

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
«МИСиС»

На правах рукописи

СУВорова Вероника Сергеевна

ПОЛУЧЕНИЕ ТУГОПЛАВКИХ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ КАРБОНИТРИДА ГАФНИЯ  
МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Специальность 2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:  
кандидат технических наук,  
А. А. Непапушев

Москва 2022

## СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА I. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	10
1.1 Обоснование выбранной тематики.....	10
1.2 Тугоплавкие керамики и их свойства.....	11
1.3 Карбонитриды и двойные карбиды переходных металлов.....	16
1.4 Окислительная стойкость ТК в статических условиях и в потоке высокотемпературного газового потока.....	20
1.4.1 Окислительная стойкость в статических условиях.....	20
1.4.2 Окислительная стойкость ТК и композитов на их основе в высокотемпературном газовом потоке .....	24
1.5 Методы синтеза .....	29
1.5.1 Карботермическое восстановление .....	29
1.5.2 Металлотермическое восстановление .....	31
1.5.3 Плазмохимический синтез .....	33
1.5.4 Механохимический синтез .....	34
1.5.5 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез .....	37
1.5.6 Термодиффузионное насыщение .....	41
1.6 Методы консолидации.....	43
1.6.1 Горячее прессование .....	43
1.6.2 Искровое плазменное спекание .....	44
1.7 Заключение по литературному обзору.....	46
ГЛАВА 2. МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ С УЧЁТОМ ПОСТАВЛЕННЫХ ЗАДАЧ.....	48
2.1 Объект исследования и методы его получения и характеристики.....	48
2.2 Исходные материалы .....	49
2.3 Механическое активирование.....	49
2.4 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез .....	51
2.5 Искровое плазменное спекание .....	52
2.6 Растровая электронная микроскопия .....	53
2.7 Рентгенофазовый анализ .....	54
2.8 Исследование макрокинетических параметров горения .....	55
2.9 Закалка фронта горения в медном клине .....	56
2.10 Газовый анализ .....	57
2.11 Исследование температуры плавления .....	57

2.12	Определение плотности и остаточной пористости спечённых образцов методами гидростатического взвешивания и гелиевой пикнометрии .....	58
2.13	Измерение микротвёрдости, модуля Юнга и трещиностойкости .....	59
2.14	Определение удельной теплоёмкости, температуро- и теплопроводности .....	61
2.15	Термогравиметрический анализ .....	64
2.16	Статическое окисление в печи .....	64
2.17	Высокотемпературное окисление в высокотемпературном газовом потоке .....	64
<b>ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ГОРЕНИЯ, ФАЗО- И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Hf-C-N. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОНСОЛИДИРОВАННЫХ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ Hf(C,N).....</b>		
3.1	Исследование особенностей горения смеси Hf + 0,5 C в среде азота.....	67
3.2	Исследование закалённого фронта .....	75
3.3	Исследование влияния состава и давления азота на фазообразование в процессе горения... ..	78
3.4	Температура плавления .....	83
3.5	Консолидация Hf(C,N).....	85
3.6	Консолидация Hf(C,N)-SiC .....	87
3.7	Выводы по главе.....	93
<b>ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ГОРЕНИЯ, ФАЗО- И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Ta-Hf-C-N. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ (Ta,Hf)CN .....</b>		
4.1	Исследование фазо- и структурообразования в процессе горения .....	94
4.2	Исследование закалённого фронта .....	98
4.3	Консолидация (Ta,Hf)CN.....	100
4.4	Выводы по главе.....	104
<b>ГЛАВА 5. ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ КОНСОЛИДИРОВАННЫХ ТУГОПЛАВКИХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ Hf(C,N), Hf(C,N)-SiC и (Ta,Hf)CN .....</b>		
5.1	Термогравиметрический анализ Hf(C,N), Hf(C,N)-SiC.....	106
5.2	Термогравиметрический анализ (Ta,Hf)CN.....	108
5.3	Статическое окисление тугоплавких керамик Hf(C,N), Hf(C,N)-SiC и (Ta,Hf)CN .....	110
5.4	Окисление тугоплавких керамик Hf(C,N), Hf(C,N)-SiC и (Ta,Hf)CN в высокотемпературном газовом потоке .....	118
5.5	Выводы по главе.....	123
<b>ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ .....</b>		
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....</b>		
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А .....</b>		
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....</b>		
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ В .....</b>		

## ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

В настоящей диссертации применяют следующие сокращения и обозначения:

ГП – горячее прессование

ГЦК – гранецентрированная кубическая решётка

ИПС – искровое плазменное спекание

МА – механическое активирование

МРСА – микрорентгеноспектральный анализ

МС – механохимический синтез

МСР – механически индуцированные самораспространяющиеся реакции

ПШМ – планетарная шаровая мельница

РИПС – реакционное искровое плазменное спекание

РФА – рентгенофазовый анализ

РЭМ – растровая электронная микроскопия

СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез

ТК – тугоплавкие керамики

ТКМ – тугоплавкие керамические материалы

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность работы

В последние годы в виду стремительного развития передовых секторов промышленности вопрос создания материалов, способных выдерживать интенсивные механические и тепловые нагрузки ( $T > 2000$  °C), стоит достаточно остро. В качестве потенциальных кандидатов выступают тугоплавкие керамики, характеризующиеся высокими механическими свойствами, электро- и теплопроводностью, химической и фазовой стабильностью, а именно: бориды, карбиды и нитриды переходных металлов IVB и VB групп.

Карбиды и нитриды переходных металлов, взаимодействуя друг с другом, образуют неограниченные твердые растворы больше известные как карбонитриды, двойные карбиды и нитриды. Такие твёрдые растворы, как правило, обладают более высокими механическими и теплофизическими свойствами. Например, согласно теоретическим расчётам, внедрение атомов азота в решётки HfC и (Ta,Hf)C будет способствовать увеличению их температур плавления, а также улучшит механические свойства и окислительную стойкость по сравнению с бинарными соединениями, при этом безусловным рекордсменом по температуре плавления должен стать нестехиометрический карбид гафния  $\text{HfC}_{0,5}\text{N}_{0,38}$ . В системе Ta-Hf-C-N наиболее высокими свойствами будет наделён тантал-гафниевый карбонитрид  $\text{Hf}_{0,75}\text{Ta}_{0,25}\text{C}_{0,56}\text{N}_{0,25}$ . Но данные предположения не получили экспериментального подтверждения, что послужило толчком к исследованию систем Hf-C-N и Ta-Hf-C-N.

Следует отметить, что большинство тугоплавких материалов хорошо работают в защитных атмосферах, а на воздухе активно окисляются в интервале от 400 до 800 °C с образованием пористых и растрескивающихся оксидных плёнок, которые не способны защитить материал от дальнейшего окисления. Поэтому для повышения высокотемпературной стойкости к тугоплавким керамикам добавляют кремнийсодержащие соединения, например, SiC, которые способствуют формированию плотного самозалечивающегося оксидного слоя  $\text{MeSiO}_4$ , препятствующего диффузии кислорода к материалу.

В связи с вышеизложенным, в основе диссертационного исследования лежит получение тугоплавких материалов на основе Hf(C,N) и (Ta,Hf)CN, исследование их механических и теплофизических свойств, а также изучение влияния SiC на окислительную стойкость Hf(C,N).

Зачастую карбонитриды переходных металлов получают методами термодиффузионного насыщения, механохимического синтеза, карботермического и металлотермического восстановления, плазмохимического синтеза. Тем не менее вышеупомянутые методы требуют значительных временных и энергетических затрат, а состав получаемых карбонитридов, как правило, имеет общую формулу  $\text{MeC}_x\text{N}_{1-x}$ , что в случае с карбонитридом гафния не соответствует фазе с максимальной температурой плавления ( $\text{HfC}_{0,51}\text{N}_{0,38}$ ). Но существует альтернативный

энергоэффективный метод синтеза карбонитридов переходных металлов – самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), который позволяет получать материалы нестехиометрического состава  $MeC_xN_y$  и  $Me_1Me_2C_xN_y$  за относительно короткий промежуток времени. Консолидация материалов с экстремально высокими температурами плавления также является непростой задачей. Длительная выдержка при температурах от 2000 до 2400 °С, реализуемая при традиционном спекании, может приводить к значительному росту зёрен, что будет отрицательно сказываться на конечных механических свойствах материала. Современные методы консолидации материалов, основанные на пропускании электрического тока через образец, например, искровое плазменное спекание (ИПС), позволяют значительно сократить время выдержки материала при высоких температурах. Главными преимуществами ИПС перед традиционными методами являются высокая скорость процесса и его высокая производительность.

Актуальность работы подтверждается её выполнением в рамках следующих проектов:

– грант НИТУ МИСиС № К2А-2018-083 для поддержки аспирантов, приглашенных для проведения совместных научных исследований в области развития научного направления в течение 2-х лет (2018 - 2020гг.) на выполнение научно-исследовательской работы по теме: «Получение сверхвысокотемпературной керамики на основе карбонитрида гафния для эксплуатации в экстремальных условиях»

– проект РФФИ № 19-79-10280 от 6 августа 2019 г. «Синтез и искровое плазменное спекание сверхвысокотемпературной керамики для аэрокосмической промышленности»

– проект РФФИ «Аспиранты» № 20-33-90210\20 от 08.09.2020 г «Исследование процесса консолидации перспективной сверхвысокотемпературной керамики  $Hf(C,N)$  для ракетно-космической промышленности»

**Целью работы** является получение тугоплавких керамик  $Hf(C,N)$ ,  $(Ta,Hf)CN$  и композита  $Hf(C,N)-SiC$  энергоэффективными методами СВС и ИПС, а также комплексное исследование механических и теплофизических свойств полученных материалов.

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

– исследовать макрокинетические параметры СВС механоактивированной (МА) смеси  $Hf + 0,5C$ ;

– изучить зависимость фазового состава конечного продукта от давления азота и состава МА смесей  $Hf + xC$  в процессе фильтрационного горения для получения карбонитрида гафния состава  $HfC_{0,51}N_{0,38}$ ;

– исследовать влияние соотношения  $Ta/Hf$  в МА смесях  $xTa + (1-x)Hf + 0,5C$  ( $x$  – содержание  $Ta$  в ат. %) на структурообразование в процессе горения в среде азота и фазовый состав конечных продуктов;

- исследовать механизм фазообразования в системах Hf-C-N и Ta-Hf-C-N;
- исследовать влияние параметров ИПС на структуру и фазовый состав спечённых керамик Hf(C,N), Hf(C,N)-SiC и (Ta,Hf)CN, исследовать их механические и теплофизические свойства
- исследовать окислительную стойкость и механизмы окисления спеченных керамик Hf(C,N), Hf(C,N)-SiC и (Ta,Hf)CN в условиях статического окисления и в высокотемпературном газовом потоке.

#### **Научная новизна:**

1. Установлено, что в процессе фильтрационного горения в среде азота механически активированных композиционных частиц Hf/xC при  $x = 0,5$  недостаток азота в зоне реакции при давлении от 0,05 до 0,6 МПа приводит к образованию трёхфазного продукта, состоящего из HfC<sub>0,5</sub>N<sub>0,2</sub>, HfN и HfN<sub>0,4</sub>. Увеличение давления до 0,8 МПа приводит к образованию однофазного продукта HfC<sub>0,5</sub>N<sub>0,35</sub>, а при  $x = 0,67$  и  $0,8$  недостаток вакансий в решётках HfC<sub>0,67</sub> и HfC<sub>0,8</sub> приводит к образованию двухфазного продукта, состоящего из Hf(C,N) и HfN<sub>0,4</sub>.

2. Предложен двухстадийный механизм фазообразования в системах Hf-C-N и Ta-Hf-C-N, заключающийся в том, что на первой стадии в зоне горения образуется нестехиометрический карбид, при этом некоторое количество металла (Hf или Ta) остаётся непрореагировавшим, на второй стадии в зоне догорания формируется однофазный карбонитрид HfC<sub>0,5</sub>N<sub>0,35</sub> или Ta<sub>0,25</sub>Hf<sub>0,75</sub>C<sub>0,56</sub>N<sub>0,31</sub> в результате азотирования нестехиометрического карбида.

3. Исследованы кинетика и механизм окисления керамик Hf(C,N), Hf(C,N)-SiC и (Ta,Hf)CN при 1200 °C на воздухе. Кинетика окисления Hf(C,N)-SiC и (Ta,Hf)CN описывается параболическим законом, что свидетельствует о формировании защитных оксидных слоёв с низкой скоростью диффузии кислорода. Для Hf(C,N)-SiC механизм окисления включает в себя образование двухслойной оксидной плёнки, представленной матрицей HfSiO<sub>4</sub>/HfO<sub>2</sub> с аморфными включениями Si<sub>1-x</sub>Hf<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, для (Ta,Hf)CN – образование сверхструктуры Hf<sub>6</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>17</sub> с моноклинным оксидом гафния HfO<sub>2</sub>. При этом наилучшей стойкостью к окислению обладает Ta<sub>0,25</sub>Hf<sub>0,75</sub>C<sub>0,56</sub>N<sub>0,31</sub>.

#### **Практическая значимость:**

1. Разработан способ получения тугоплавкого керамического материала на основе карбонитрида гафния, включающий механическое активирование реакционной смеси в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице, СВС и последующее искровое плазменное спекание (патент РФ № 2729277 от 05.08.2020, Бюл. № 22 – 8 с.)

2. Найдены оптимальные условия синтеза керамических материалов в системах Hf-C-N и Ta-Hf-C-N. Разработана технологическая инструкция ТИ 10-253351-2022 на процесс

изготовления порошка карбонитрида гафния методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

3. В Институте тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси проведены стендовые испытания керамических материалов Hf(C,N), (Ta,Hf)CN и Hf(C,N)-SiC в условиях высокотемпературного газового потока мощностью 2,8 МВт/м<sup>2</sup> при температурах от 2100 до 2300 °С; все образцы прошли испытания без разрушения с линейной и массовой скоростью окисления не более 0,0011 мм/с и 0,03 мг/(см<sup>2</sup>·с) соответственно.

