит, покрытия на металлах.* – 1974. – Т. 8. – С. 34-36.
124. I.D. Kellner // *J. Electrochem. Soc.* – 1973. – V. 120. – P. 713.
125. Makyta, M. Mechanism of the cathode process in the electrolytic boriding in molten salts / M. Makyta, K. Matiasovsky, P. Fellner // *Electrochimica Acta.* – 1984. – . – V. 29, № 12. – P. 1653-1657.
126. D.H. Baker // *J. Met.* – 1964. – V. 16. – P. 873.

127. G.M. Rao., O. Elewell, R.S. Feigelson // J. Electrochem. Soc.– 1981. – V. 128. – P. 1798.

128. Современные проблемы высокотемпературного электрохимического синтеза соединений переходных металлов IV - VI групп / В.И. Шаповал [и др.] // Успехи химии. – 1995. – № 64 (2).

129. Получение диборидов циркония, титана и магния металлотермическим восстановлением / К.С. Кампос [и др.] // Новые огнеупоры. – 2013. – № 10. – С. 37-43

130. Naslain, R. Alkali metal borides. In Boron and Refractory Borides / R. Naslain, J. Etourneau, P. Hagenmuller // Springer-Verlag: Berlin. – 1977. – P. 262-292

131. Fahrenholtz, W.G. Synthesis of ultra-refractory transition metal diboride compounds / W.G. Fahrenholtz, J. Binner, J. Zou // Journal of Materials Research. – 2016. – № 31 (18). – P. 2757-2772

132. Preparation of refractory metal diboride powder by reducing refractory metal oxide with calcium hexaboride / Y. Wang [e.a.] // Ceramics International. – 2019. – № 45 (12). – P. 15772-15777

133. Simonenko E.P. Synthesis of nanocrystalline silicon carbide using the sol-gel technique / Simonenko E.P., Simonenko N.P., Derbenev A. V., Nikolaev V.A., Grashchenkov D. V., Sevastyanov V.G., Kablov E.N., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. – 2013. – V. 58 – № 10 – P.1143–1151

134. Севастьянов В.Г. Получение нитевидных кристаллов карбида кремния с применением золь-гель метода в объеме SiC-керамики / Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Гращенко Д.В., Солнцев С.С., Ермакова Г.В., Прокопченко Г.М., Каблов Е.Н., Кузнецов Н.Т. // Композиты и наноструктуры – 2014. – Т. 6 – № 4 – С.198–211.



135. Симоненко Е.П. Влияние условий карбонизации ксерогелей на реакционную способность высокодисперсных составов  $\text{SiO}_2$ -С при золь-гель синтезе нанокристаллического карбида кремния / Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Г.П. Копица, V. Pipich, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Журн. неорганич. хим. – 2016. – Т. 11.

136. Li J. Carbothermal reaction of silica-phenol resin hybrid gels to produce silicon nitride/silicon carbide nanocomposite powders / Li J., Riedel R. // J. Am. Ceram. Soc. – 2007. – V. 90 – № 12 – P.3786–3792

137. Narisawa M. Carbon-silica alloy material as silicon carbide precursor prepared from phenol resin and ethyl silicate / Narisawa M., Yamane K., Okabe Y., Okamura K., Kurachi Y. // J. Mater. Res. – 1999. – V. 14 – № 12 – P.4587–4593

138. Pavelko R.G. Silicon carbide transport during carbothermic reduction of  $\text{SiO}_2$ : Thermodynamic evaluation and experimental study / Pavelko R.G., Sevast'yanov V.G., Ezhov Y.S., Kuznetsov N.T. // Inorg. Mater. – 2007. – V. 43 – № 7 – P.700–703.

139. Sevastyanov V.G. Thermodynamic analysis of the production of silicon carbide via silicon dioxide and carbon / Sevastyanov V.G., Ezhov Y.S., Simonenko E.P., Kuznetsov N.T. // Mater. Sci. Forum – 2004. – V. 457-460 – P.59–62.

140. Kuznetsov, N.T. Precursors for Carbide, Nitride and Boride Synthesis / N.T. Kuznetsov // Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides. – 1999. – P. 223-245

141. Carbothermal synthesis of binary (MX) and ternary ( $\text{M}_1\text{M}_2\text{X}$ ) carbides, nitrides and borides from polymeric precursors / D.R. Stanley [e.a.] // Journal of Materials Chemistry. – 1992. – № 2 (2). – P. 149

142. Rice, G. W Zirconium Borohydride as a Zirconium Boride Precursor / G. W Rice, R. L Woodin // Journal of the American Ceramic Society. – 1998. – № 71 (4). – P. 181-183

143. Synthesis, Characterization, and Microstructure of Hafnium Boride-Based Composite Ceramics Via Preceramic Method / T. Cai [e.a.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2013. – № 96 (6). – P. 1999-2004
144. Forsthoefer, K. Precursor routes to Group 4 metal borides, and metal boride/carbide and metal boride/nitride composites / K. Forsthoefer, L. G. Sneddon // Journal of Materials Science. – 2004. – № 39 (19). – P. 6043-6049
145. Su, K. A polymer precursor route to metal borides / K. Su, L. G. Sneddon // Chemistry of Materials. – 1993. – № 5 (11). – P. 1659-1668
146. Mechanochemical and volume combustion synthesis of  $ZrB_2$  / B. Akgün [e.a.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2011. – № 29 (5). – P. 601-607
147. Setoudeh, N. Formation of zirconium diboride ( $ZrB_2$ ) by room temperature mechanochemical reaction between  $ZrO_2$ ,  $B_2O_3$  and Mg / N. Setoudeh, N.J Welham // Journal of Alloys and Compounds. – 2006. – . – № 420 (1-2). – P. 225-228
148. Synthesis of  $HfB_2$  powders by mechanically activated borothermal reduction of  $HfCl_4$  / N. Akçamlı [e.a.] // Ceramics International. – 2016. – № 42 (3). – P. 3797-3807
149. Zakeri, M. Mechanochemical synthesis of  $MoSi_2$ – $SiC$  nanocomposite powder / M. Zakeri, M. Ahmadi // Ceramics International. – 2012. – № 38 (4). – P. 2977-2982
150. Sopicka-Lizer, M. Mechanochemical processing of non-oxide systems with highly covalent bonds / M. Sopicka-Lizer // High-Energy Ball Milling. – 2010. – P. 167-192
151. Guo, S. Mechanochemical Processing of Nanocrystalline Zirconium Diboride Powder / S. Guo, C. Hu, Y. Kagawa // Journal of the American Ceramic Society. – 2011. – № 94 (11). – P. 3643-3647

152. Formation of Diborides of Groups IV–VI Transition Metals During Mechanochemical Synthesis / G. N. Makarenko [e.a.] // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2015. – № 53 (9-10). – P. 514-521
153. Mechanochemical synthesis of  $Ti_{1-x}Zr_xB_2$  and  $Ti_{1-x}Hf_xB_2$  solid solutions / M.A. Avilés [e.a.] // Ceramics International. – 2011. – № 37 (6). – P. 1895-1904
154. Chemical vapor condensation of nanostructured ceramic powders / W. Chang [e.a.] // Nanostructured Materials. – 1994. – № 4 (3). – P. 345-351
155. John S. McFeaters, Method of making carbide, nitride and boride powders. // Patent US4851262A
156. Shigeta, M. Multi-component co-condensation model of Ti-based boride/silicide nanoparticle growth in induction thermal plasmas / M. Shigeta, T. Watanabe // Thin Solid Films. – 2007. – № 515 (9). – P. 4217-4227
157. Particle size of vanadium and chromium borides and carbides in a plasma flux / I. V. Nozdrin [e.a.] // Steel in Translation. – 2011. – № 41 (10). – P. 799-804
158. Nanoscaled Metal Borides and Phosphides: Recent Developments and Perspectives / S. Carenco [e.a.] // Chemical Reviews. – 2013. – № 113 (10). – P. 7981-8065
159. Formation mechanism of titanium boride nanoparticles by RF induction thermal plasma / Y. Cheng [e.a.] // Chemical Engineering Journal. – 2012. – № 183. – P. 483-491
160. Cheng, Y. Synthesis of Niobium Boride Nanoparticle by RF Thermal Plasma / Y. Cheng, T. Choi, S. Watanabe // Journal of Physics: Conference Series. – 2013. – № 441. – P. 012031

161. Merzhanov, A.G. Self-propagating high-temperature synthesis of refractory inorganic compounds / A.G. Merzhanov, I.P. Borovinskaya // Dokl. Chem. – 1972. – № 204 (2). – P. 429-431
162. Combustion synthesis of advanced materials: principles and applications / A. Varma [e.a.] // Adv. Chem. Eng. – 1998. – № 24. – P. 79-226
163. Merzhanov, A.G. The chemistry of self-propagating high-temperature synthesis / A.G. Merzhanov // J. Mat. Chem. – 2004. – № 14 (12). – P. 1779-1786
164. Merzhanov, A.G. SHS of nano-powders, in: Lessons in nanotechnology from traditional materials to advanced ceramics / A.G. Merzhanov, I.P. Borovinskaya, A.E. Sytchev // Dijon, France : Techna Group Srl. – 2005. – P. 1-27
165. Aruna, S.T. Combustion synthesis and nanomaterials / S.T. Aruna, A.S. Mukasyan // Current Op. Sol. State & Mater. Sci. – 2008. – № 12. – P. 44-50
166. Munir, Z.A. Self-propagating exothermic reactions: the synthesis of high-temperature materials by combustion / Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini // Mater. Sci. Reports. – 1989. – № 3 (7-8). – P. 277-365
167. Moore, J.J. Combustion synthesis of advanced materials / J.J. Moore, H.J. Feng // Prog. Mater. Sci. – 1995. – № 39. – P. 243
168. Merzhanov, A.G. Solid Combustion / A.G. Merzhanov, A.S. Mukasyan. – Moscow : Torus Press, 2007. – 336 p.
169. Mukasyan, A.S. Combustion of heterogeneous systems: fundamentals and applications for materials synthesis / A.S. Mukasyan, K.S. Martirosyan. – Kerala : Transworld Res. Network, 2007. – 245 p.
170. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е.А Левашов [и др.]. – Москва : Изд. дом «МИСиС», 2011. – 377 с.
171. Smolyakov, V.K. Effects of boundary kinetics in stationary combustion in a gas-free system / V.K. Smolyakov, E.A Nekrasov, Yu.M. Maksimov //

Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 1982. – № 18 (3). – P. 312-315

172. Nekrasov, E.A Dependence of the burning rate of transition-metal-boron systems on the component ratio / E.A Nekrasov, V.K. Smolyakov // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 1985. – № 21 (1). – P. 99-101

173. Borovinskaya, I.P. Chemical classes of the SHS processes and materials / I.P. Borovinskaya // Pure Appl Chem. – 1992. – № 64(7). – P. 919-940

174. Merzhanov, A.G., Shkiro, V.M., Borovinskaya, I.P., U.S.S.R. // Inventor's Certificate 255221, 1967 // U.S. Patent 3726643, 1973

175. Regularities and mechanism of combustion of the system Ti-B-Fe / Yu.M. Maksimov [e.a.] // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 1984. – № 20 (2). – P. 192-197

176. Structural transformations of powder mixture components in a gasless combustion wave / A.I. Kirdyashkin [e.a.] // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 1989. – № 25 (6). – P. 718-723

177. Zenin, A.A. Thermal wave structure in SHS processes - By the example of boride synthesis / A.A. Zenin, A.G. Merzhanov, G.A. Nersisyan // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 1981. – № 17 (1). – P. 63-71

178. Combustion wave propagation mechanism in titanium-boron mixtures / A.A. Zenin [e.a.] // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 1980. – № 16 (2). – P. 163-167

179. Dunmead, S.D. Temperature profile analysis in combustion synthesis: I, theory and background / S.D. Dunmead, Z.A. Munir, J.B. Holt // J. Amer. Ceram. Soc. – 1992. – № 75(1). – P. 175-179

180. Popov, K.V. Study of high-temperature reaction of Ti with B by the method of electrothermal explosion / K.V. Popov, V.A. Knyazik, A.S. Shteinberg // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 1993. – № 29 (1). – P. 77-81

181. Nozari, A. Synthesis and characterization of nano-structured TiB<sub>2</sub>

processed by milling assisted SHS route / A. Nozari, A. Atai, S. Heshmati-Manesh // Materials Characterization. – 2012. – № 73. – P. 96-103

182. Production of nanocrystalline TiB<sub>2</sub> powder through self-propagating high temperature synthesis (SHS) of TiO<sub>2</sub>–H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>–Mg mixture / S. Gadakary [e.a.] // Advances in Applied Ceramics. – 2014. – № 113 (7). – P. 419-426

183. Erdem Çamurlu, H. Preparation of nano-size ZrB<sub>2</sub> powder by self-propagating high-temperature synthesis / H. Erdem Çamurlu, F. Maglia // Journal of the European Ceramic Society. – 2009. – № 29 (8). – P. 1501-1506

184. Yeh, C.L. A comparative study on combustion synthesis of Ta–B compounds / C.L. Yeh, H.J. Wang // Ceramics International. – 2011. – № 37 (5). – P. 1569-1573

185. Yeh, C.L. Combustion synthesis of vanadium borides / C.L. Yeh, H.J. Wang // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – № 509 (7). – P. 3257-3261

186. Yeh, C.L. Preparation of niobium borides NbB and NbB<sub>2</sub> by self-propagating combustion synthesis / C.L. Yeh, W.H. Chen // Journal of Alloys and Compounds. – 2006. – № 420 (1-2). – P. 111-116

187. Dynamic of Phase Formation During SHS Processes / A.G. Merzhnov [e.a.] // Ann. Chim. Fr. – 1995. – № 20 (3-4). – P. 123-138

188. Combustion and Structure Formation in the Mechanoactivated Cr–B / V.V. Kurbatkina [e.a.] // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2008. – № 17 (3). – P. 189-194

189. Obtaining the composite MoB material by means of force SHS compacting with preliminary mechanical activation of Mo–10%B mixture / E.N. Eremina [e.a.] // Chem. Sustainable Dev. – 2005. – № 13. – P. 197-204

190. Kashireninov, O.E. A DMS kinetic study of the boron oxides vapor in the combustion front of SHS system Mo + B / O.E. Kashireninov, I.A. Yuranov // Symposium (International) on Combustion. – 1994. – № 25 (1). – P. 1169-1675

191. Yeh, C.L. Preparation of borides in Nb–B and Cr–B systems by combustion synthesis involving borothermic reduction of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / C.L. Yeh, H.J. Wang // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – № 490 (1-2). – P. 366-371
192. Yeh, C.L. Formation of chromium borides by combustion synthesis involving borothermic and aluminothermic reduction of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / C.L. Yeh, J.Z. Lin, H.J. Wang // Ceramics International. – 2012. – № 38 (7). – P. 5691-5697
193. Yeh, C.L. Preparation of molybdenum borides by combustion synthesis involving solid-phase displacement reactions / C.L. Yeh, W.S. Hsu // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – № 457 (1-2). – P. 191-197
194. Self-propagating high-temperature synthesis of refractory boride ceramics (Zr,Ta)B<sub>2</sub> with superior properties / V.V. Kurbatkina [e.a.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2018. – № 38 (4). – P. 1118-1127
195. Kurbatkina, V.V. Combustion synthesis of ultra-high-temperature materials based on (Hf,Ta)B<sub>2</sub>. Part 1: The mechanisms of combustion and structure formation / V.V. Kurbatkina, E.I. Patsera, E.A. Levashov // Ceramics International. – 2018. – . – № 45 (3). – P. 4067-4075
196. Part 2. Structure, mechanical and thermophysical properties of consolidated ceramics based on (Hf,Ta)B<sub>2</sub> / V.V. Kurbatkina [e.a.] // Ceramics International. – 2019. – № 45 (3). – P. 4076-4083
197. Новиков, Н.П. Термодинамический анализ реакции СВС / Н.П. Новиков, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов // Процессы горения в химической технологии и металлургии. – 1975. – P. 174- 188
198. Новиков, Н.П. Зависимость состава продукта и скорости горения в системах металл-бор от соотношения реагентов / Н.П. Новиков, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов // Физика горения и взрыва. – 1974. – № 2. – С. 201-206

199. Безгазовое горение смесей порошков переходных металлов с бором / И.П. Боровинская [и др.] // Физика горения и взрыва. – 1974. – № 10 (1). – С. 4-15
200. Боровинская, И.П. Синтез боридов из окислов в самораспространяющемся режиме / И.П. Боровинская, Н.П. Новиков // Процессы горения в химической технологии и металлургии. – 1975. – С. 131-136
201. Акопян, А.Г. Взаимодействие титана, бора и углерода в режиме горения / А.Г. Акопян, С.К. Долуханян, И.П. Боровинская // Физика горения и взрыва. – 1978. – № 2. – С. 70-75
202. Мержанов, А.Г. Синтез боридов в режиме горения / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, Н.П. Новиков // Отчет ОИХФ АН СССР. – 1974. – С. 96
203. Мамян, С.С. Термодинамический анализ возможности получения диборидов некоторых металлов из элементов окислов и галогенидов в режиме горения / С.С. Мамян, А.Г. Мержанов. – Черногловка : Препринт ОИХФ АН СССР, 1978. – 23 с.
204. Мержанов, А.Г. Закономерности и механизм горения пиротехнических смесей титана и бора / А.Г. Мержанов. – Черногловка : Препринт ОИХФ АН СССР, 1978. – 11 с.
205. Шкиро, В.М. Капиллярное растекание жидкого металла при горении смесей титана с углеродом / В.М. Шкиро, И.П. Боровинская // Физика горения и взрыва. – 1976. – Т. 6. – С. 945-948.
206. Kiessling, R. The Binary System Zirconium-Boron / R. Kiessling, B. Post // Acta Chem. Scand. – 1949. – V. 3, № 1. – P. 90-91.
207. Glasser, F.W. Contribution to the Metal-Carbon-Boron Systems / F.W. Glasser, B. Post // Trans.AIME. – 1952. – V. 194. – P. 391-396.