**Достоверность** полученных результатов подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, существенным количеством экспериментальных данных и их публикацией в высокорейтинговых научных журналах, а также получением патента на изобретение по разработанному способу получения.

#### **Апробация работы**

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях: Всероссийская молодёжная научно-практическая конференция «Орбита молодёжи» и перспективны развития российской космонавтики (24 – 28 сентября 2018 г, г. Красноярск), Международная конференция «Синтез и консолидация порошковых материалов» (23 – 26 октября 2018 г, г. Черноголовка), XV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis (16 – 20 сентября 2019 г, Москва), CYSC 2019 - 3th Conference for Young Scientists in Ceramics (16 – 19 октября 2019 г, г. Нови Сад, Сербия), Международная конференция и Школа молодых ученых «Получение, структура и свойства высокоэнтропийных материалов» (14 – 16 октября 2020 г, г. Белгород), XV Международного авиационно-космического салона МАКС-2021 (20 – 25 июля 2021, г. Жуковский), ECerS Students Speech Contest (21 – 22 октября 2021 г, г. Нови Сад, Сербия).

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

1. Закономерности влияния состава исходных материалов и условий синтеза на структуру и фазовый состав
2. Установленные механизмы горения в системах Hf-C-N и Ta-Hf-C-N.
3. Результаты оценки температур плавления Hf(C,N) и HfC.
4. Закономерности влияния параметров ИПС на консолидацию СВС-порошков Hf(C,N), (Ta,Hf)CN и Hf(C,N)-SiC. Результаты исследования механических и теплофизические свойства объёмных керамик.
5. Результаты исследования кинетики и механизма окисления керамических материалов Hf(C,N), (Ta,Hf)CN и Hf(C,N)-SiC в статических условиях и в потоках окислительного газа.

### **Публикации**

По материалам диссертации имеется 12 публикаций, в том числе 6 статей в журналах из перечня ВАК, входящих в базы данных Scopus, Web of Science, 5 тезисов и докладов в сборниках трудов конференций, патент РФ.

### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка использованных источников и 3 приложений. Диссертация изложена на 149 страницах, содержит 15 таблиц, 114 рисунков, 61 формул. Список использованной литературы содержит 268 источников.

## ГЛАВА I. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 Обоснование выбранной тематики

Для эффективной защиты от высокоинтенсивных тепловых нагрузок ( $T > 2000$  °C) необходимы материалы, обладающие высокой эрозионной и окислительной стойкостью, в том числе под воздействием атомарного кислорода, высокими механическими свойствами, высокой теплопроводностью, необходимой для отведения тепла от наиболее теплонагруженных узлов к «холодным» силовым конструкциям, и, как следствие, высокой термической стойкостью.

Исследования в области создания материалов для эксплуатации в экстремальных условиях направлены либо на модернизацию уже существующих композиционных материалов тугоплавкими соединениями, которые могут выступать в качестве защитных покрытий или керамической матрицы, либо на разработку исключительно керамических соединений с рекордными температурами плавления и высокими химическими и механическими свойствами. В обоих случаях речь идёт о тугоплавких керамиках (ТК). Интерес к данным материалам и композитам на их основе ежегодно растёт, что подтверждается статистическими данными, представленными на рисунке 1.1.

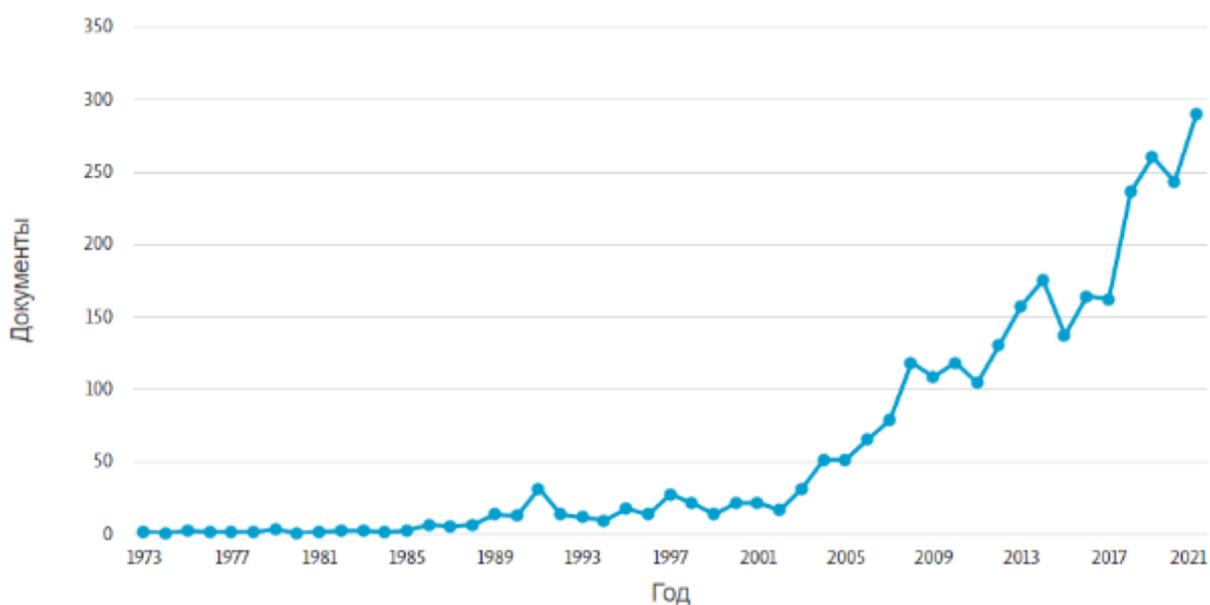


Рисунок 1.1 – Динамика публикаций по направлению «ultra high-temperature ceramics»

## 1.2 Тугоплавкие керамики и их свойства

Как было сказано ранее, в качестве потенциальных кандидатов для защиты наиболее теплонагруженных узлов могут выступать соединения, относящиеся к классу тугоплавких керамических материалов (ТКМ): бориды ( $ZrB_2$ ,  $HfB_2$ ), карбиды ( $HfC$ ,  $TaC$ ), нитриды ( $HfN$ ,  $TaN$ ) и более сложные соединения, такие как карбонитриды ( $MeCN$ ) и двойные карбиды ( $Me_1Me_2C$ ) переходных металлов. Эти соединения обладают уникальным набором свойств, некоторые из которых приведены в таблице 1.1. Для них характерны высокая твердость ( $\geq 20$  ГПа по Виккерсу), хорошая окислительная стойкость, которая возрастает при температурах выше  $1600^\circ C$ , химическая и фазовая стабильность, рекордные температуры плавления ( $> 2500^\circ C$ ), что продемонстрировано на рисунке 1.2. Также интересной особенностью ТКМ является то, что с ростом температуры они набирают необходимую для применения в экстремальных условиях прочность [3].

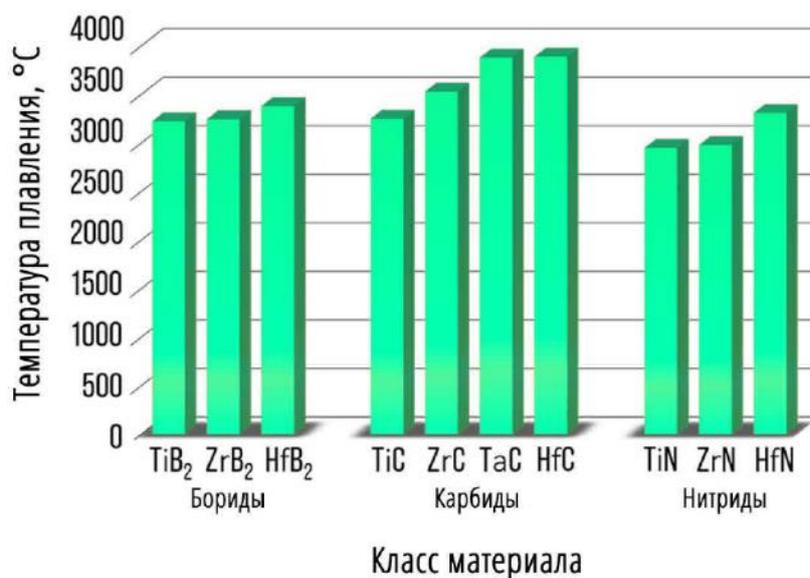


Рисунок 1.2 – Температуры плавления ТКМ

Таблица 1.1 – Свойства ТКМ [4]-[19]

Соединение	Кристаллическая структура	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Тпл, °C	H, ГПа	Теплопроводность, Вт/(м·K) (300 K)
ZrB <sub>2</sub>	AlB <sub>2</sub>	6,1	3245	20 – 25	58
HfB <sub>2</sub>	AlB <sub>2</sub>	11,2	3380	20 – 28	51
ZrC	NaCl	6,6	3530	27 – 29	20,5

Продолжение таблицы 1.1

HfC	NaCl	12,7	3890	21 – 28	20
TaC	NaCl	14,4	3880	14	22,2
HfN	NaCl	11,7	3300	15,9	15
TaN <sub>y</sub>	NaCl	14,1	3087	32,0	-

На текущий момент наиболее изученными и востребованными среди ТКМ являются  $ZrB_2$ ,  $HfB_2$  и композиты на их основе. Исследованию этих соединений посвящено множество работ [20]-[28]. Дибориды циркония и гафния обладают высокими температурами плавления ( $> 3000\text{ }^\circ\text{C}$ ), высокой теплопроводностью (от 60 до 120 Вт/(м·К)), сопоставимой с теплопроводностью Al и Cu, что связано с наличием металлоподобных связей Me-B, а также высокими значениями твердости (от 20 до 28 ГПа) и модуля упругости (от 250 до 560 ГПа) благодаря высокой энергетической прочности ковалентных связей B-B [29]-[35]. Высокие значения теплопроводности и низкие значения коэффициента теплового расширения позволяют избегать разрушения материала в ходе высокотемпературного воздействия.

Однако существуют не менее интересные материалы, с точки зрения фундаментальных исследований и практического применения в различных отраслях промышленности, а именно: карбиды и нитриды переходных металлов. Они наделены уникальной комбинацией физических и химических свойств, а также рекордными температурами плавления. Например, карбид гафния является многообещающей альтернативой  $HfB_2$  с точки зрения теплозащиты носовых обтекателей, кромок крыльев, камер сгорания и т.д. [36]-[40], так как обладает одной из самых высоких температур плавления ( $T_{пл} \approx 3980\text{ }^\circ\text{C}$ ), высокой твердостью ( $\sim 25$  ГПа), модулем упругости (461 ГПа), теплопроводностью (от 20 до 30 Вт/(м·К)), высокой прочностью (245 МПа), помимо прочего HfC окисляется с образованием тугоплавкого ( $2774\text{ }^\circ\text{C}$ ) и химически устойчивого при высоких температурах  $HfO_2$  [3], [40], [41]-[44].

Кристаллические решётки карбидов и нитридов отличаются симметрией от решёток переходных металлов, это связано с тем, что в ходе азотирования или карбидизации кристаллическая структура металла изменяется, при этом исключением является торий. Так как нитриды и карбиды являются фазами внедрения, то атомы углерода и азота располагаются внутри простой металлической решетки ГЦК в центре октаэдрических междоузлий, что соответствует структуре типа NaCl с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$  (225), что показано на рисунке 1.3. Подобные изменения кристаллической структуры металла говорят о том, что между атомами металла и неметалла происходят довольно сильные взаимодействия, за счёт которых

карбиды и нитриды переходных металлов обладают более высокими температурами плавления по сравнению с боридами, что наглядно продемонстрировано в таблице 1.

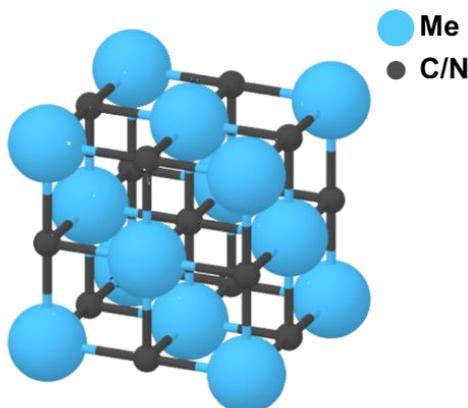


Рисунок 1.3 – Типичная кристаллическая решётка карбидов и нитридов переходных металлов типа NaCl

Как можно видеть на примере фазовых диаграмм Hf-N и Hf-C, представленных на рисунках 1.4 и 1.5 соответственно, для этих соединений характерны довольно обширные области гомогенности, за счёт чего карбиды и нитриды переходных металлов обладают высокой фазовой стабильностью в широком диапазоне составов. При этом состав карбидов и нитридов в образованных ими областях гомогенности может существенно отклоняться от стехиометрического при неизменном типе кристаллической решётки, т.е.  $MeC_x$  и  $MeN_x$ , где  $x$  – это соотношение C/Me или N/Me.

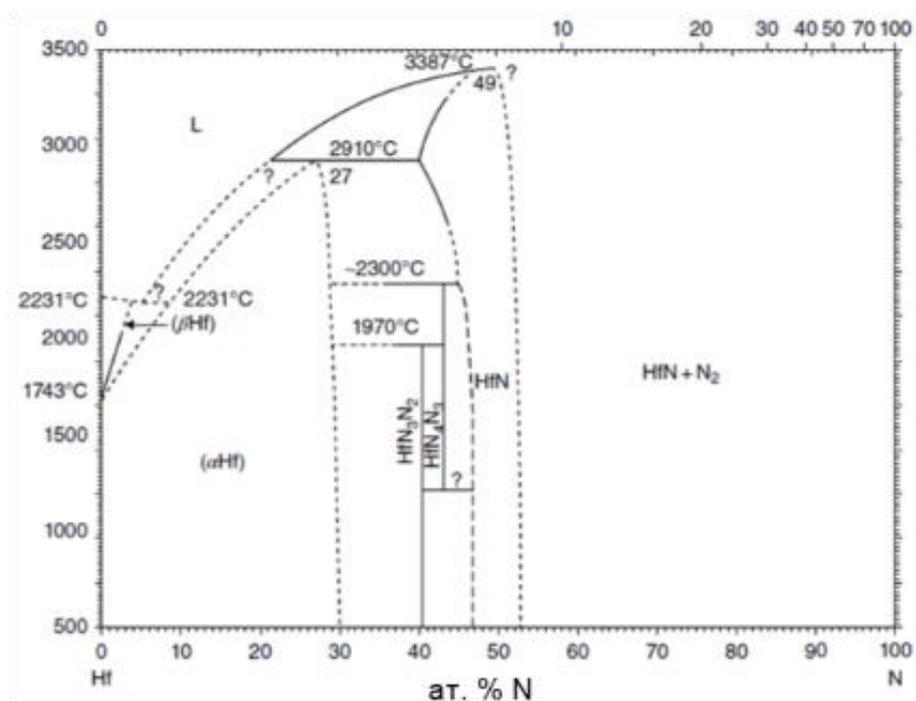


Рисунок 1.4 – Фазовая диаграмма Hf-N [40]

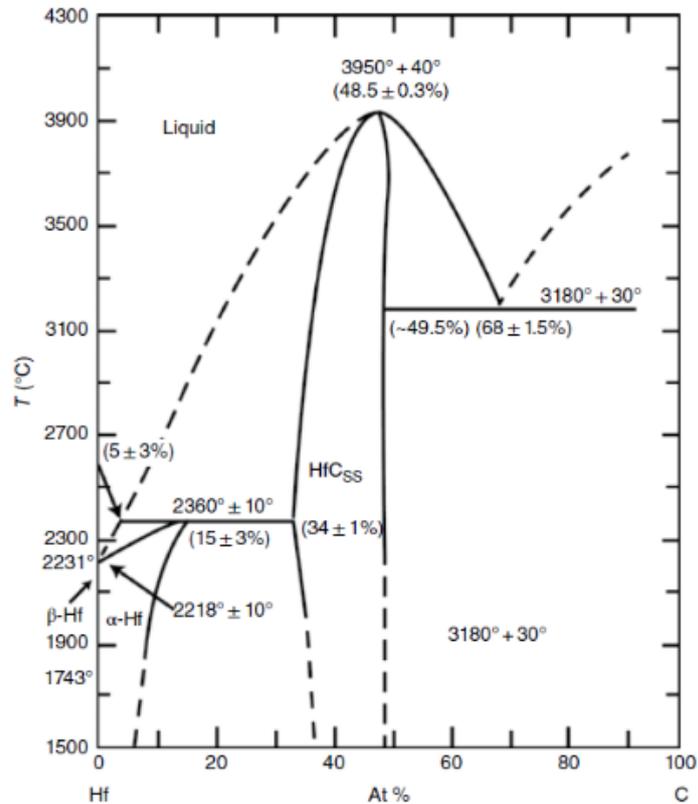


Рисунок 1.5 – Фазовая диаграмма Hf-C [40]

Причинами возникновения нестехиометрии твердого тела являются такие точечные дефекты, как, например, структурные вакансии, физической причиной образования которых является следующее: в случае несоответствия химического состава соединения его кристаллической структуре атомы одной подрешетки не могут занимать узлы другой подрешетки, а значит становится невозможным образование аниструктурных дефектов, что в свою очередь приводит к образованию структурных вакансий [45], [48]. Они, по своей сути, являются свободными узлами кристаллической решетки и ведут себя подобно атомам этой же решетки (рисунок 1.6).

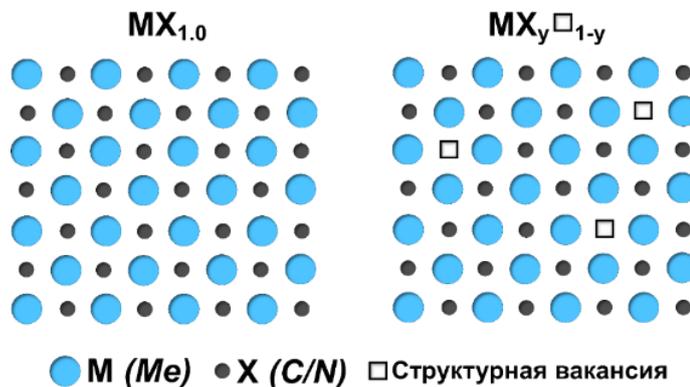


Рисунок 1.6 – Пример структурных вакансий в нестехиометрическом соединении  $\text{MX}_y\text{□}_{1-y}$  в сравнении со стехиометрическим соединением  $\text{MX}_{1.0}$ , где структурные вакансии отсутствуют [45]

Исходя из различных экспериментальных данных, параметр решётки нестехиометрических соединений изменяется нелинейно от состава, соответствующего нижней границе области гомогенности, до стехиометрического состава, выступающего в качестве верхней границы области гомогенности, что показано на рисунке 1.7 [45].

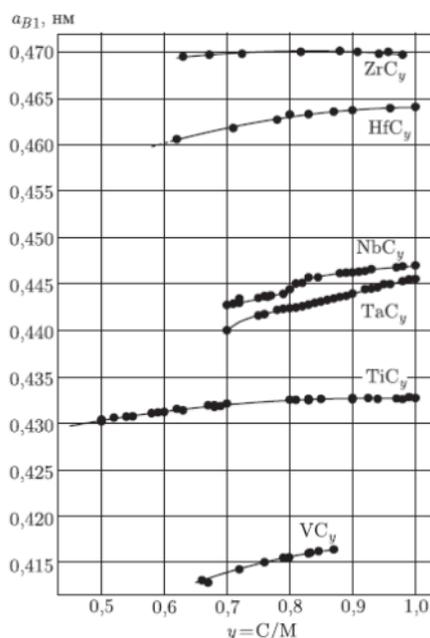


Рисунок 1.7 – Зависимость параметра решётки от состава ( $y = C/M$ ) неупорядоченных нестехиометрических карбидов [45]

В случае нестехиометрических соединений существует условие, определяющее нижнюю границу области гомогенности, т.е. потерю устойчивости кристаллической решётки, и заключается оно в достижении такой концентрации вакансий, при которой образуется бесконечный вакансионный кластер в кристаллической решётке соединения. Преодоление нижней границы области гомогенности сопровождается формированием фазы с отличной от  $MeC_x$  и  $MeN_x$  кристаллической структурой, что является следствием неустойчивости неупорядоченной решётки. Каждое соединение имеет собственный нижний предел. Например, для  $HfN_x$  значение  $x$  варьируется от 0,74 до 1, для  $HfC_x$  – от 0,56 до 1, для  $TaC_x$  – от 0,71 до 1 [45].

Стоит отметить, что свойства нестехиометрических соединений сильно зависят от концентрации вакансий и их распределения, которые в свою очередь влияют на энергию связей внутри соединения, следовательно, варьируя состав нестехиометрического соединения от верхней границы области гомогенности до нижней, можно управлять температурой плавления, теплопроводностью, твердостью и окислительной стойкостью. Данному вопросу посвящено немало работ [45]-[51], в которых достаточно подробно описаны все аспекты влияния упорядочения и нестехиометрии на свойства соединений.

### 1.3 Карбонитриды и двойные карбиды переходных металлов

Новый виток в разработке тугоплавких материалов нового поколения был ознаменован созданием тройных и многокомпонентных систем. Переходные металлы, одновременно взаимодействуя с углеродом и/или азотом, образуют более сложные фазы Хэгга ( $r_{C,N}/r_{Me} > 0.59$ ) – карбонитриды и двойные карбиды переходных металлов с ГЦК решёткой, соответствующей структурному типу NaCl с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$ . За счет явления твердорастворного упрочнения и гибридизации электронных орбиталей при замещении атомов в металлической и неметаллической подрешетках такие стехиометрические ( $MeC_{1-x}N_x$  и  $Me_xMe_{1-x}C$ ) и нестехиометрические ( $MeC_xN_y$  и  $Me_xMe_yC$ ) соединения обладают лучшими механическими свойствами, а также претендуют на самые высокие температуры плавления, высокую окислительную и абляционную стойкость по сравнению с бинарными соединениями [14], [52]-[59].

Свойства двойных карбидов и карбонитридов зависят от соотношения  $Me_1/Me_2$  и  $C/N$  соответственно [14], [60]-[62]. В статье Андриевского сообщалось, что  $Ta_{0,80}Hf_{0,20}C$  обладает температурой плавления выше, чем у исходных  $HfC$  и  $TaC$ , а именно  $3990\text{ }^\circ\text{C}$  [63]. В дальнейшем это было подтверждено исследованием Савватимского и др., где образец  $Ta_{0,80}Hf_{0,20}C$  нагревали микросекундным импульсом электрического тока [64]. Проведенный эксперимент наглядно продемонстрировал, что температура плавления двойного карбида  $Ta_{0,80}Hf_{0,20}C$  с высоким содержанием тантала составляет  $4030\text{ }^\circ\text{C}$ . От соотношения  $Ta/Hf$  зависят и другие свойства, например, жаростойкость и твёрдость. Cheng Zhang и др. [65] установили, что именно при соотношении  $Ta$  к  $Hf$  1:1 на поверхности двойного карбида образуется плотная непроницаемая плёнка сложных оксидов, которая существенно увеличивает жаростойкость  $Ta_{0,5}Hf_{0,5}C$  по сравнению с  $Ta_{0,80}Hf_{0,20}C$  и  $Ta_{0,20}Hf_{0,80}C$ . Твёрдость в системе  $Ta-Hf-C$  изменяется нелинейно, при этом, согласно ряду статей [66], [67], максимальное значение соответствует  $Ta_{0,5}Hf_{0,5}C$ .

Среди карбонитридов переходных металлов наиболее изученным является  $TiCN$ . Благодаря высокой твердости, износостойкости и тугоплавкости  $TiCN$  зарекомендовал себя в высокотехнологичных отраслях промышленности в качестве основы керметов для режущих инструментов или защитных и износостойких покрытий [68]-[71]. Его свойства, как и свойства других карбонитридов, зависят от соотношения  $C/N$ : в работе Bellosi и др. [72] сообщается, что варьирование соотношения углерод-азот приводит к изменению теплопроводности и окислительной стойкости  $TiC_xN_{1-x}$ , что, в свою очередь, позволяет «настраивать» свойства  $TiC_xN_{1-x}$  для конкретного применения.

Что касается карбонитридов, например, циркония, тантала и гафния, то они по-прежнему остаются малоизученными. Безусловно, существует немало работ, посвященных моделированию

свойств твёрдых растворов, некоторые из них направлены на исследование взаимосвязи между кристаллическим и электронным строениями, составом и свойствами многокомпонентных нестехиометрических соединений [73]-[81]. Как и в случае с нитридами и карбидами переходных металлов, нестехиометрические  $\text{MeC}_x\text{N}_y$ , исходя из *ab initio* расчетов, должны демонстрировать более высокие свойства, однако в мировой литературе отсутствует какое-либо экспериментальное подтверждение.

Например, теоретические расчёты структурных, упругих и электрических свойств стехиометрических карбонитридов  $\text{MN}_x\text{C}_{1-x}$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}; 0 < x < 1$ ), выполненные в работе [78], позволили установить зависимость постоянной решётки, электрической плотности, а также объёмного модуля упругости от концентрации азота. Как видно из рисунка 1.8, на примере  $\text{HfN}_x\text{C}_{1-x}$ , постоянная решётки линейно уменьшается при переходе от карбида гафния к нитриду, что соответствует закону Vegard. Аналогичная зависимость была получена Кордобой и др. [79]. Закон Vegard справедлив и для остальных вышеуказанных величин, что подтверждается в исследовании, например, Zaoqi и др. [80], но это справедливо лишь для стехиометрических соединений. Интересно и то, что постепенное замещение углерода атомами азота приводит к уменьшению ковалентности и усилению ионного характера химических связей.

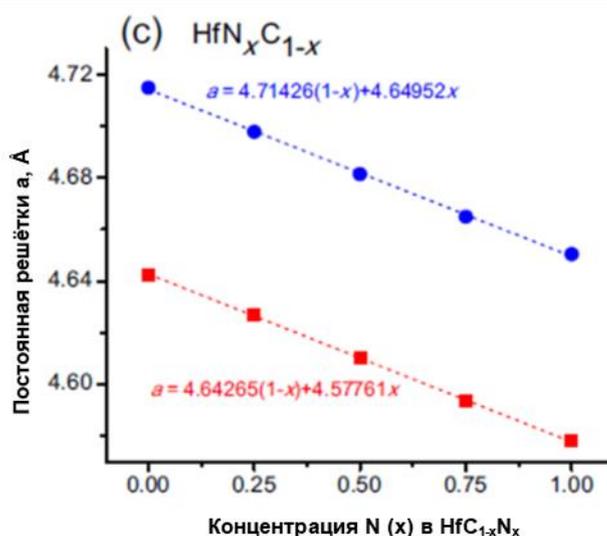


Рисунок 1.8 – Зависимость параметра решётки  $\text{HfN}_x\text{C}_{1-x}$  от количества азота [78]

Ключевой теоретической работой для данного диссертационного исследования, которая послужила толчком к синтезу новых и фактически неизученных нестехиометрических соединений на основе карбонитрида гафния  $\text{Hf}(\text{C},\text{N})$  и  $(\text{Ta},\text{Hf})\text{CN}$ , а также изучению их температур плавления, теплопроводности и стойкости в высокотемпературном газовом потоке, является статья Qi-Jun Hong и Axel van de Walle [81]. Согласно теоретическим расчётам, карбонитрид гафния нестехиометрического состава  $\text{HfC}_{0,56}\text{N}_{0,38}$  будет обладать самой высокой

температурой плавления среди всех известных на данный момент соединений, свыше 4000 °С. Кроме того, было выдвинуто предположение, что внедрение атомов азота в решётку (Hf,Ta)C будет способствовать улучшению механических и теплофизических свойств.