208. Glasser, F.W. Phase diagram zirconium–boron / F.W. Glasser, B. Post // Trans.AIME. – 1953. – V. 197. – P. 1117-1118.
209. Меерсон, Г.А. / Г.А. Меерсон, Г.В. Самсонов // Журнал прикладной химии, 1954. – Т. 27, № 10. – С. 1115-1118.
210. Исследование продуктов горения системы Zr-B / А.И. Хвадагиани [и др.] // Сообщения АН ГССР. – 1989. – № 135 (3). – С. 589-591
211. Свойства сплавов на основе боридов титана и циркония / А.И. Хвадагиани [и др.]. – Черноголовка : Препринт ОИХФ АН СССР, 1984. – 40 с.
212. Бор, его соединения и сплавы / Г.В. Самсонов [и др.]. – Киев : Издательство АН УССР, 1960. – 590 с.
213. Raj, S.V. A preliminary assessment of the properties of a chromium silicide alloy for aerospace applications / S.V. Raj, Y Sugimoto, N. Komatsu // Materials Science and Engineering: A. – 1995. – V. 192-193, № 2. – P. 583-589.
214. Materials Science and Engineering: A / P.R. Subramanian [e.a.] // Advanced intermetallic alloys—beyond gamma titanium aluminides. – 1997. – V. 239-240. – P. 1-13.
215. J Petrovic, J.J. Key Developments in High Temperature Structural Silicides / J.J. Petrovic, A.K. Vasudevan, N. Komatsu // Mater. Sci. Eng. A. – 1999. – V. 261, № 2. – P. 1-5.
216. Cockeram, B.V. Oxidation-resistant boron and germanium-doped silicide coatings for refractory metals at high temperature / B.V. Cockeram, R.A. Rapp // Mater. Sci. Eng. A. – 1999. – V. 192-193. – P. 980.
217. He, Y.R. Oxidation-resistant Ge-doped silicide coating on Cr-Cr<sub>2</sub>-Nb alloys by pack cementation / Y.R. He, R.A. Rapp, P.F. Tortorelli // Mater. Sci. Eng. A. – 1997. – V. 222. – P. 109-117.

218. Kiriwara, S. Application of an intermetallic compound  $Ti_5Si_3$  to functionally graded materials / S. Kiriwara, Y. Tomota, T. Tsujimoto // Mater. Sci. Eng. A. – 1997. – V. 239/240. – P. 600-604.
219. Schlesinger, M.E. Thermodynamics of solid transition-metal silicides / M.E. Schlesinger // Chem. Rev. – 1990. – V. 90. – P. 607-628.
220. Laws of the combustion of mixtures of transition metals with silicon and the synthesis of silicides / A.R. Sarkisyan [e.a.] // Combustion, Explosion and Shock Waves. – 1978. – V. 14. – P. 310–314.
221. A.R. Sarkisyan, S.K. Dolukhanyan, I.P. Borovinskaya // Sov. Powder Metall. Met. Ceram. – 1978. – V. 186. – P. 424.
222. Sarkisyan, A.R. Investigation of processes of the combustion of hafnium, niobium, and tantalum with silicon / A.R. Sarkisyan, S.K. Dolukhanyan, I.P. Borovinskaya // Combustion, Explosion and Shock Waves. – 1979. – V. 15. – P. 95–97.
223. Zhang, S. Synthesis of molybdenum silicides by the self-propagating combustion method / S. Zhang, Z.A. Munir // Journal of Materials Science. – 1991. – V. 26. – P. 3685.
224. Deevi, S. Diffusional reactions in the combustion synthesis of  $MoSi_2$  / S. Deevi // Materials Science and Engineering: A. – 1992. – V. 149, № 2. – P. 241-251.
225. Bhaduri, S.B. Combustion Synthesis of Single Phase  $Ti_5Si_3$  / S.B. Bhaduri, R. Radhakrishnan, Z.B. Qian // Scripta Metall. Mater. – 1993. – V. 29. – P. 241-251.
226. Subrahmanyam, J. Combustion synthesis of  $MoSi_2$ - $WSi_2$  alloys / J. Subrahmanyam, R.M. Rao // Mater. Sci. Eng. A. – 1994. – V. 183. – P. 205-210.
227. Combustion synthesis of Zr–Si intermetallic / N. Bertolino [e.a.] // J. Alloys Compd. – 1978. – V. 288. – P. 238.

228. A.R. Sarkisyan, S.K. Dolukhanyan, I.P. Borovinskaya // *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* – 1978. – V. 186. – P. 424.
229. Feng, A. Field-assisted self-propagating synthesis of  $\beta$ -SiC / A. Feng, Z.A. Munir // *Journal of Applied Physics.* – 1994. – V. 76. – P. 1927
230. Yen, B.K. Reaction synthesis of titanium silicides via self-propagating reaction kinetics / B.K. Yen, T. Aizawa, J. Kihara // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1998. – . – V. 81. – P. 1953-1956.
231. Field-activated combustion synthesis of Ta–Si intermetallic compounds / F. Maglia [e.a.] // *Journal of Materials Research.* – 2001. – V. 16, № 2. – P. 534-544.
232. Yen, B.K. Reaction synthesis of titanium silicides via self-propagating reaction kinetics / B.K. Yen, T. Aizawa, J. Kihara // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1998. – . – V. 81. – P. 1953-1956 (повтор 230 ссылки)
233. The current state of chemical kinetics for self-propagating high-temperature non-catalytic reactions / F. Bernard [e.a.] // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* – 1998. – V. 7. – P. 253.
234. Combustion synthesis of mechanically activated powders in the Ta–Si system / F. Maglia [e.a.] // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2004. – № 385 (1-2). – P. 269-275
235. Pampuch, J.L. Combustion and Plasma Synthesis of High Temperature Materials / J.L. Pampuch, L. Stobierski. – UCH : New York, 1990. – 211 с.
236. Pampuch, R. Reaction mechanism in carbon-liquid silicon systems at elevated temperatures / R. Pampuch, J. Białoskórski, E. Walasek // *Ceramics International.* – 1986. – V. 12, № 2. – P. 99-106.
237. Pampuch, R. Mechanism of reactions in the Si + C system and the self-propagating high-temperature synthesis of silicon carbide / R. Pampuch, J. Białoskórski, E. Walasek // *Ceramics International.* – 1987. – V. 13, № 1. – P. 63-68.

238. Gorovenko, V. I. High-temperature interaction between silicon and carbon / V. I. Gorovenko, V.A. Kanyazik, A.S. Shteinberg // *Ceramics International*. – 1993. – V. 19, № 2. – P. 129-132.
239. Mechanism of combustion synthesis of silicon carbide / J. Narayan [e.a.] // *Journal of Applied Physics*. – 1994. – № 75 (11). – P. 7252-7257
240. Scace, R.I. Solubility of Carbon in Silicon and Germanium / R.I. Scace, G.A. Slack // *The Journal of Chemical Physics*. – 1959. – V. 30, № 6. – P. 1551.
241. Martynenko, V.M. Thermodynamic analyses for silicon carbide synthesis in combustion regime / V.M. Martynenko, I.P. Borovinskaya // *Proc. II All-Union Conf. on Combustion Technology*. – 1978. – P. 180-182
242. Solid Combustion Synthesis of  $\beta$ -SiC powder / R. Pampuch [e.a.] // *Mat. Res. Bull.* – 1987. – № 22. – P. 1225-1231
243. Yamada, O. High-pressure self-sintering of silicon carbide / O. Yamada, Y. Miyamoto, M. Koizumi // *Amer. Cer. Soc. Bul.* – 2000. – № 64 (2). – P. 319-321
244. Pampuch, R. Synthesis of sinterable B-SiC powders by solid combustion method / R. Pampuch, L. Stobierski, J. Liz // *J. Amer. Cer. Soc.* – 1989. – . – № 72 (8). – P. 1434-1435
245. Wu, Ch.-Ch. Direct combustion synthesis of SiC powders / Ch.-Ch. Wu, Ch.-Ch. Chen // *J. Mat. Sci.* – 1999. – № 34. – P. 4357-4363
246. Chen, C-C. A cost-effective process for large-scale production of submicron SiC by combustion synthesis / C-C. Chen, C.-L. Li, K.-Y. Liao // *Mat. Chem. & Phys.* – 2002. – № 73. – P. 198-205
247. Yamada, O. Self-propagating high-temperature synthesis of SiC / O. Yamada, Y. Miyamoto, M. Koizumi // *J. Mater. Re.* – 1986. – № 1 (2). – P. 275-279