Данные системы были выбраны в качестве кандидатов для прогнозирования материала с самой высокой температурой плавления неслучайно. Кристаллические решётки исходных нитрида и карбида гафния аналогичны и соответствуют структуре NaCl, поэтому HfC и HfN неограниченно растворяются друг в друге [82], [83], что гарантирует формирование Hf-C-N в широком диапазоне составов. HfC и HfN являются стабильными, что предполагает термическую стабильность более сложных соединений на их основе, это было подтверждено S.Binder и др [84]. Кроме того, Qi-Jun Hong и Axel van de Walle выявили три фактора, которые ответственны за исключительно высокие температуры плавления.

Во-первых, наличие прочных связей между ближайшими атомами. Известно, что нитрид гафния обладает самой высокой температурой плавления среди нитридных соединений, а карбид гафния, как и TaC, является «рекордсменом» по тугоплавкости благодаря сильным ковалентным и ионным связям, которые отражены на рисунке 1.9. Чтобы превзойти предыдущего рекордсмена  $Ta_{0,80}Hf_{0,20}C$ , необходимо сохранить прочность связей или даже усилить их посредством подбора изоструктурной альтернативны с аналогичным соотношением радиусов катионов/анионов.

Во-вторых, на температуру плавления влияет наличие точечных дефектов, например, вакансий. Как и в случае, нестехиометрических карбидов и нитридов переходных металлов, рост количества вакансий приводит к увеличению энтропии и, следовательно, температуры плавления.

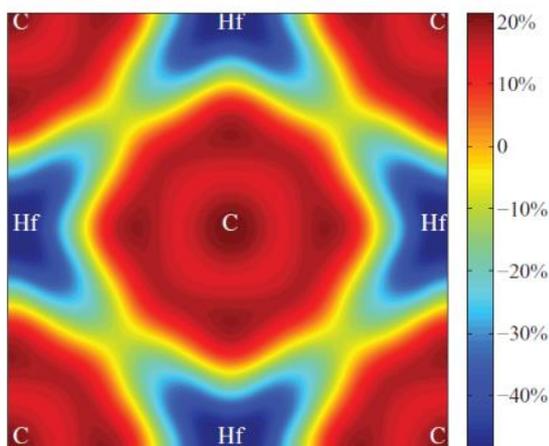


Рисунок 1.9 – Пример связей в HfC [81]

В теоретических расчётах Qi-Jun Hong и Axel van de Walle учитывали наличие вакансий на анионной подрешётке, чтобы использовать различные энтропийные эффекты. Было

установлено, что система Hf-C-N включает в себя достаточно большое количество соединений, температуры плавления которых на 30 – 200 °С выше, чем у исходных «рекордсменов» Hf-C и Hf-Ta-C, что представлено на рисунке 1.10, при этом максимальное значение (4000 °С) соответствует составу с 20 ат. % N и 27 ат. % C –  $\text{HfC}_{0,5}\text{N}_{0,38}$ . В системе Ta-Hf-C-N максимальная температура плавления (3980 °С) наблюдалась у  $\text{Hf}_{0,75}\text{Ta}_{0,25}\text{C}_{0,56}\text{N}_{0,25}$ , что незначительно превышает температуры плавления карбида тантала и карбида гафния.

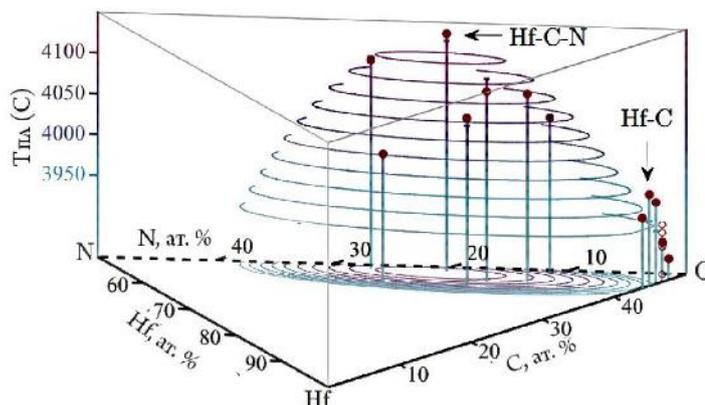


Рисунок 1.10 – Температуры плавления в системах Hf-C и Hf-C-N [81]

Результаты *ab initio* расчётов Qi-Jun Hong и Axel van de Walle были подтверждены в работе [85]. На основе полуэмпирического квантового механического метода была построена визуальная компьютерная модель карбонитрида гафния  $\text{Hf}_6\text{C}_3\text{N}_2$  ( $\text{HfC}_{0,5}\text{N}_{0,33}$ ), которая представлена на рисунке 1.11. Показано, что  $\text{Hf}_6\text{C}_3\text{N}_2$  достаточно устойчив и обладает температурой плавления 4141 °С. Кроме того, для данного состава были определены некоторые механические свойства, например, модуль Юнга и твёрдость, которые составили 132,9 и 21,3 ГПа соответственно.

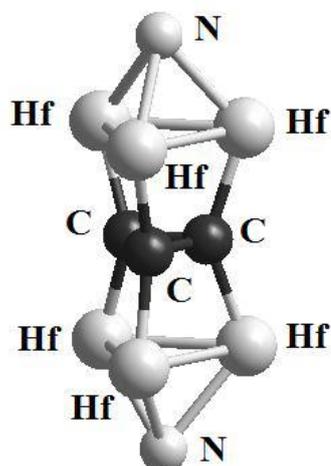


Рисунок 1.11 – Визуальная компьютерная модель карбонитрида гафния  $\text{Hf}_6\text{C}_3\text{N}_2$  [85]

## 1.4 Окислительная стойкость ТК в статических условиях и в потоке высокотемпературного газового потока

Важным свойством с точки зрения эксплуатации в условиях сверхвысоких температур является окислительная стойкость материалов. Ввиду того, что механизмы окисления карбонитридов совершенно не изучены, в данном разделе будет уделено внимание окислительному поведению «исходных» соединений: карбидов и нитридов переходных металлов.

### 1.4.1 Окислительная стойкость в статических условиях

При температурах до 1600 °С карбиды и нитриды тантала и гафния демонстрируют относительно невысокую окислительную стойкость. Например, в работе [86] в течение 5 часов на воздухе окисляли образцы HfC, полученные методом горячего прессования, при температурах от 500 до 1200 °С. Было установлено, что процесс окисления начинается при 600 – 700 °С. При температурах выше 700 °С на поверхности HfC формируется HfO<sub>2</sub> двух типов: α-HfO<sub>2</sub> (моноклинная решётка типа P21/c) и β-HfO<sub>2</sub> (тетрагональная решётка типа P42/nmc). В более поздних работах автора Shimada [87]-[90] было показано, что помимо HfO<sub>2</sub> в ходе окисления формируется промежуточная зона оксикарбида гафния HfC<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub> с решёткой типа NaCl, что показано на рисунке 1.12.

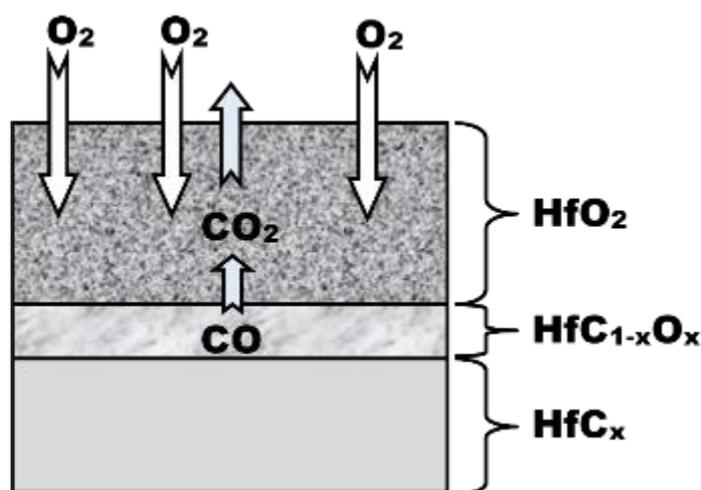
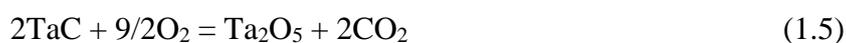


Рисунок 1.12 – Схема окисления HfC<sub>x</sub>

Данная область способствует замедлению процесса окисления за счёт более низкого коэффициента диффузии кислорода в сравнении с HfO<sub>2</sub> [91]. Аналогичным образом протекает окисление HfN, которое начинается при 600 °С и сопровождается образованием оксидного слоя

HfO<sub>2</sub> с промежуточной фазой HfN<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>. TaC обладает более низкой стойкостью к окислению по сравнению с HfC, активное окисление начинается при 600 °С, увеличение температуры приводит к резкому возрастанию скорости окисления, и при 700 °С образец состоит преимущественно из фазы β-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (орторомбическая решётка типа P21212 (18)), при более высоких температурах остаётся только фаза β-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [92].

Во всех трёх случаях (HfC, HfN, TaC) на поверхности формируется рыхлая растрескивающаяся окалина, облегчающая диффузию кислорода к образцу и способствующая ускорению процесса окисления. Это связано с тем, что процесс окисления карбидов и нитридов сопровождается образованием газообразных продуктов реакции, таких как CO (формируется на поверхности карбида, диффундирует сквозь оксидный слой, образуя CO<sub>2</sub>), NO и NO<sub>2</sub> (реакции 1.1 – 1.8), которые стремятся выйти на поверхность, нарушая его целостность за счёт формирования пор.



Стоит напомнить, что свойства карбидов и нитридов переходных металлов, в том числе и окислительная стойкость, зависят от состава MeC<sub>x</sub> и MeN<sub>x</sub> в пределах областей гомогенности. Например, Wuchina и Oreka [93] исследовали окисление почти стехиометрического HfC<sub>0,98</sub> и нестехиометрических HfC<sub>0,82</sub> и HfC<sub>0,67</sub>. Эксперименты проводили в печи в атмосфере воздуха при температуре 1500 °С в течение 15 минут, скорость окисления оценивали по изменению массы образцов. Как видно из рисунка 1.13, у всех образцов наблюдался привес, наименьшее значение которого (1 мг/см<sup>2</sup>) соответствует сильно нестехиометрическому HfC<sub>0,67</sub>, а наибольшее (21 мг/см<sup>2</sup>) – почти стехиометрическому HfC<sub>0,98</sub>, различие в толщинах оксидного слоя подтверждается оптическими микрофотографиями (рисунок 1.14).

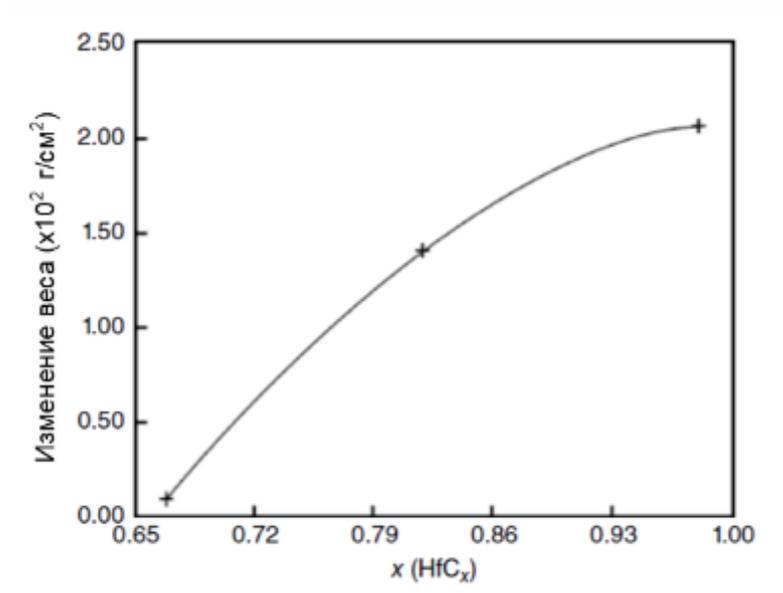


Рисунок 1.13 – Удельный привес образцов HfC<sub>x</sub>, подвергнутых окислению в течение 15 мин при температуре 1500 °С [93]

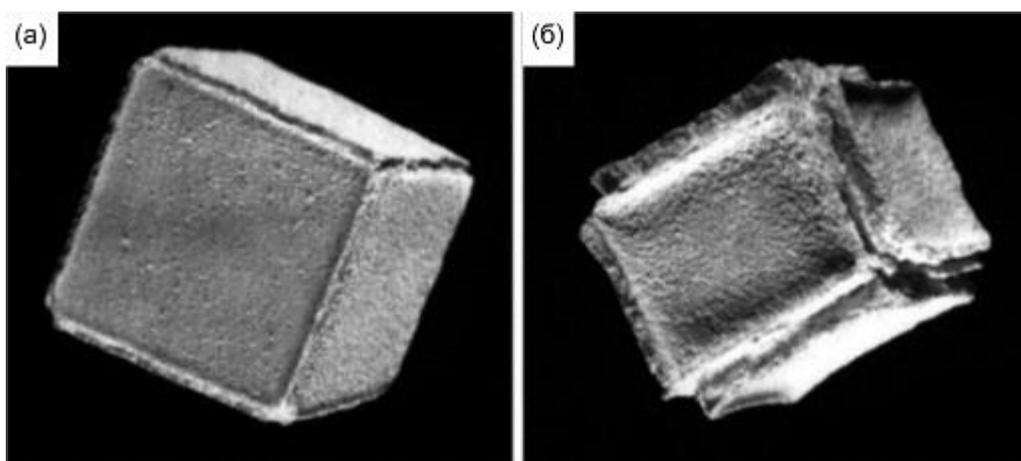


Рисунок 1.14 – Оптические микрофотографии (а) HfC<sub>0,67</sub> и (б) HfC<sub>0,98</sub> после окисления в течение 15 минут при температуре 1500 °С [93]

Формирование газообразных продуктов на границе раздела оксид-материал является важным фактором, влияющим на окисление, поэтому столь значительная разница между удельными привесами для образцов HfC<sub>0,67</sub> и HfC<sub>0,98</sub> объясняется различием в давлении СО, которое, как видно из рисунка 1.15, при одинаковых температурах для HfC значительно выше.