248. Gorovenko, V.I High-temperature interaction between silicon and carbon / V.I Gorovenko, V.A. Knyazik, A.S. Shteinberg // Ceram. Inter. – 1993. – № 19 (2). – P. 129-132
249. Knyazik, V.A. Thermal analysis of high-speed hightemperature reactions of refractory carbide synthesis / V.A. Knyazik, A.S. Shteinberg, V.I Gorovenko // J. Thermal. Anal. – 1993. – . – № 40 (1). – P. 363-371
250. Feng, A. Effect of an electric field on self-propagating combustion synthesis: Part II. Field-assisted synthesis of b-SiC / A. Feng, Z.A. Munir // Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy & Mat. Proces. Sci. – 1995. – № 26 (3). – P. 587-593
251. Xue, H. The synthesis of composites and solid solutions of a-SiC-AlN by field –activated combustion / H. Xue, Z.A. Munir // Scr. Mater. – 1996. – . – № 35 (8). – P. 979-982
252. Munir, Z.A. Field effects in Self-propagating solid-state synthesis reactions / Z.A. Munir // Sol.State Ionics. – 1997. – № 101-103. – P. 991-1001
253. Gedevanishvili, S. An investigation of the combustion synthesis of MoSi<sub>2</sub> b-SiC composites through electric-field activation / S. Gedevanishvili, Z.A. Munir // Mat. Sci.& Eng. – 1998. – № A242. – P. 1-6
254. Mechanism and Principles of Silicon Combustion in Nitrogen / A.S. Mukasyan [e.a.] // Combust. Explos. Shock Waves. – 1986. – № 22 (5). – P. 534-540
255. Martynenko, V.V. Self-Propagating high temperature synthesis of silicon carbide, Ph.D Thesis / V.V. Martynenko. – Chernogolovka: Branch of Institute of Chemical Physics, USSR Academy of Sciences, 1984.
256. Combustion synthesis of silicon carbide in nitrogen atmosphere / O. Yamada [e.a.] // J. Amer. Ceram. Soc. – 1989. – № 72 (9). – P. 1735-1738

257. Kata, D. Combustion synthesis of multiphase powders in Si-C-N system / D. Kata, R. Lis, Pampuch // Solid State Ionics. – 1997. – № 101-103. – P. 65-70
258. Puszynski, J.A. Chemically-assisted combustion synthesis of silicon carbide from elemental powders / J.A. Puszynski, S. Miao // Innovative Process/Synthesis; Ceramics, Glasses, composites II, Amer. Cer. Soc. – 1998. – P. 13-28
259. Kata, D. Silicon nitride rapid decomposition for ceramic nanopowder manufacturing / D. Kata, J. Miao // Glass Physics and Chemistry. – 2005. – № 31 (3). – P. 364-369
260. Khachatryan, G.L Activated combustion of a silicon-carbon mixture in nitrogen and SHS of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC composite ceramic powders and silicon carbide / G.L Khachatryan, A.B. Arutyunyan, C.L Khachatryan // Combust., Explos.&Shock Waves. – 2006. – № 42 (5). – P. 543-548
261. Synthesis of SiC by silicon and carbon combustion in air / Y. Yang, [e.a.] // J. Europ. Cer. Soc. – 2009. – № 29. – P. 175-180
262. Chemical transformation mechanism and combustion regimes in the system silicon-carbonfluoroplast / G.A. Nersisyan [e.a.] // Combustion explosion and Shock Wave. – 1991. – № 27 (6). – P. 729-734
263. Khachatryan, G.L Activated combustion of a silicon-carbon mixture in nitrogen and SHS of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC composite ceramic powders and silicon carbide / G.L Khachatryan, A.B. Arutyunyan, C.L Khachatryan // Combust., Explos.&Shock Waves. – 2006. – № 42 (5). – P. 543-548
264. Chen, C-C. A cost-effective process for large-scale production of submicron SiC by combustion synthesis / C-C. Chen, C.-L. Li, K.-Y. Liao // Mat. Chem. & Phys. – 2002. – № 73. – P. 198-205

265. Mukasyan, A.S. Combustion Synthesis of Silicon Carbide / A.S. Mukasyan // Properties and Applications of Silicon Carbide. – 2011. – P. 389-409
266. S.L. Kharatyan, H.H. Nersisyan // International Journal of Self-Propagating high-Temperature Synthesis. – 1994.– V. 3, № 1. – P. 17–25.
267. The effect of carbon sources and activative additive on the formation of SiC powder in combustion reaction / J. Zhang [e.a.] // Mat. Res. Bull. – 2002. – № 37. – P. 319-329
268. Ляхов, Н. З. Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе / Н. З. Ляхов, Т. Л. Талако, Т. Ф. Григорьева. – Новосибирск : Ин-т химии твердого тела и механохимии СО РАН, 2008. – 164 с.
269. Combustion synthesis / C.P. Kashinath [e.a.] // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 1997. – № 2 (2). – P. 158-165
270. Enhancement of self-sustaining reaction by mechanical activation: case of an Fe-Si system / C. Gras [e.a.] // Materials Science and Engineering: A. – 1999. – № 264 (1-2). – P. 94-107
271. Mechanical-activation-assisted combustion synthesis of SiC / Y. Yang [e.a.] // Materials Letters. – 2007. – № 61 (3). – P. 671-676
272. Influence of mechanical activation on combustion synthesis of fine silicon carbide (SiC) powder / H.-B. Jin [e.a.] // Powder Technology. – 2009. – № 196. – P. 229-232
273. Mechanical-activation-assisted combustion synthesis of SiC powders with polytetrafluoroethylene as promoter / K Yang [e.a.] // Materials Research Bulletin. – 2007. – № 42 (9). – P. 1625-1632
274. Combustion synthesis of mechanically activated powders in the Ti–Si system / F. Maglia [e.a.] // Journal of Materials Research. – 2001. – № 16 (4). – P. 1074-1082

275. Journal of Alloys and Compounds / F. Maglia [e.a.] // Journal of Materials Research. – 2004. – № 385 (1-2). – P. 269-275
276. Mechanical activation-assisted combustion synthesis of in situ aluminum matrix hybrid (TiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanocomposite / F.M. Zarezadeh Mehrizi [e.a.] // Ceramics International. – 2016. – № 42 (15). – P. 17089-17094
277. Conditions for fabricating single-phase (Ta, Zr)C carbide by SHS from mechanically activated reaction mixtures / V.V. Kurbatkina [e.a.] // Ceramics International. – 2016. – № 42 (15). – P. 16491-16498
278. Мукасян, А.С. Горение гетерогенных наноструктурных систем (обзор) / А.С. Мукасян, А.С. Рогачев // Физика горения и взрыва. – 2010. – № 46 (3). – С. 3-30
279. Григорьева Т.Ф., Баринова А.П., Ляхов Н.З. Механический синтез интерметаллических соединений // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 1. – С. 51–71
280. Grigorieva T., Korchagin M., Lyakhov N. Combination of SHS and mechanochemical synthesis for nanopowder technologies // KONA Powder and Particle. – 2002. – N 20. – P.144–158.
281. Bernard F., Gaffet E. Mechanical alloying in the SHS research // Intern. J. Self-Propagating High Temperature Synthesis. – 2001. – V. 10, № 2. – P. 109–132
282. Левашов, Е.А. Закономерность влияния предварительного механического активирования на реакционную способность СВС–смесей / Е.А. Левашов, В.В. Курбаткина, К.В. Колиснеченко // Цветные металлы. – 2000. – . – № 6. – С. 61-67
283. Пул, Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. – Москва: Техносфера, 2004. – 324 с.



284. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – Москва : Физматлит, 2005. – 416 с.
285. Direct Combustion Synthesis of Silicon Carbide Nanopowder from the Elements / A.S. Mukasyan [e.a.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2013. – № 96 (1). – P. 111-117
286. Moskovskikh, D.O. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Silicon Carbide Nanopowders / D.O. Moskovskikh, A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev // Dokl. Phys. Chem. – 2013. – № 449 (1). – P. 41-43
287. Rogachev, A.S. Combustion of heterogeneous nanostructural systems (Review) / A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan // Combust. Explos. Shock Waves. – 2010. – V. 46, № 3. – P. 243–266.
288. Liu, G. Combustion synthesis of nanosized  $\beta$ -SiC powder on a large scale / G. Liu, K. Yang, J. Li // J. Phys. Chem. – 2008. – № 112. – P. 6285-6292
289. Combustion synthesis of mechanically activated powders in the Ti–Si system / F. Maglia [e.a.] // J. Mater. Res. – 2001. – V. 16, № 4. – P. 1074.
290. Combustion synthesis of mechanically activated powders in the Nb–Si system / F. Maglia [e.a.] // J. Mater. Res. – 2002. – V. 17, № 8. – P. 1992.
291. Combustion synthesis of mechanically activated powders in the Ta–Si system / F. Maglia [e.a.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2004. – № 385 (1-2). – P. 269-275
292. Structural Intermetallics / D.A. Hardwick [e.a.] // TMS. – 1993. – P. 665-674
293. Synthesis of molybdenum disilicide by mechanical alloying / R.B. Schwarz [e.a.] // Mater. Sci. Eng. – 1992. – № A155. – P. 75-83
294. High Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV / Y.S. Kim [e.a.] // MRS. – 1991. – P. 839-845