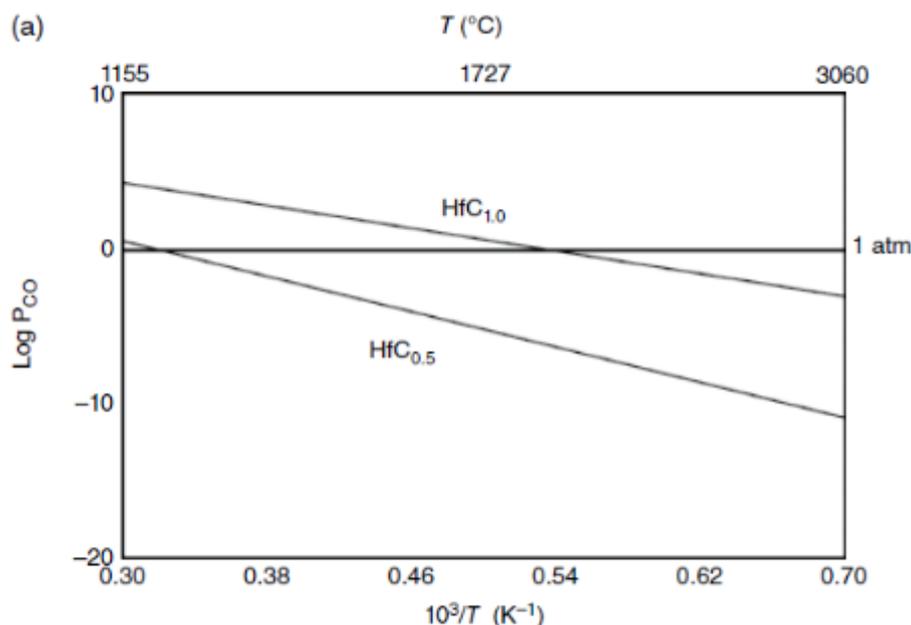


Рисунок 1.15 – Расчётное давление CO на границе раздела  $\text{HfC}_x\text{-HfO}_2$  для  $\text{HfC}_{1.0}$  и  $\text{HfC}_{0.5}$  [93]

Дело в том, что для разных составов реакции взаимодействия  $\text{HfC}_x$  с уже образовавшимся CO протекают по-разному. В соединении с высокой активностью углерода ( $\text{HfC}$ ) окисление сопровождается формированием  $\text{HfO}_2$  и свободного углерода C (реакция 1.9), а в случае с преобладанием активности гафния  $\text{HfC}_{0.5}$  –  $\text{HfC}$  и  $\text{HfO}_2$  (реакция 1.10). Известно, что с точки зрения термодинамики реакция C с  $\text{O}_2$  более предпочтительная, чем  $\text{HfC}$  с  $\text{O}_2$ , поэтому на поверхности стехиометрического карбида давление CO выше, и окисление происходит с большей скоростью.



Исследованию окислительной стойкости монокарбидов и мононитридов переходных металлов в условиях сверхвысоких температур (выше  $2000^\circ\text{C}$ ) посвящено довольно мало работ. Однако по ним можно выделить несколько фактов о высокотемпературном окислении данных соединений. При температурах  $2000 - 2400^\circ\text{C}$  состав карбидов не влияет на скорость окисления, так как при столь высоких температурах коэффициенты диффузии C и O существенно возрастают, сводя преимущество нестехиометрических карбидов на нет [94], [95]. У нитридов при аналогичных температурах с уменьшением количества азота увеличивается плотность оксидного слоя, следовательно, увеличивается окислительная стойкость. Это связано с тем, что  $\text{N}_2$  выделяется в меньшем объёме. Например, нестехиометрический нитрид гафния  $\text{HfN}_{0.95}$  при

испытании сопел в условиях неалюминированного топлива при температуре 2000 °С продемонстрировал более высокую стойкость, чем  $\text{HfC}_{0,67}$ ,  $\text{HfC}_{0,98}$  и  $\text{HfB}_2$ , что показано на рисунке 1.16 [96], [97].

Ещё одной особенностью высокотемпературного окисления карбидов и нитридов переходных металлов является ускоренное уплотнение и спекание рыхлых оксидных слоёв при температурах выше 1600 – 1800 °С, что, в свою очередь, обеспечивает эффективную защиту ТК от окисления, кроме того, оксиды  $\text{HfO}_2$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  являются тугоплавкими (2780 и 1890 °С), по сравнению с остальными оксидами при высоких температурах обладают довольно низкой летучестью ( $2,33 \cdot 10^{-7}$  и  $3,83 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>2</sup>) и достаточной для эксплуатации в экстремальных условиях механической прочностью.

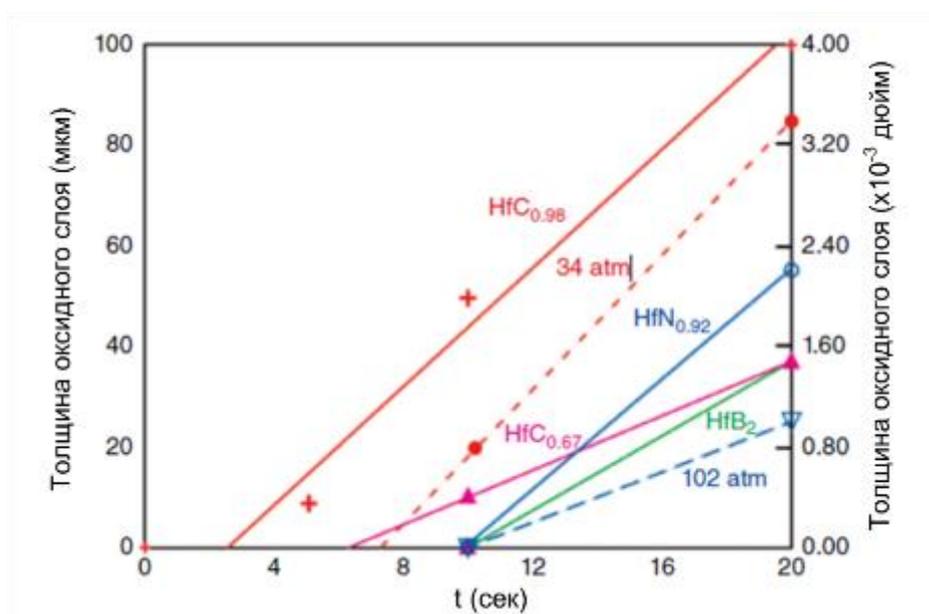


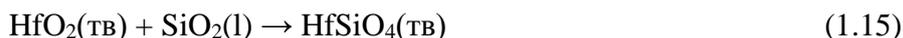
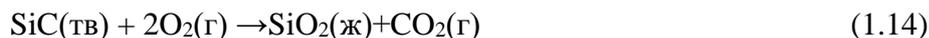
Рисунок 1.16 – Толщина оксидного слоя образцов ракетных сопел, выполненных из  $\text{HfC}_{0,67}$ ,  $\text{HfC}_{0,98}$ ,  $\text{HfB}_2$  и  $\text{HfN}_{0,95}$ , после работы двигателя в течение 5, 10 и 20 с при 2000 °С и давлении 3,43 и 10,3 МПа [97]

#### 1.4.2 Окислительная стойкость ТК и композитов на их основе в высокотемпературном газовом потоке

Ещё одним важным критерием отбора материалов для защиты теплонагруженных узлов и конструкций является их стойкость к окислению в высокотемпературном газовом потоке. Дело в том, что под воздействием мощных тепловых потоков ( $2 - 6$  МВт/м<sup>2</sup>) конструкция подвергается локальному конвективному нагреву до экстремально высоких температур – порядка 2500 °С. Нагрев осуществляется в первую очередь за счёт тепла, поступившего от газового потока. Кроме того, непосредственно перед теплонагруженной конструкцией формируется ударная волна,

преодолевая которую, молекулы газов  $O_2$  и  $N_2$  диссоциируют на атомарные кислород и азот и ионизируются. В работе [98] было продемонстрировано, что атомарный кислород обладает более высокой химической активностью по сравнению с молекулярным, за счёт чего окисление материалов в такой среде протекает более интенсивно. Окисление и рекомбинация атомов азота и кислорода также способствуют локальному нагреву. Минимизировать влияние теплового потока на наиболее теплонагруженные узлы можно за счёт процесса теплопереноса от наиболее нагретых частей к менее нагретым, где возможно образование обратного излучения.

Как было сказано ранее, материалы ТК характеризуются относительно невысокой теплопроводностью и окислительной стойкостью, поэтому для улучшения этих свойств используют кремнийсодержащие соединения ( $SiC$ ,  $SiBCN$ ,  $SiCN$ ) из-за их способности образовывать при  $1000 - 1200$  °С плотный защитный оксидный слой с низкой диффузией кислорода ( $SiO_2$ ,  $HfSiO_4$ ). На данный момент существует множество работ, посвященных повышению окислительной стойкости ТК описанными выше соединениями [100]-[108]. В частности, большое количество работ направлено на исследование влияния кремнийсодержащих соединений на окислительную и абляционную стойкости такого перспективного материала, как  $HfC$ . Во всех описанных ниже случаях окисление может протекать по следующим реакциям:



Например, в исследовании [109] было показано, что введение  $SiBCN$  к  $HfC$  способствует образованию плотного слоя  $HfSiO_4$ , обладающего значительно меньшим коэффициентом диффузии кислорода, чем  $SiO_2$  и  $B_2Si_2O_3$ , что способствует защите материала от окисления при температуре  $1500$  °С в сравнении с  $SiBCN$ . На рисунке 1.17 показана зависимость толщины оксидного слоя от времени окисления для образцов  $SiBCN$  и  $SiBCN/HfC$ , из которой следует, что процесс окисления подчиняется параболическому закону и лимитируется диффузией кислорода. Как можно заметить, в интервале от 1 до 5 часов оба образца стремительно окисляются, что свидетельствует об окислении  $HfC$  и  $BN(C)$ , которое сопровождается образованием  $CO$  и  $CO_2$ , при этом скорость окисления составила  $10,8$  и  $8,1$   $\mu m^2/ч$  для  $SiBCN$  и  $SiBCN/HfC$  соответственно. Однако при дальнейшем окислении скорость  $SiBCN$  и  $SiBCN/HfC$  существенно

снизилась – 5,4 и 1,1 мкм<sup>2</sup>/ч соответственно, что подтвердило формирование плотного защитного слоя, состоящего преимущественно из HfSiO<sub>4</sub> с включениями непрореагировавших SiO<sub>2</sub> и HfO<sub>2</sub>.

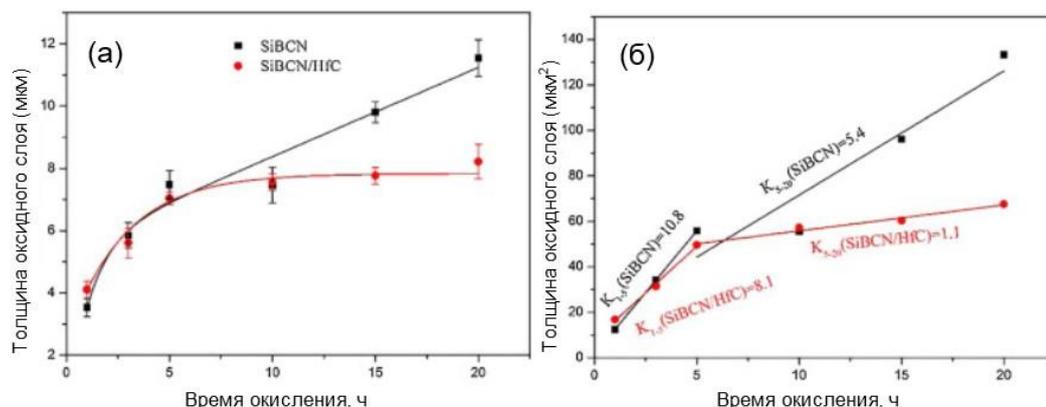


Рисунок 1.17 – Зависимость толщины оксидного слоя от продолжительности окисления [109]

Таким образом, процесс окисления состоит из нескольких стадий. Вначале при температурах 400 – 900 °С окисляется BN(C) с образованием V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Затем HfC, расположенный на поверхности композита SiBCN/HfC, вступает в реакцию с O<sub>2</sub> и образует HfO<sub>2</sub>. Исходя из фазовой диаграммы SiC- V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [110], повышение температуры до 900 – 1300 °С способствует образованию борсиликатного стекла (B<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), которое разлагается при температурах выше 1500 °С. При более высоких температурах 1300 – 1750 °С в результате взаимодействия оксида гафния и кварцевого стекла формируется плотный непрерывный слой HfSiO<sub>4</sub>, который прочно связан с керамической матрицей и обладает низким коэффициентом диффузии кислорода, за счёт чего эффективно препятствует окислению материала. Кроме того, силикат гафния является тугоплавким соединением (T<sub>пл</sub> = 2758 °С) и характеризуется высокой стабильностью, следовательно, при более высоких температурах его защитная функция не будет снижаться.

В работе [111] для улучшения окислительной и абляционной стойкости HfC было предложено использовать карбонитрид кремния SiCN, исследования проводили на образцах с 0, 5, 10 и 15 об. % SiCN, полученных посредством искрового плазменного спекания.

Как видно из рисунков 1.18 и 1.19, введение SiCN действительно способствует повышению окислительной и абляционной стойкости HfC, при этом его оптимальное содержание составляет 10 об. %. Быстрое окисление HfC обусловлено несколькими факторами. Во-первых, скорость диффузии кислорода в HfO<sub>2</sub> (10<sup>-7</sup> см<sup>4</sup>·с<sup>-1</sup>) намного выше, чем в силикатных соединениях (10<sup>-11</sup> см<sup>4</sup>·с<sup>-1</sup>). Во-вторых, в оксидном слое образуются микротрещины, которые облегчают диффузию кислорода. Микротрещины могут образовываться и из-за изменения объёма оксидного слоя вследствие фазового превращения HfO<sub>2</sub> из моноклинного в тетрагональный, и из-за высокого коэффициента термического расширения (HfC: 6,7·10<sup>-6</sup> К<sup>-1</sup>;

$\text{HfO}_2$ :  $5,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [36], [112]. Введение SiCN в количестве 5 и 10 об. % способствует образованию  $\text{HfSiO}_4$  и более сложного оксидного слоя  $\text{HfO}_2\text{-HfSiO}_4$ . Данные оксидные слои в ходе окисления и абляции залечивают поры и трещины, что показано на рисунке 1.20, и препятствуют проникновению кислорода к образцу, способствуя возрастанию окислительной стойкости. Более высокое содержание SiCN приводит к ускоренному образованию газообразных продуктов  $\text{CO}_2$  и  $\text{NO}_2$ , способствующих ускорению процесса окисления.

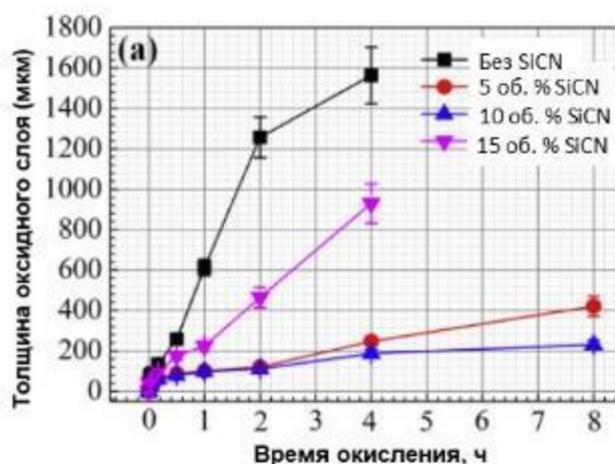


Рисунок 1.18 – Зависимость толщины оксидного слоя от времени окисления для образцов HfC и HfC-SiC [111]

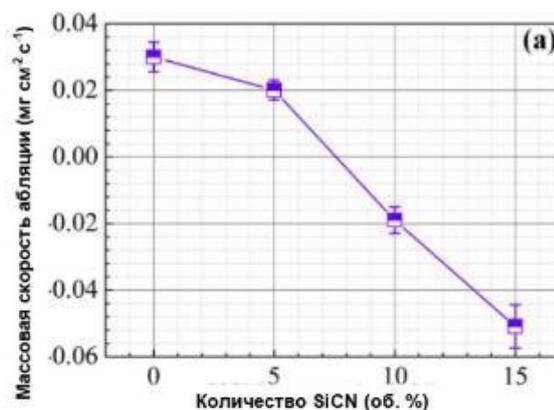


Рисунок 1.19 – Скорость абляции образцов HfC и HfC-SiCN при 2500 °C в течение 60 с [111]

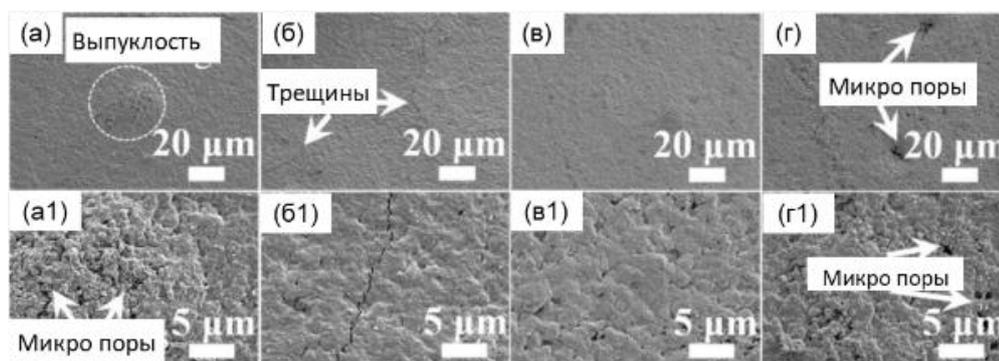


Рисунок 1.20 – РЭМ изображения после абляции образцов HfC (а, а1) и HfC-SiCN (б, б1 – 5 об. %, в, в1 – 10 об. %; г, г1 – 15 об. %) [111]

Young-Hoon Seong и др. в своей работе [108] изучали механизм абляции объёмной керамики HfC-SiC, полученной посредством реакционного искрового плазменного спекания, в кислородно-ацетиленовом потоке. На рисунке 1.21 схематично представлены последовательные изменения HfC-SiC в ходе абляции. При достижении кислородно-ацетиленового пламени поверхности образца происходит мгновенное окисление SiC и HfC с образованием HfO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> (жидкого и газообразного), а также CO и CO<sub>2</sub>. Сквозь жидкую фазу газообразные продукты окисления высвобождаются на поверхность. При этом жидкая фаза SiO<sub>2</sub> под воздействием капиллярной силы проникает между зёрнами HfO<sub>2</sub>, образуя плотный барьерный слой с высокой адгезией, препятствующий окислению. Дальнейшее окисление HfC-SiC под сформированным оксидным слоем будет протекать преимущественно через каналы, образованные газообразными продуктами. Таким образом, введение SiC способствует увеличению абляционной стойкости композита HfC-SiC за счёт образования защитного слоя. Полученные данные сопоставимы, например, с окислением ZrB<sub>2</sub>-SiC в аналогичных условиях (рисунок 1.22)

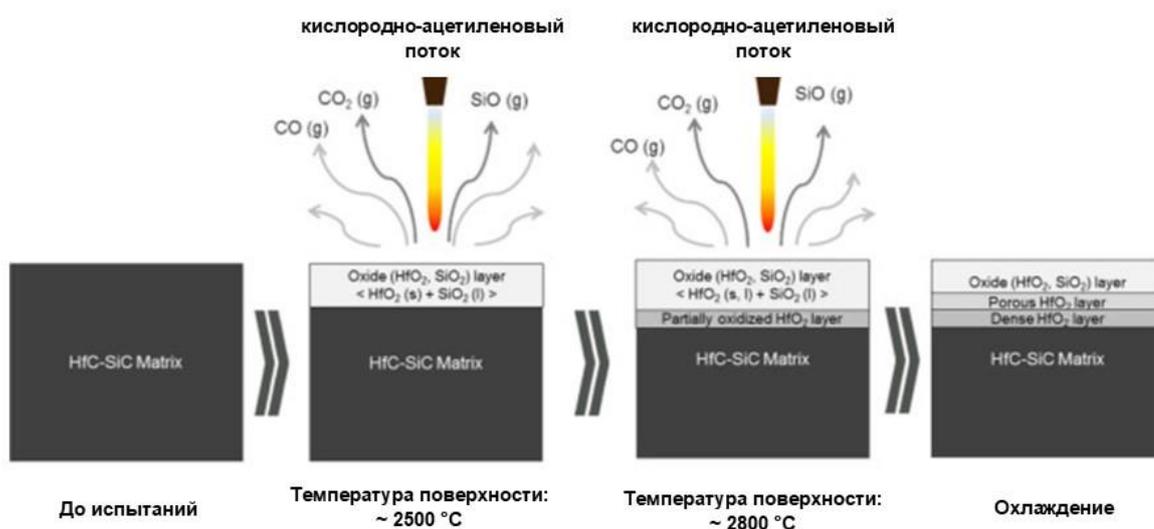


Рисунок 1.21 – Механизм окисления HfC-SiC в ходе абляционных испытаний [108]

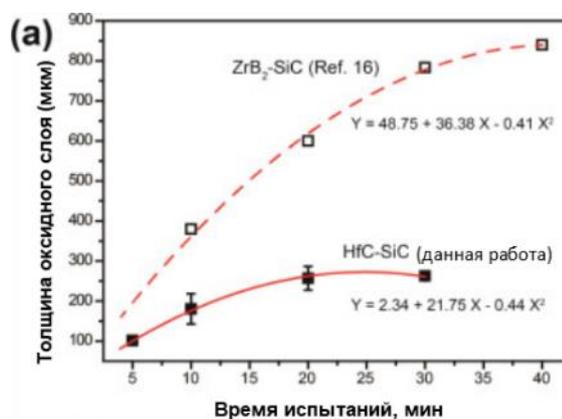


Рисунок 1.22 – Зависимость толщины оксидного слоя от длительности испытаний на абляцию [108]

Зачастую, HfC-SiC используют в качестве защитных покрытий для C/C композитов. Yang Yang и др. исследовали абляционную стойкость покрытия HfC-SiC (90 вес. % HfC и 10 вес. % SiC) для C/C композита с покрытием SiC [113]. На рисунке 1.23 приведена схема абляции композита C/C, покрытого слоем HfC-SiC.

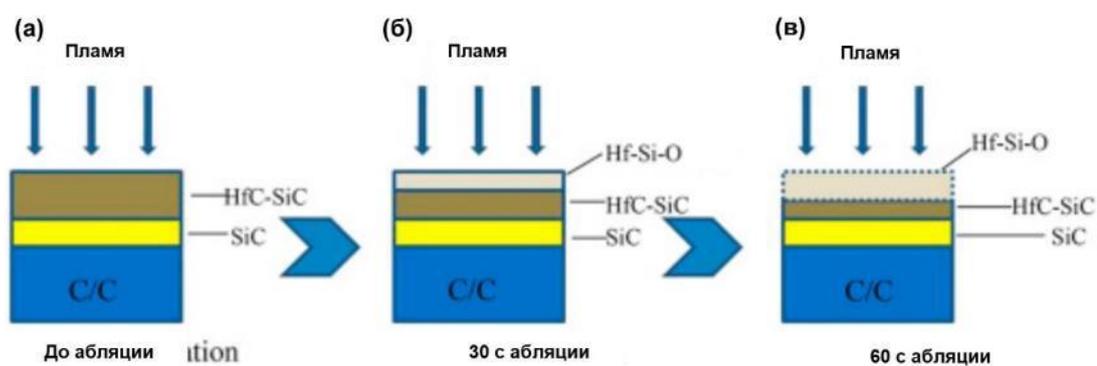


Рисунок 1.23 – Схема процесса абляции для композита C/C с покрытием HfC-SiC [113]

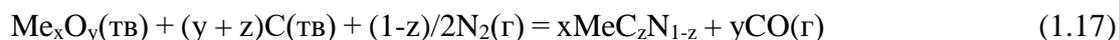
В ходе абляции при температуре 2000 °С верхний слой HfC-SiC окислился с образованием газообразных продуктов CO и CO<sub>2</sub>, поспособствовавших формированию небольших точечных отверстий, а также HfO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub>. Как было сказано ранее, HfO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub> при таких высоких температурах уплотняются и взаимодействуют друг с другом с образованием HfSiO<sub>4</sub>. В ходе 30 с абляции точечные отверстия закрывались благодаря способности HfSiO<sub>4</sub> «залечивать» поры и трещины [109], [114] (рисунок 1.22 б), скорость абляции при этом составляла 0,18 мг/с. В ходе дальнейшего испытания (рисунок 1.22 в) непрореагировавший SiO<sub>2</sub> испарялся, наблюдалось активное образование CO и CO<sub>2</sub>, за счёт чего образовывались на поверхности покрытия поры, сквозь которые O<sub>2</sub> мог диффундировать в слой Hf-Si-O, увеличивая его толщину, при этом абляционная массовая скорость возросла до 0,26 мг/с. Однако после 60 с абляции покрытие сохранило свою целостность за счёт формирования HfSiO<sub>4</sub>, что, по-видимому, способствовало защите C/C композита от активного окисления.

## 1.5 Методы синтеза

### 1.5.1 Карботермическое восстановление

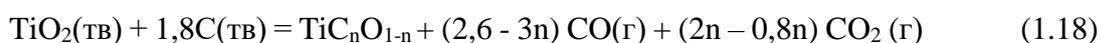
Наиболее известным методом получения карбидов, нитридов и карбонитридов переходных металлов является карботермическое восстановление [116]-[124] благодаря сравнительно низкой стоимости исходного сырья. Метод основан на восстановлении углеродом

оксида металла-предшественника. Для получения нитридов и карбонитридов в качестве источников азота используют  $N_2$  и  $NH_3$  [125]:



Классическая вариация метода наделена рядом недостатков. Во-первых, процесс получения карбонитридов переходных металлов осуществляется при достаточно высоких температурах (1500 – 2000 °С), так как подобного рода реакции являются сильно эндотермическими. Во-вторых, конечные продукты характеризуются высоким содержанием кислорода и свободного углерода. В-третьих, отсутствует возможность контролировать соотношение C/N, поэтому синтезированный порошок зачастую содержит несколько фаз с различным содержанием C и N [126]-[128].

В работе [118] было предложено разделить карботермическое восстановление карбонитрида титана на две стадии с целью облегчения контроля над соотношением C/N. На первой стадии получают оксикарбид титана посредством восстановления оксида титана сажей при температуре 1500 °С:



Вторая стадия включает в себя смешивание оксикарбида с необходимым количеством сажи в планетарной шаровой мельнице и последующую выдержку порошковой смеси в потоке азота при 1600 °С. В ходе взаимодействия оксикарбида с углеродом и азотом протекает следующая реакция:



Таким образом, варьирование содержания углерода на второй стадии позволяет получать карбонитриды различных стехиометрических составов, например,  $TiC_{0,7}N_{0,3}$ ,  $TiC_{0,5}N_{0,5}$ ,  $TiC_{0,3}N_{0,7}$ .