295. Processing of MoSi<sub>2</sub>-based intermetallics / S. Jayashankar [e.a.] // Mater. Sci. Eng. – 1997. – № A239-240. – P. 485-492
296. Intermetallic Composites III / M.T. Kush [e.a.] // MRS Symp. Proc. – 1994. – № 350. – P. 189-194
297. Reaction synthesis of refractory disilicides by mechanical alloying and shock reactive synthesis techniques / B.K. Yen [e.a.] // Mater. Sci. Eng. – 1997. – № A 239-240. – P. 515-521
298. The combustion synthesis of refractory nitrides / S. Zhang, Z.A. Munir // J. Mater. Sci. – 1991. – № 26. – P. 3685-3690
299. Intermetallic Matrix Composites III / J. Short [e.a.] // MRS Symp. Proc. – 1994. – № 350. – P. 285-289
300. Synthesis and oxidation of nanocrystalline HfB<sub>2</sub> / L. Chen [e.a.] // J Alloys Compd. – 2004. – № 368. – P. 353-356
301. Synthesis, consolidation and characterization of monolithic and SiC whiskers reinforced HfB<sub>2</sub> ceramics / C. Musa [e.a.] // J Eur Ceram Soc. – 2013. – № 33. – P. 603-614
302. Guo, W. Synthesis of submicrometer HfB<sub>2</sub> powder and its densification / W. Guo, Z. Yang, G. Zhang // Mater Lett. – 2012. – № 83. – P. 52-55
303. Mishra, S.K. Fabrication of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrB<sub>2</sub> in situ composite by SHS dynamic compaction: a novel approach / S.K. Mishra, S.K. Das, V. Sherbacov // Compos Sci Technol. – 2007. – № 67. – P. 2447-2453
304. Bahrami-Karkevandi, M. Formation and stability of tungsten boride nanocomposites in WO<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mg ternary system: mechanochemical effects / M. Bahrami-Karkevandi, R. Ebrahimi-Kahrizsangi, B. Nasiri-Tabrizi // Int J Refract Met Hard Mater. – 2014. – № 46. – P. 117-124

305. An investigation on the formation mechanism of nano ZrB<sub>2</sub> powder by a magnesiothermic reaction / M. Jalaly [e.a.] // J Alloys Compd. – 2014. – № 588. – P. 36-41
306. Mechanical activation-assisted autoclave processing and sintering of HfB<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub> ceramic powders / N. Akçamlı [e.a.] // Ceram Int. – 2016. – № 42. – P. 14642-14655
307. A novel, simple and rapid route to the synthesis of boron carbonitride nanosheets: combustive gaseous unfolding / M. Jalaly [e.a.] // Sci Rep. – 2017. – № 7. – P. 3453
308. Jalaly, M. Self-propagating mechanosynthesis of HfB<sub>2</sub> nanoparticles by a magnesiothermic reaction / M. Jalaly, F.J. Gotor, M.J. Sayagués // Journal of American Ceramic Society. – 2018. – № 101 (4). – P. 1412-1419
309. Ремпель, А.А. Материалы и методы нанотехнологий. Учебное пособие / А.А. Ремпель, А.А. Валеева. – Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2015. – 138 с.
310. Самсонов, Г.В. Горячее прессование / Г.В. Самсонов, М.С. Ковальченко. – Киев : Гос. Изд. Тех. Лит. УССР, 1962. – 212 с.
311. Munir, Z.A. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method / Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi // J Mater Sci. – 2006. – № 41. – P. 763-777
312. Spark Plasma Sintering of Metals and Metal Matrix Nanocomposites: A Review / N. Saheb [e.a.] // Journal of Nanomaterials. – 2012. – P. 1-13
313. Electric pulse consolidation: an alternative to spark plasma sintering / M.S. Yurlova [e.a.] // J Mater Sci. – 2014. – № 49. – P. 952-985

314. Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments / O. Guillon [e.a.] // Advanced Engineering Materials. – 2014. – № 16 (7). – P. 830-849
315. Spark Plasma Sintering of Zirconium Diborides / S.-Q. Guo [e.a.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2008. – № 91 (9). – P. 2848-2855
316. Grain growth during spark plasma and flash sintering of ceramic nanoparticles: a review / R. Chaim [e.a.] // J Mater Sci. – 2018. – № 53. – P. 3087-3105
317. Raitchenko, A. I. Fundamentals of powder sintering by electric current passing / A. I. Raitchenko // Metallurgy. – 1987. – P. 128
318. Densification of Ultrafine SiC Powders / R. Vaßen [e.a.] // J Mater Sci. – 1996. – № 31. – P. 3623-3637
319. Mitomo, M. Fabrication of Silicon Carbide Nanoceramics / M. Mitomo, Y.W. Kim, H. Hirotsuru // J. Mater. Res. – 1996. – № 11. – P. 1601-1604
320. Stobierski, L. Sintering of silicon carbide I. Effect of carbon / L. Stobierski, A. Gubernat // Ceramics International. – 2003. – № 29. – P. 287-292
321. Stobierski, L. Sintering of silicon carbide II. Effect of boron / L. Stobierski, A. Gubernat // Ceramics International. – 2003. – № 29. – P. 355-361
322. Yamamoto, T. Consolidation of nanostructured  $\beta$ -SiC by spark plasma sintering / T. Yamamoto, H. Kitaura, Y. Kodera // J. Am. Ceram. Soc. – 2004. – . – № 87. – P. 1436-1441
323. Field assisted sintering of SiC using extreme heating rates / S. Chanthapan [e.a.] // Advanced materials & processes. – 2011. – № 169 (7). – P. 21-26
324. Very Rapid Densification of Nanometer Silicon Carbide Powder / Y. Zhou [e.a.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – № 83. – P. 654-656

325. Consolidation/Synthesis of Materials by Electric Current Activated/Assisted Sintering / R. Orrù [e.a.] // Materials Science & Engineering R: Reports. – 2009. – № 63 (4-6). – P. 127-287

326. Spark Plasma Sintering of UHTC powders obtained by Self-propagating High-temperature Synthesis / R. Licheri [e.a.] // Journal of Materials Science. – 2008. – № 43. – P. 6406-6413

327. Spark Plasma Sintering of ZrB<sub>2</sub>- and HfB<sub>2</sub>-based Ultra High Temperature Ceramics prepared by SHS / R. Licheri [e.a.] // Int. J. SHS. – 2009. – № 18. – P. 15-24

328. Consolidation via Spark Plasma Sintering of HfB<sub>2</sub>/SiC and HfB<sub>2</sub>/HfC/SiC Composite Powders obtained by Self-propagating High-temperature Synthesis / R. Licheri [e.a.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – № 478. – P. 572-578

329. Synthesis, densification and characterization of TaB<sub>2</sub>-SiC composites / R. Licheri [e.a.] // Ceramics International. – 2010. – № 36. – P. 937-941

330. Efficient technologies for the Fabrication of dense TaB<sub>2</sub>-based Ultra High Temperature Ceramics / R. Licheri [e.a.] // ACS Applied Materials and Interfaces (ACS-AMI). – 2010. – № 2 (8). – P. 2206-2212

331. Processing and characterization of Zr-, Hf- and Ta-based Ultra High Temperature Ceramics / R. Licheri [e.a.] // Advances in Science and Technology. – 2010. – № 65. – P. 118-123

332. Synthesis, consolidation and characterization of monolithic and SiC whiskers reinforced HfB<sub>2</sub> ceramics / C. Musa [e.a.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2013. – № 33. – P. 603-614

333. Synthesis, Sintering and Oxidative Behaviour of HfB<sub>2</sub>-HfSi<sub>2</sub> ceramics / C. Musa [e.a.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2014. – № 53. – P. 9101-9108

334. Fabrication of dense Zr-, Hf- and Ta-based Ultra High Temperature Ceramics by combining Self-propagating High-temperature Synthesis and Spark Plasma Sintering / R. Licheri [e.a.] // *Ceramics Transactions*. – 2010. – № 212. – P. 81-91
335. Spark Plasma Synthesis and Densification of TaB<sub>2</sub> by Pulsed Electric Current Sintering / C. Musa [e.a.] // *Materials Letters*. – . – № 65. – P. 3080-3082
336. Orrù, R. Comparison of reactive and non-reactive Spark Plasma Sintering routes for the fabrication of monolithic and composite UHTC materials / R. Orrù, G. Gao // *Materials*. – 2013. – № 6 (5). – P. 1566-1583
337. Influence of the heating rate on the in-situ synthesis and consolidation of ZrB<sub>2</sub> by Reactive Spark Plasma Sintering / R. Licheri [e.a.] // *Journal of European Ceramic Society*. – 2015. – № 35. – P. 1129-1137
338. Bulk Monolithic Zirconium and Tantalum Diborides by Reactive and Non-reactive Spark Plasma Sintering / R. Licheri [e.a.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – № 663. – P. 351-359
339. Bioinspired structural materials / U. G. K. Wegst [e.a.] // *Nat. Mater.* – 2015. – № 14. – P. 23-36
340. Ortiz, C. Materials science—bioinspired structural materials / C. Ortiz, M.C. Boyce // *Science*. – 2008. – . – № 319. – P. 1053-1054
341. Nacre-mimetic composite with intrinsic self-healing and shape-programming capability / G. Du [e.a.] // *Nat Commun*. – 2019. – № 10. – P. 800
342. Hierarchical supercrystalline nanocomposites through the self-assembly of organically-modified ceramic nanoparticles / B. Domènech [e.a.] // *Sci Rep*. – 2019. – № 9. – P. 3435
343. Structural biological materials: critical mechanics—materials connections / M.A. Meyers [e.a.] // *Science*. – 2013. – № 339. – P. 773-779

344. Large-area, lightweight and thick biomimetic composites with superior material properties via fast, economic, and green pathways / A. Walther [e.a.] // Nano Lett. – 2010. – № 10. – P. 2742-2748

345. Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Potanin A.Yu., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu., Shvyndina N.V., Sviridova T.A. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramics in the Mo–Si–B system: Kinetics and mechanism of combustion and structure formation // Ceramics International Volume 40, Issue 5, (2014) 6541-6552

346. Bioinspired hybrid materials from spray-formed ceramic templates / G. Dwivedi [e.a.] // Adv. Mater. – 2015. – № 27. – P. 3073-3078

347. Ceramic Materials in a Ti–C–Co–Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>–Ag–Mg System Obtained by MA SHS for the Deposition of Biomedical Coatings / A. Potanin [e.a.] // Metals. – 2017. – № 7 (9):378. – P. 1-15

348. Obtaining the composite MoB material by means of force SHS compacting with preliminary mechanical activation of Mo–10%B mixture / E.N. Eremina [e.a.] // Chem. Sustainable Dev. – 2005. – № 13. – P. 197-204

349. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е.А. Левашов [и др.]. – Москва: БИНОМ, 1999. – 176 с.

350. Амосов, А.П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учеб. пособие / А.П. Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов. – Москва : Машиностроение-1, 2007. – 567 с.

351. Metalog Guide / L. Bjerregaard [и др.]. – Copenhagen : Denmark, 2000. – 114 p.

352. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в двух книгах / Дж. Гоулдстейн [и др.]. – Москва : Мир, 1984. – 303 с.

353. Рогачев, А.С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику / А.С. Рогачев, А.С. Мукасян. – Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2012. – 400 с.

354. Shiryaev, A.A Thermodynamic of SHS: Modern approach / A.A Shiryaev // Int. J. of SHS. – 1995. – № 4 (4). – P. 351-362

355. Исследование закономерностей синтеза литых карбидов хрома в режиме горения методом численного эксперимента / А.Р. Баграмян [и др.]. – Черноголовка : Препринт, 1979. – 19 с.

356. Мержанов, А.Г. Твердопламенное горение / А.Г. Мержанов. – Черноголовка : ИСМАН, 2000. – 224 с.

357. Мержанов, А.Г. Твердопламенное горение / А.Г. Мержанов, А.С. Мукасян. – Москва : ТОРУС ПРЕСС, 2007. – 336 с.

358. Безгазовое горение в системе титан-углерод-никель / А.С. Рогачев [и др.] // Физика горения и взрыва. – 1988. – Т. 24, № 6. – С. 86-93

359. Структурные превращения при безгазовом горении систем титан-углерод и титан-бор / А.С. Рогачев [и др.] // ДАН СССР. – 1987. – Т. 297, № 6. – С. 1425-1428

360. Механизм образования алюминидов меди в режиме теплового взрыва / Е.Б. Письменская [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2000. – № 12. – С. 1985-1990

361. Пономарев, В.И. Лабораторный метод динамической рентгенографии / В.И. Пономарев, И.О. Хоменко, А.Г. Мержанов // Кристаллография. – 1995. – Т. 40, № 1. – С. 14-17

362. Ковалев, Д.Ю. Динамика фазовых переходов при СВЧ порошковой системы  $3\text{Cu}-\text{Al}$  в режиме теплового взрыва / Д.Ю. Ковалев, В.И. Пономарев, В.Д. Зозуля // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37, № 6. – С. 66-70



363. Evans, A.G. Fracture Toughness Determinations by Indentation / A.G. Evans, E.A. Charles // J. Am. Ceram. Soc. – 1976. – № 59. – P. 371-372.
364. Evans, A.G. Fracture Toughness Determinations by Indentation / A.G. Evans, E.A. Charles // J. Am. Ceram. Soc. – 1976. – № 59. – P. 371-372.
365. Ковалев, Д.Ю. Evaluation of KIC of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios / Д.Ю. Ковалев, В.И. Пономарев, В.Д. Зозуля // J. Mater. Sci. Lett. – 1982. – № 1. – P. 13-16
366. Indentation fracture of WC-Co cermets / D.K. Shetty [e.a.] // J. Mater. Sci. – 1985. – № 20. – P. 1873-1882
367. A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements / D.K. Anstis [e.a.] // J. Am. Ceram. Soc. – 1981. – № 64. – P. 533-538
368. Laugier, M.T. The elastic/plastic indentation of ceramics / M.T. Laugier // J. Mater. Sci. Lett. – 1985. – № 4. – P. 1539-1541
369. Laurila, T. Interfacial reactions in the Si/TaC/Cu system / T. Laurila, J. Molarius, J.K. Kivilahti // Microelectron. Eng. – 2004. – № 71 (3-4). – P. 301-309
370. Characteristic properties of combustion and structure formation in the Ti-Ta-C system / E.A. Levashov [e.a.] // Russ. J. Non-Ferr. Met. – 2008. – № 49 (5). – P. 404-413
371. Conditions for fabricating single-phase (Ta,Zr)C carbide by SHS from mechanically activated reaction mixtures / V.V. Kurbatkina [e.a.] // Ceram. Int. – 2016. – № 42 (15). – P. 16491-16498
372. Kim, T. Burning velocities in catalytically assisted self-propagating high-temperature combustion synthesis systems / T. Kim, M.S. Wooldridge // Combust. Flame. – 2001. – № 125 (1). – P. 965-973

373. Silicon carbide ceramics SHS-produced from mechanoactivated Si-C-B mixtures / A.Yu. Potanin [e.a.] // Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synth. – 2015. – № 24 (3). – P. 119-127
374. Chemical Transformation Mechanism and Combustion Regimes in the System Silicon-Carbon-Fluoroplast / G.A. Nersisyan [e.a.] // Combust. Explos. Shock Waves. – 1991. – № 27 (6). – P. 720-724
375. Sintering и Mechanical Properties of ZrB<sub>2</sub>-TaSi<sub>2</sub> и HfB<sub>2</sub>-TaSi<sub>2</sub> Ceramic Composites / D. Sciti [e.a.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2008. – № 91 (10). – P. 3285-3291
376. Talmy, I.G. High-Temperature Chemistry и Oxidation of ZrB<sub>2</sub> Ceramics Containing SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, и TaSi<sub>2</sub> / I.G. Talmy, J.A. Zaykoski, M.M. Opeka // Journal of the American Ceramic Society. – 2008. – № 91 (7). – P. 2250-2257
377. TaSi<sub>2</sub> Oxidation Protective Coating for SiC Coated Carbon/Carbon Composites / S. Xiaohong [e.a.] // Rare Metal Materials и Engineering. – 2011. – № 40 (3). – P. 403-406
378. Peng, F. Oxidation Resistance of Fully Dense ZrB<sub>2</sub> with SiC, TaB<sub>2</sub>, и TaSi<sub>2</sub> Additives / F. Peng, R.F. Speyer // Journal of the American Ceramic Society. – 2008. – № 91 (5). – P. 1489-1494
379. Oxidative protection of a carbon-bonded carbon fiber composite with double-layer coating of MoSi<sub>2</sub>-SiC whisker и TaSi<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>-SiC whisker by slurry method / B. Du [e.a.] // Ceramics International. – 2017. – № 43 (12). – P. 9531-9537
380. Thermal shock behavior of ZrB<sub>2</sub>-SiC composite ceramics with added TaSi<sub>2</sub> / S. Wang [e.a.] // International Journal of Refractory Metals и Hard Materials. – 2013. – № 41. – P. 507-516

381. Xia, M. Morphological control of tungsten-assisted  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanowhiskers: Synthesis, mechanical и photoluminescence properties / M. Xia, C. Ge // *Chemical Physics Letters*. – 2012. – № 525-526. – P. 92-96
382. Kolasinski, K.W. Catalytic growth of nanowires: Vapor-liquid-solid, vapor-solid-solid, solution-liquid-solid и solid-liquid-solid growth / K.W. Kolasinski // *Current Opinion in Solid State и Materials Science*. – 2006. – № 10 (3-4). – P. 182-191
383. Wagner, R.S. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth / R.S. Wagner, W.C. Ellis // *Applied Physics Letters*. – 1964. – № 4 (5). – P. 89-90
384. Ishiyama, T. Growth of epitaxial silicon nanowires on a Si substrate by a metal-catalyst-free process / T. Ishiyama, S. Nakagawa, T. Wakamatsu // *Scientific Reports*. – 2016. – № 6. – P. 30608
385. The influence of the surface migration of gold on the growth of silicon nanowires / J.B. Hannon [e.a.] // *Nature*. – 2006. – № 440. – P. 69-71
386. Ledge-flow-controlled catalyst interface dynamics during Si nanowire growth / S. Hofmann [e.a.] // *Nature*. – 2008. – № 7. – P. 372-375
387. A simple method to synthesize nanowires / Y. Zhang [e.a.] // *Chem. Mater.* – 2002. – № 14 (8). – P. 3564-3568
388. Synthesis и characterization of ultralong SiC nanowires with unique optical properties, excellent thermal stability и flexible nanomechanical properties / P. Hu [e.a.] // *Scientific Reports*. – 2017. – № 7 (1). – P. 3011
389. TaC as a diffusion barrier between Si и Cu / T. Laurila [e.a.] // *Journal of Applied Physics*. – 2002. – № 91 (8). – P. 5391-5399
390. Gusev, A.I. Phase equilibria in M–X–X' and M–Al–X ternary systems (M = transition metal; X, X' = B, C, N, Si) and the crystal chemistry of ternary compounds / A.I. Gusev // *Russian Chemical Reviews*. – 1996. – № 65 (5). – P. 407-451