Ещё одним вариантом метода, который позволяет проводить синтез карбонитридов переходных металлов при более низких температурах, является карботермическое восстановление с механической и термической активацией, которое состоит из двух стадий. На первой стадии посредством длительной механической обработки в шаровой мельнице в атмосфере азота получают смесь, включающая в себя продукт  $MeC_xN_{1-x}$  и непрореагировавший металл. На второй стадии смесь подвергают термической обработке в вакууме при температуре 800 – 1100 °С, в результате которой реагенты полностью взаимодействуют друг с другом.

Совмещение механической обработки и карботермического восстановления позволяет получать наноразмерные порошки карбонитридов переходных металлов [129].

### 1.5.2 Металлотермическое восстановление

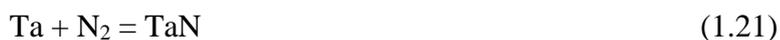
В 1859 – 1865 годах одним из основоположников физической химии Бекетовым Н.Н. было установлено, что алюминий при высоких температурах способен восстанавливать металлы из их оксидов, тем самым заложив основы металлотермии, в основе которой лежит восстановление, как правило, оксидов металлов более активными металлами, например, Al или Mg. Однако наибольшее распространение с точки зрения промышленного производства порошков тугоплавких металлов (титана, гафния, ниобия, циркония), а также нитридов, карбидов, боридов на их основе получила магниетермия в силу более высокой восстановительной активности магния в сравнении с алюминием и достаточно простого выщелачивания побочного продукта MgO.

Существуют различные вариации магниетермии для синтеза карбидов и нитридов переходных металлов [130], [131]. Например, получение нитридов переходных металлов путем восстановления их тетрахлоридов в магниевом расплаве при одновременном барботировании ванны с расплавом азотом [132]. Так как процесс восстановления сопровождается образованием металла с активной поверхностью, то реакция между металлом и атомарным азотом будет протекать достаточно быстро, приводя к синтезу гомогенного MeN. Изначально в ванну с расплавом подается молекулярный азот, который взаимодействует с магнием, образуя Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, который на последующих стадиях восстановления и дистилляции разлагается с выделением атомарного азота. Присутствующая в данной вариации жидкая фаза, которая состоит из магния и хлорида магния, способствует уменьшению поверхностной энергии реагентов, тем самым ускоряя диффузионные процессы.

Ещё один вариант метода, позволяющий получать нитриды переходных металлов, состоит из двух стадий [131]. Вначале оксид металла, например, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> восстанавливают в реакторе в парах магния при температуре порядка 900 °C:



Затем реактор заполняют азотом и проводят выдержку в течение нескольких часов при такой же температуре, при этом конечный продукт включает в себя три фазы:  $\theta$ -TaN (P6m2),  $\epsilon$ -TaN (P62m) и Ta<sub>2</sub>N (P3m1).



Был также предложен способ получения карбонитридов переходных металлов магниетермическим восстановлением смеси  $\text{MeCl}_4\text{-C}_2\text{Cl}_4$  за счёт подачи на поверхность расплавленного магния в атмосфере азота [133]. В силу того, что расстояние между молекулами хлоридов минимальное, то свежевосстановленные металл и углерод активно взаимодействуют друг с другом и с азотом, при этом разложение  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  с образованием свободного углерода практически отсутствует. Полученные таким образом карбонитриды переходных металлов обладают гомогенным составом и не содержат свободный углерод.

До недавнего времени считалось, что гидридно-кальциевое восстановление оксида металла, являющееся одной из разновидностей металлотермии, не позволяет получать карбиды переходных металлов и тем более их карбонитриды. Однако в недавних исследованиях такая возможность была продемонстрирована [134]-[136]. В работе [136] была предпринята попытка синтеза  $\text{HfC}$  и  $\text{HfCN}$  методом гидридно-кальциевого восстановления прекурсора  $\text{HfO}_2$ , в качестве восстановителя использовали гидрид кальция  $\text{CaH}_2$ . Оксид гафния и восстановитель смешивали до однородного состояния, для получения карбонитрида гафния в смесь вводили  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ , служащий источником азота. Синтез осуществляли при температуре  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 6 часов в электропечи.

Как показано на рисунке 1.24, при гидридно-кальциевом восстановлении наряду с растворением гафния в кальции наблюдается взаимодействие между ионами восстановленного гафния и, в случае карбонитрида, ионами азота и углерода, сопровождающееся формированием фазы карбонитрида гафния с последующей кристаллизацией.

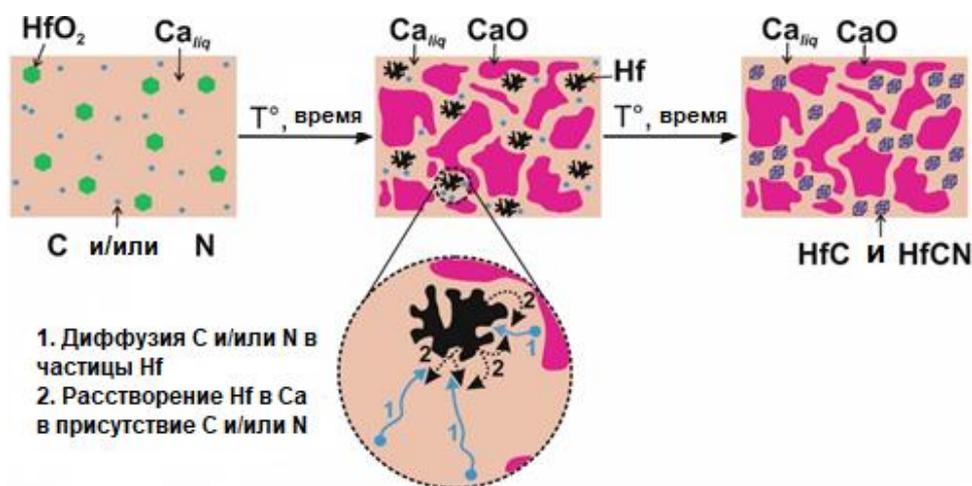


Рисунок 1.24 – Схема формирования карбида и карбонитрида гафния [136]

Данная вариация металлотермии позволяет получать нанодисперсные порошки карбидов и нитридов переходных металлов с размером частиц порядка 60 нм. Однако к недостаткам можно отнести наличие двух фаз карбонитрида гафния в конечном продукте:  $\text{HfC}_{0,91}\text{N}_{0,09}$  и  $\text{HfC}_{0,58}\text{N}_{0,42}$ .

### 1.5.3 Плазмохимический синтез

Метод плазмохимического синтеза основан на протекании восстановительной реакции между исходным порошком и плазмой. Сам процесс, схема которого представлена на рисунке 1.25, делится на несколько этапов. Первоначально порошок-прекурсор при помощи транспортировочного газа подаётся в поток плазмы-реагента, например, для получения нитридов и карбонитридов используют газовую смесь  $\text{N}_2 + \text{H}_2$  или  $\text{N}_2 + \text{CH}_4$ . В плазме происходят различные физико-химические процессы, включающие в себя нагрев, разложение, плавление, а также взаимодействие между восстановленными реагентами, приводящее к образованию продукта. В заключении продукты реакции подвергаются закалке в потоке азота или аммиака для дополнительного измельчения частиц и обеспечения гомогенности по составу. В общем и целом, схемы получения нитридов и карбонитридов переходных металлов плазмохимическим синтезом аналогичны друг другу [137]-[140], различие наблюдается в составах газовых смесей и скоростях подачи плазмы и порошков-прекурсоров, конечным продуктом во всех случаях являются порошки, осаждённые на фильтрах и циклонах.

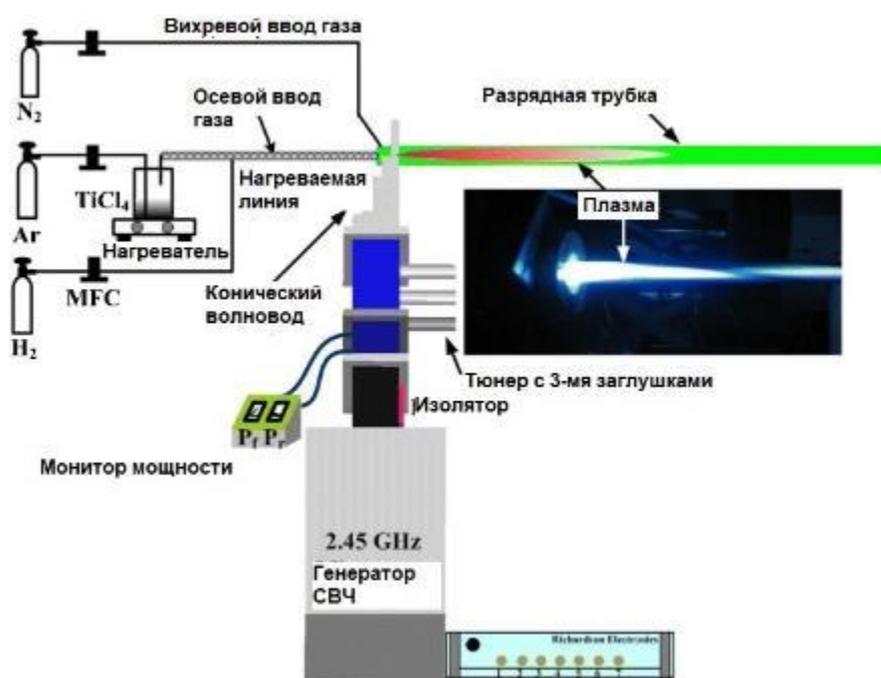


Рисунок 1.25 – Схема плазмохимического синтеза [137]

Главным преимуществом плазмохимического синтеза является возможность получения сложных соединений различных составов и морфологий [141]-[143]. Троицкий В.Н. и соавт. [144] получили однофазные нанопорошки NbN, NbN<sub>1-y</sub>C<sub>y</sub>, а также Nb<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>N<sub>1-y</sub>C<sub>y</sub>, размер частиц которых находился в диапазоне от 10 до 70 нм. В работе в качестве порошков-прекурсоров использовали TiCl<sub>4</sub> и NbF<sub>5</sub>. Синтез нитрида проводили в азотной плазме СВЧ-разряда с добавлением водорода в качестве восстановителя, для синтеза карбонитрида к азоту вводили источник углерода C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>. Интересным является тот факт, что эксперименты проводили при постоянном расходе N<sub>2</sub>, варьирование составов нитрида и карбонитрида осуществлялось путём изменения скорости подачи порошков-прекурсоров.

#### 1.5.4 Механохимический синтез

Механохимический синтез (МС) давно себя зарекомендовал как простой и экологически чистый метод получения различных материалов, не требующий сложного технологического оборудования, высоких энергетических и временных затрат.

Данный метод основан на механической активации твёрдофазной реакции во время высокоэнергетической обработки порошковой смеси в шаровой мельнице [145]-[149], в ходе которой протекают различные физико-химические процессы, например, накопление дефектов кристаллической решётки, пластическая деформация, разрушение частиц, диффузия и химическое взаимодействие между частицами. Безусловно, главную роль в образовании новых фаз играет диффузия, которая ускоряется под воздействием теплового эффекта, возникающего в результате пластической деформации и образования неравновесных дефектов [150].

Зачастую МС используют для систем твёрдое-твёрдое, однако, решив проблему, связанную с контролем газа внутри барабанов, данным методом стали также получать материалы систем твёрдое-газ, например, нитриды и карбонитриды переходных металлов [151]-[155], однако работ по данному направлению немного. Как было сказано ранее, в ходе МС химические реакции между компонентами протекают за счёт диффузии, поэтому прогрессируют постепенно с течением времени. Например, нитрид ванадия может быть получен посредством МС в атмосфере азота за счёт диффузионного взаимодействия между частицами ванадия и реакционным газом [152]:



Как видно из дифрактограмм, представленных на рисунке 1.26, в интервале от 0 до 0,5 за счёт механической обработки порошок измельчается, вследствие чего удельная поверхность

частиц ванадия возрастает, способствуя облегчению диффузии азота. Дальнейшее измельчение сопровождается формированием нитрида ванадия. После 4-х часов МС образуется однофазный VN. Размер агломератов, состоящих из наноразмерных частиц, составляет от 1 до 5 мкм.

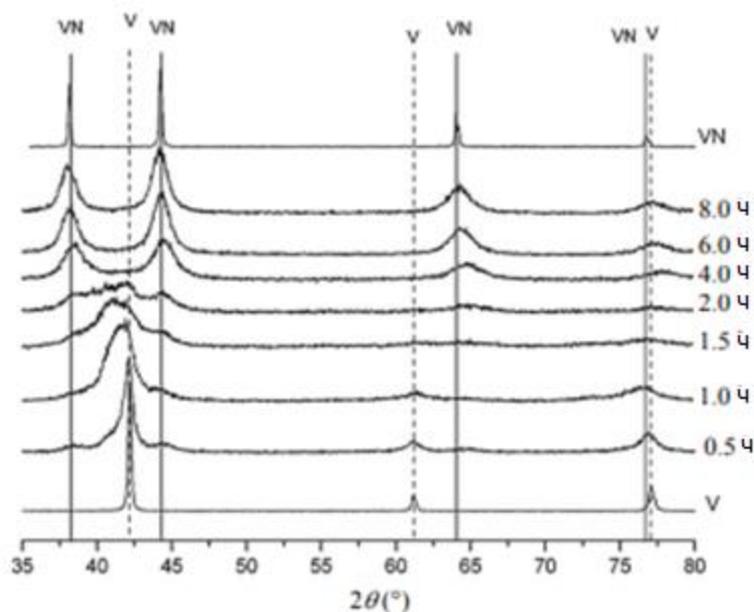


Рисунок 1.26 – Диффрактограммы после механической обработки порошка ванадия в течение различного времени в атмосфере азота [152]

В случае с достаточно экзотермичными порошковыми смесями высокоэнергетическая обработка может приводить к инициированию реакции в барабане. Такого рода процессы называют механически индуцированными самораспространяющимися реакциями (МСР). Самоподдерживающаяся реакция, вызванная высокоэнергетической механической обработкой, аналогична реакции, протекающей при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе, поэтому МСР можно выделить три основных периода МСР:

а) период активации – исходный порошок за счёт высокоэнергетической обработки измельчается, при этом возрастает количество дефектов, в некоторых системах диффузия способствует формированию небольшого количества продукта;

б) период воспламенения – за счёт сил трения, накопленных дефектов и высокой экзотермичности порошковой смеси происходит интенсивный локальный нагрев, приводящий к инициированию самораспространяющейся реакции, в результате которой фактически мгновенно образуется продукт;

в) период догорания – частичное догорание свидетельствует о том, что для завершения реакции и гомогенизации продукта необходимо дополнительное время высокоэнергетической обработки.