391. Gudiksen, M.S. Diameter-Selective Synthesis of Semiconductor Nanowires / M.S. Gudiksen, C.M. Lieber // J. Am. Chem. Soc. – 2000. – № 122 (36). – P. 8801-8802
392. Directed assembly of one-dimensional nanostructures into functional networks / Y. Huang [e.a.] // Science. – 2001. – № 291 (5504). – P. 630-633
393. Large-scale hierarchical organization of nanowire arrays for integrated nanosystems / D. Whang [e.a.] // Nano Lett. – 2003. – № 3 (9). – P. 1255-1259
394. Layer-by-layer assembly of nanowires for three-dimensional, multifunctional electronics / A. Javey [e.a.] // Nano Lett. – 2007. – № 7 (3). – P. 773-777
395. Coltrin, M.E. A Mathematical Model of the Fluid Mechanics and Gas-Phase Chemistry in a Rotating Disk Chemical Vapor Deposition Reactor / M.E. Coltrin, R.J. Kee, G.H. Evans // J. Electrochem. Soc. – 1989. – № 136 (3). – P. 812-829
396. Givargizov, E.I. Fundamental aspects of VLS growth / E.I. Givargizov // J. Cryst. Growth. – 1975. – № 31. – P. 20-30
397. Kinetics of individual nucleation events observed in nanoscale vapor-liquid-solid growth / B.J. Kim [e.a.] // Science. – 2008. – № 322 (5904). – P. 1070-1073
398. Diameter-independent kinetics in the vapor-liquid-solid growth of Si nanowires / S. Kodambaka [e.a.] // Phys. Rev. Lett. – 2006. – № 96 (9). – P. 096105
399. Kempers, L.J.T.M. A comprehensive thermodynamic theory of the Soret effect in a multicomponent gas, liquid, or solid / L.J.T.M. Kempers // J. Chem. Phys. – 2001. – № 115 (14). – P. 6330-6341
400. Ross, F.M. Sawtooth faceting in silicon nanowires / F.M. Ross, J. Tersoff, M.C. Reuter // Phys. Rev. Lett. – 2005. – № 95 (14). – P. 146104
401. Controlled growth and structures of molecular-scale silicon nanowires

/ Y. Wu [e.a.] // Nano Lett. – 2004. – № 4 (3). – P. 433-436

402. Schmidt, V. Diameter-dependent growth direction of epitaxial silicon nanowires / V. Schmidt, S. Senz, U. Gösele // Nano Lett. – 2005. – № 5 (5). – P. 931-935

403. Directionally Integrated VLS Nanowire Growth in a Local Temperature Gradient / G. Lee [e.a.] // Angewandte Chemie International Edition. – 2009. – № 48 (40). – P. 7366-7370

404. Johansson, J. Recent advances in semiconductor nanowire heterostructures / J. Johansson, K.A. Dick // CrystEngComm. – 2011. – № 13 (24). – P. 7175-7184

405. Critical diameter for III-V nanowires grown on lattice-mismatched substrates / L.C. Chuang [e.a.] // Appl. Phys. Lett. – 2007. – № 90 (4). – P. 043115

406. Critical diameters and temperature domains for MBE growth of III-V nanowires on lattice mismatched substrates / G.E. Cirlin [e.a.] // , Physica Status Solidi - Rapid Research Letters. – 2009. – № 3 (4). – P. 112-114

407. Kurbatkina, V.V. Combustion synthesis of ultra-high-temperature materials based on (Hf,Ta)B<sub>2</sub>. Part 1: The mechanisms of combustion and structure formation / V.V. Kurbatkina, E.I. Patsera, E.A. Levashov // Ceramics International. – 2019. – № 45 (3). – P. 4067-4075

408. SHS in Mechanically Activated Cr–B and Ti–Cr–B Blends: Role of Gas-Transport Reactions / E.I. Patsera [e.a.] // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2012. – № 21 (2). – P. 110-116

409. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramics in the Mo–Si–B system: Kinetics and mechanism of combustion and structure formation / E.A. Levashov [e.a.] // Ceramics International. – 2014. – № 40 (5). – P. 6541-6552

410. Features of Combustion in the Mo–Si–B System: Part 2. Effect of Mechanical Activation / E.I. Patsera [e.a.] // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2015. – № 56 (3). – P. 307-312
411. Baras, F. Combustion synthesis of MoSi<sub>2</sub> and MoSi<sub>2</sub>–Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> composites: multilayer modeling and control of the microstructure / F. Baras, D.K. Kondepudi, F. Bernard // J. Alloys Compd. – 2010. – № 505. – P. 43-53
412. Gasless Combustion of Mixtures of Powdered Transition Metals with Boron / I.P. Borovinskaya [e.a.] // Fizika Goreniya i Vzryva. – 1974. – № 10 (1). – P. 4-15
413. Camurlu, H.E. Preparation of nano-size ZrB<sub>2</sub> powder by self-propagating high-temperature synthesis / H.E. Camurlu, F. Maglia // Journal of the European Ceramic Society. – 2009. – № 29. – P. 1501-1506
414. In situ synthesis of ZrB<sub>2</sub>–MoSi<sub>2</sub> platelet composites: hot pressing process, microstructure and mechanical properties / H-T. Liu [e.a.] // Ceramics International. – 2012. – № 38 (6). – P. 4751-4760
415. ZrB<sub>2</sub>–MoSi<sub>2</sub> composites toughened by elongated ZrB<sub>2</sub> grains via reactive hot pressing / W-W. Wu [e.a.] // Scripta Materialia. – 2009. – № 61 (3). – P. 316-319
416. Synergistic toughening of hard, nacre-mimetic MoSi<sub>2</sub> coatings by self-assembled hierarchical structure / J. Xu [e.a.] // Scientific Reports. – 2014. – № 4 (1). – P. 4239
417. Kinetics and oxidation mechanism of MoSi<sub>2</sub>–MoB ceramics in the 600–1200 °C temperature range / A.Yu. Potanin [e.a.] // Ceram. Int. – 2017. – № 43. – P. 10478-10486
418. Preparation and physical-mechanical properties of oxide-silicide coatings on molybdenum / S.V. Lytovchenko [e.a.] // Phys. Surf. Eng. – 2013. – № 11. – P. 393-405

419. A model for the oxidation of ZrB<sub>2</sub>, HfB<sub>2</sub> and TiB<sub>2</sub> / T.A. Parthasarathy [e.a.] // *Acta Mater.* – 2007. – № 55. – P. 5999-6010
420. Sciti, D. Oxidation behaviour of a pressureless sintered HfB<sub>2</sub>–MoSi<sub>2</sub> composite / D. Sciti, A. Balbo, A. Bellosi // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2009. – № 29. – P. 1809-1815
421. Effect of Zr doping on the structural and electrical properties of spray deposited TiO<sub>2</sub> thin film / A.T. Oluwabi [e.a.] // *Proc. Est. Acad. Sci.* – 2018. – № 67. – P. 147-157
422. Zr-doped TiO<sub>2</sub> for enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A / B. Gao [e.a.] // *Appl. Catal.* – 2010. – № A. 375. – P. 107-115
423. Shin, D. Thermodynamic modeling of the Hf–Si–O system / D. Shin, R. Arróyave, Z.K. Liu // *Calphad.* – 2006. – № 30. – P. 375-386
424. Anti-oxidation properties of a BN/SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>—ZrO<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub> multilayer coating for carbon/carbon composites / Y. Yu [e.a.] // *Surf. Coat. Technol.* – 2015. – № 277. – P. 7-14
425. Choi, J.H. Development of hafnium based high-k materials—A review / J.H. Choi, Y. Mao, J.P. Chang // *Mater. Sci. Eng.* – 2011. – № 72. – P. 97-136
426. Rogl, P. A critical review and thermodynamic calculation of the binary system: Hafnium-Boron / P. Rogl, P.E. Potter // *Calphad.* – 1988. – № 12. – P. 207-218
427. Nekrashevich, S.S. Electronic structure of silicon dioxide (a review) / S.S. Nekrashevich, V.A. Gritsenko // *Phys. Solid State.* – 2014. – № 56. – P. 207-222
428. Диоксид гафния и его соединения с оксидами редкоземельных элементов / В.Б. Глушкова [и др.]. – Ленинград : Наука, 1984. – 176 с.
429. Chemical stabilization of  $\beta$ -cristobalite / A.J. Perrotta [e.a.] // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1989. – № 72. – P. 441-447

430. Şan, O. Investigation of a high stable  $\beta$ -cristobalite ceramic powder from CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> system / O. Şan, C. Özgür // J. Eur. Ceram. Soc. – 2009. – № 29. – P. 2945-2949
431. Yadav, A.K. Crystallization of ZrSiO<sub>4</sub> from a SiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> binary system: The concomitant effects of heat treatment temperature and TiO<sub>2</sub> additions / A.K. Yadav, V. Ponnillavan, S. Kannan // Cryst. Growth Des. – 2016. – № 16. – P. 5493-5500
432. Crystallization of SiC and its effects on microstructure, hardness and toughness in TaC/SiC multilayer films / S.X. Du [e.a.] // Ceram. Int. – 2018. – № 44. – P. 613-621
433. Chung, C.K. Effect of nitrogen flow ratio on the microstructure evolution and nanoindented mechanical property of the Ta–Si–N thin films / C.K. Chung, T.S. Chen // J. Mater. Res. – 2008. – № 23. – P. 494-499
434. Chen, Y.-I. Oxidation behavior of TaSiN coatings / Y.-I. Chen, Y.-X. Gao, L.-C. Chang // Surf. Coat. Technol. – 2017. – № 332. – P. 72-79
435. Reactive magnetron sputtering deposition and characterization of niobium carbide films / K. Zhang [e.a.] // Vacuum. – 2014. – № 99. – P. 233-241



**ПРИЛОЖЕНИЕ А: Ноу-хау «Состав и способ получения керамики на боридной, карбидной и силицидной основе, стойкой к динамическому воздействию высокотемпературного газового потока»**



**СВИДЕТЕЛЬСТВО  
О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ**

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

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

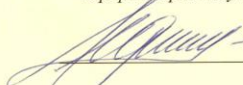
Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»*

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

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



Проректор по науке и инновациям

 /М.Р. Филонов/

**ПРИЛОЖЕНИЕ Б: ТУ «Композиционные керамические мишени-  
катоды на основе силицида тантала и карбида кремния для ионно-  
плазменного осаждения многокомпонентных высокотемпературных  
покрытий»**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Общество с ограниченной ответственностью  
«НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «МЕТАЛЛ»

ОКПД 2 24.45.30.390  
(ОКП 19 8411)

ОКС 77.160

СОГЛАСОВАНО  
Проректор НИТУ «МИСиС»  
по науке и инновациям

УТВЕРЖДАЮ  
Зам. Генерального директора  
ООО «НПО «МЕТАЛЛ»

  
М.Р. Филонов  
« 18 » \_\_\_\_\_ 2019 г.

  
А.Е. Кудряшов  
« 11 » \_\_\_\_\_ 2019 г.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МИШЕНИ-КАТОДЫ НА ОСНОВЕ  
СИЛИЦИДА ТАНТАЛА И КАРБИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО  
ОСАЖДЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ  
ПОКРЫТИЙ

Технические условия

ТУ 24.45.30-039-11301236-2019

Вводятся впервые

Срок действия установлен с 10.12.2019 г. до 10.12.2029 г.

Федеральное агентство по техническому  
регулированию и метрологии  
ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»  
зарегистрировано в Едином государственном реестре  
информации  
за № 200 973 2019

## ПРИЛОЖЕНИЕ В: Акт изготовления опытной партии двухслойных мишеней-катодов TaSi<sub>2</sub>-SiC

Приложение В

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по науке и инновациям  
ННПТУ «МНСиС»

М.П. Филонов  
« 18 » 2019 г.

### Акт об изготовлении

керамических мишеней-катодов на основе силицида титала и карбида кремния для ионно-плазменного осаждения многокомпонентных высокотемпературных покрытий от «10» февраля 2020 г.

Настоящий акт составлен о том, что в соответствии с техническим заданием ТУ 24.45.30-39-11301236-2019 и ТИ 47-11301236-2019 специалистами ННПТУ «МНСиС» были изготовлены двухслойные керамические мишени-катоды на основе силицида титала и карбида кремния в виде диска диаметром 120 мм и высотой 7 мм, причем толщина рабочего слоя составила 3 мм, толщина молибденового несущего слоя - 4 мм. Данные заготовки мишеней-катодов были получены по технологии горячего прессования гетерофазных СВС-порошков.

На рисунке 1 представлен внешний вид керамической мишени-катада ДСМ-10.

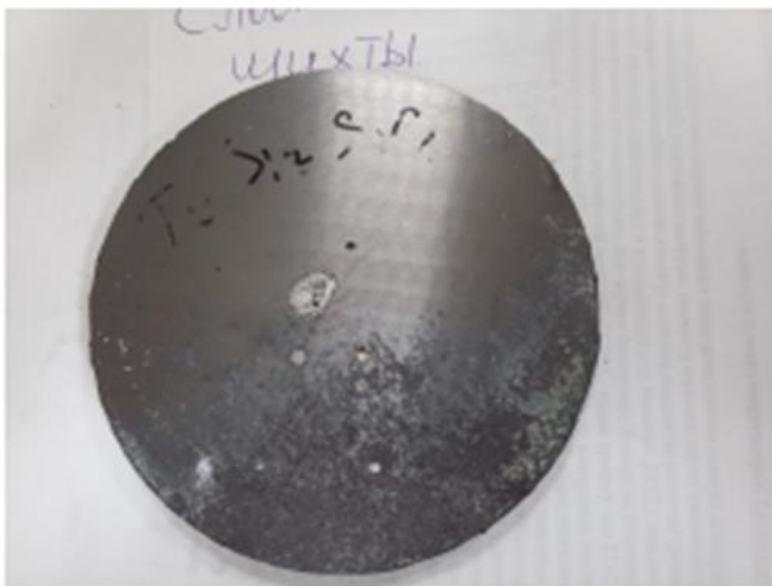


Рисунок 1 – Внешний вид керамической мишени-катада марки ДСМ-10 на основе силицида титала и карбида кремния после горячего прессования.

Полученная керамическая мишень-катод передана НПО «Металл» для последующих испытаний.

# ПРИЛОЖЕНИЕ Г: Акт испытаний двухслойных мишеней-катодов TaSi<sub>2</sub>-SiC

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального директора  
ООО «НПО «МЕТАЛЛ»



А.Е. Кудряшов  
«27» марта 2020 г.

опытно-промышленной проверки технологии производства керамических мишеней-катодов  
на основе силицида тантала и карбида кремния для ионно-плазменного осаждения  
многокомпонентных высокотемпературных покрытий

Настоящий акт составлен в том, что на Научно-производственном участке СВС-технологий Общества с ограниченной ответственностью «НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «МЕТАЛЛ» (ООО «НПО «МЕТАЛЛ») в период с 10 января 2020 г. по 10 февраля 2020 г. была проведена опытно-промышленная проверка разработанной технологии производства керамических мишеней-катодов на основе силицида тантала и карбида кремния для ионно-плазменного осаждения многокомпонентных высокотемпературных покрытий (ТИ 47-11301236-2019).

В результате проверки были изготовлены экспериментальные дисковые мишени-катоды следующих марок:

1. Мишень-катод марки ДКМ-9 Ø 125 (100 % TaSi<sub>2</sub>) в количестве 3 шт.;
2. Мишень-катод марки ДКМ-10 Ø 125 (90 % TaSi<sub>2</sub> + 10 % SiC) в количестве 4 шт.;
3. Мишень-катод марки ДКМ-11 Ø 125 (70 % TaSi<sub>2</sub> + 30 % SiC<sub>2</sub>) в количестве 4 шт.;
4. Мишень-катод марки ДКМ-12 Ø 125 (50 % TaSi<sub>2</sub> + 50 % SiC<sub>2</sub>) в количестве 4 шт.

Проведены контрольные испытания изготовленных экспериментальных мишеней-катодов на соответствие требованиям ТУ 1984-023-11301236-2016. Испытания проводились по методикам в соответствии с разделом 3 «МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ» ТУ 24.45.30-39-11301236-2019. Результаты контрольных испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты контрольных испытаний мишеней-катодов.

Марка мишени	Наименование параметра	Единицы измерения	Требования ТУ Номинальное значение	Измеренные значения			
				№ мишени-катада			
				1	2	3	4
ДКМ-9	Остаточная пористость	%	не более 3	2,8	2,6	2,7	-
ДКМ-10				2,7	2,4	2,9	2,6
ДКМ-11				2,2	2,3	2,1	2,0
ДКМ-12				3,0	2,8	2,7	2,9
ДКМ-9	Плоскостность	мм	не более 0,05 в пределах радиуса 50 мм	0,04	0,04	0,03	-
ДКМ-10				0,02	0,02	0,01	0,02
ДКМ-11				0,03	0,02	0,03	0,02
ДКМ-12				0,04	0,03	0,04	0,04
ДКМ-9	Геометрические размеры (диаметр)	мм	125 ± 5	123,1	124,0	125,5	-
ДКМ-10				124,8	126,1	125,3	127,2
ДКМ-11				123,9	123,2	121,2	124,5
ДКМ-12				126,7	123,4	125,3	122,6
ДКМ-9	Геометрические размеры	мм	7 ± 2	7,6	7,8	6,9	-
ДКМ-10				5,7	6,2	6,6	7,3