Первоначально методом МСР были синтезированы нитриды переходных металлов, для перехода к более сложным системам необходимо было исследовать механизм взаимодействия между металлом и азотом, выступающим в качестве газового реагента. В работе [156] достаточно подробно описано формирование нитрида в ходе МСР на примере системы Nb-N. Эксперименты проводили в высокоэнергетической шаровой мельнице, оборудованной системой подачи газа. В специальные сапфировые флаконы загружали порошок ниобия и в потоке азота осуществляли МСР. Как видно из рисунка 1.27, процесс МСР состоит из трёх стадий. Вначале частицы Nb под воздействием высокоэнергетической обработки измельчаются, образуя новые активные поверхности, способствующие активному взаимодействию с потоком газообразного азота. На второй стадии наблюдается формирование частиц Nb-N. Заключительная стадия характеризуется образованием полностью прореагировавших частиц NbN с однородной морфологией и структурой.



Рисунок 1.27 – Механизм образования NbN в ходе МСР [156]

В дальнейшем метод МСР получил широкое распространение с точки зрения синтеза более сложных фаз, а именно карбонитридов [157]-[163]. Jose M. Cordoba и соавторы [164] в своём исследовании показали возможность синтеза наноструктурированных однофазных карбонитридов гафния, тантала и ниобия в широком диапазоне составов посредством МСР в высокоэнергетической шаровой мельнице за короткий промежуток времени ( $\approx 60$  мин). Как и в случае синтеза NbN, эксперименты проводили в атмосфере азота. Для получения карбонитридов различной стехиометрии подготавливали смеси, в которых варьировалось мольное соотношение

Me/C. В отличие от классического MC, формирование продукта происходит мгновенно, без промежуточных фаз.

К основным преимуществам MC и MCP можно отнести простоту оборудования, возможность синтеза многокомпонентных соединений в широком диапазоне составов, минимальные временные и энергетические затраты.

### 1.5.5 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Начиная с 1974 г, благодаря Шкиро В.М, Мержанову А.Г. и Боровинской И.П. самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) зарекомендовал себя как простой и энергоэффективный метод получения карбидов, нитридов, боридов переходных металлов IV и V групп [165]-[167], что в дальнейшем послужило толчком к получению новых многокомпонентных соединений посредством горения [61], [168]-[176]. Его основными преимуществами перед другими методами являются высокая энергоэффективность за счёт протекания самораспространяющейся экзотермической реакции, простота применяемого оборудования, высокая скорость процесса (до 100 см/с), высокая чистота конечных продуктов.

В основе СВС лежит протекание самоподдерживающейся экзотермической реакции между реагентами в инертной или реакционной атмосфере в режиме горения (послойном или объёмном) [167], [177]. Послойный режим горения подразумевает распространение самоподдерживающейся химической реакции в виде волны горения (рисунок 1.28), инициированной локально от внешнего источника, например, вольфрамовой спирали. В случае теплового взрыва инициирование реакции происходит по всему объёму образца за счёт равномерного нагрева (рисунок 1.29).

Конечным продуктом СВС всегда является твёрдое вещество, а вот исходные реагенты могут быть твёрдыми, жидкими или газообразными. Поэтому, классифицируя процессы СВС, учитывают агрегатное состояние реагентов в зоне реакции и выделяют три класса: безгазовый, фильтрационный и конденсационный. Для синтеза нитридов и карбонитридов переходных металлов применяют фильтрационный СВС, то есть один из реагентов является твёрдым веществом, а другой – газом [178]:



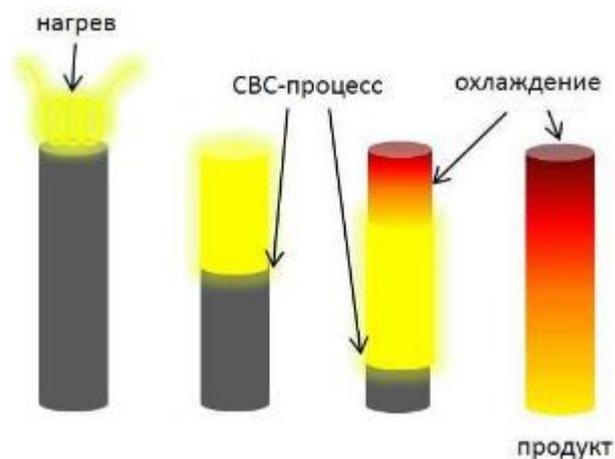


Рисунок 1.28 – Послойный режим горения [179]

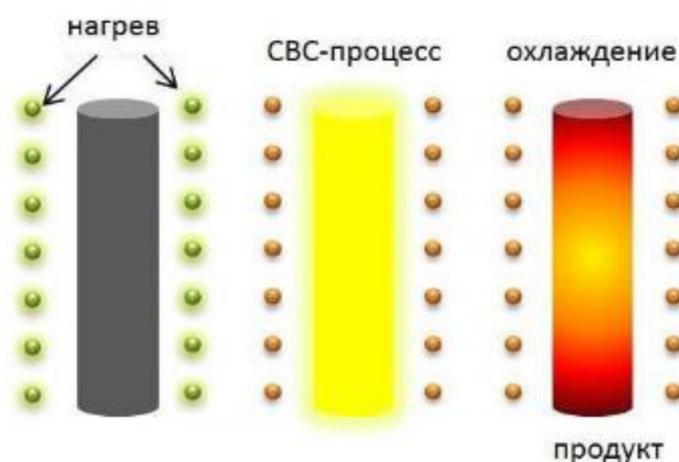


Рисунок 1.29 – Режим теплового взрыва [179]

В стандартных условиях эксперимента, учитывающих особенности лабораторного оборудования, давление газового реагента, как правило, варьируется от 0,1 до 10 МПа, поэтому волна горения распространяется по образцу за счёт фильтрации газа сквозь поры образца непосредственно к фронту горения. Разница между давлениями в зоне горения и в атмосфере способствует проникновению азота, такую фильтрацию называют естественной. Помимо естественной фильтрации существует ещё и вынужденная – пористый образец целенаправленно продувается газообразным реагентом. Вынужденную фильтрацию, как правило, используют для фундаментальных исследований закономерностей горения [180]-[182], однако на практике чаще применяют естественную фильтрацию.

Существует два режима фильтрационного горения: послойный и поверхностный, которые зависят не только от давления газа в атмосфере, но и от газопроницаемости и размеров образца, от скорости распространения фронта горения и т.д. В случае послойного режима (рисунок 1.30 а)

газ беспрепятственно и своевременно поступает к фронту горения, таким образом давление газа у фронта горения и в атмосфере равны. Для поверхностного горения (рисунок 1.30 б) характерно достаточно быстрое взаимодействие между реагентами, которое препятствует проникновению газа в глубь образца, то есть реакция протекает лишь на поверхности, не затрагивая центральную часть, которая после фильтрационного горения состоит из непрореагировавших компонентов. Кроме того, в случае СВС тугоплавких металлов (Hf, Ta, Nb) в азоте процесс может протекать в две стадии: распространения фронта горения и объёмного догорания непрореагировавшей части образца в силу неполного азотирования реагента в волне горения, поэтому необходимо, чтобы продукт реакции обладал необходимой для догорания газопроницаемостью [183].

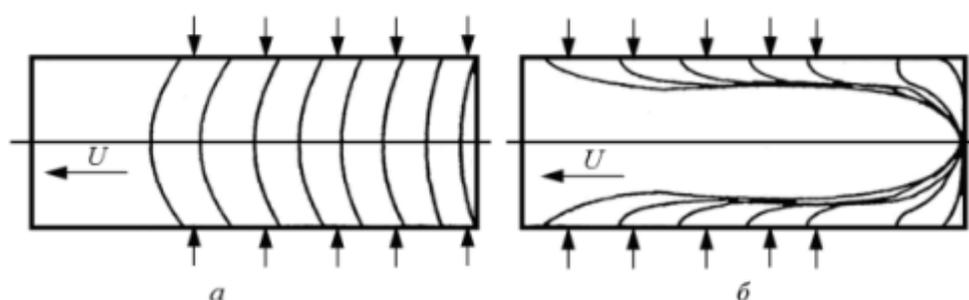


Рисунок 1.30 – Линии фронта при фильтрационном горении в (а) послойном и (б) поверхностном режимах [178]

Исследованию механизмов фильтрационного горения переходных металлов и смесей  $Me + C$  в атмосфере азота посвящено немало статей. Исходя из анализа литературных источников [170]-[176], можно сделать вывод, что карбонитриды зачастую синтезируют путем прямой реакции из элементов ( $Me + xC$ ) в атмосфере азота в режиме естественной фильтрации, при этом на процесс горения, а также на степень полноты реакции оказывают существенное влияние такие параметры, как количество углерода ( $x$ ) в смеси ( $Me + xC$ ) и давление азота.

Например, в смесях  $Ta + 0,3C$  и  $Ta + 0,5C$  с низким содержанием углерода фронт горения распространяется равномерно и сопровождается длительным догоранием, кроме того, повышение давления азота в системе приводит к ускорению распространения фронта, что свидетельствует о преобладании реакции между Ta и азотом во фронте, и увеличивает процент азотирования с 76 до 89 % [176]. Увеличение содержания углерода  $Ta + 0,7C$  меняет механизм взаимодействия между реагентами. Так как количество тантала, доступного для реакции с азотом, меньше, то догорание отсутствует, во фронте горения реакция между Ta и C является доминирующей, соответственно, степень азотирования по сравнению с другими системами снижается. Аналогичные зависимости наблюдаются и для других систем, например, для Nb-C-N [175] и Ti-C-N [174], [184]. Поэтому в системах с высоким содержанием углерода особенно

очевидно влияние давления азота, повышение которого существенно увеличивает процент азотирования (с 45 до 81 % для смеси Ta + 0,7C). Конечный продукт преимущественно состоит из карбонитрида, однако для систем с низким содержанием углерода (Ta + 0,3C и Nb + 0,3C) помимо основной фазы, присутствует побочная – MeN, что обуславливается наличием большого количества свободного металла, активно взаимодействующего с азотом.

В работе [172] на примере  $TiC_{0,5}N_{0,5}$  был предложен механизм формирования карбонитрида в процессе фильтрационного горения без разбавления, который, по мнению авторов статьи, состоит из двух этапов: первоначально в зоне горения образуется нестехиометрический карбид (реакция 1.24), затем на этапе догорания происходит азотирование продукта реакция (реакция 1.25), что приводит к формированию карбонитрида.



Позднее был предложен иной механизм, с участием жидкой фазы [174], который предполагает, что азотирование и карбидизация металла, находящегося в поверхностном слое, протекают одновременно во время нагрева порошковой смеси, из-за высокой экзотермичности смеси в процессе горения происходит плавление основного компонента и его обогащение азотом, сопровождающееся образованием жидкой фазы Me-N на границе раздела расплавленный металл/углерод, после чего углерод диффундирует в Me-N, приводя к образованию карбонитрида переходного металла.

Так или иначе, в обоих исследованиях не удалось синтезировать карбонитриды с полной конверсией азота, продукты содержали промежуточную фазу – нитрид переходного металла ( $Ti_2N$ ,  $Ta_2N$ ,  $Nb_2N$ ). Поэтому для повышения степени азотирования вводят нитрид того же металла в качестве разбавителя, что показано на рисунке 1.31. Разбавитель подавляет плавление основных компонентов, тем самым облегчая фильтрацию азота [172], [175], [184], [185].

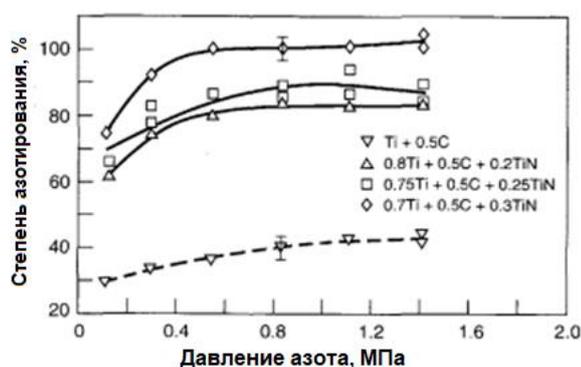


Рисунок 1.31 – Влияние давления азота на поглощение азота разбавленными и неразбавленными образцами [174]

### 1.5.6 Термодиффузионное насыщение

Ещё одним способом получения нитридов и карбонитридов переходных металлов является термодиффузионное насыщение, например, в смесях между металлом и азотом или нитридом металла и карбидом этого же металла. Метод основан на протекании диффузии между исходными реагентами под воздействием высокой температуры (1200 – 2000 °С) в атмосфере реакционного газа  $N_2$  или инертной атмосфере. Зачастую данный процесс реализуют в электрических трубчатых или индукционных печах. Для получения достаточно чистых нитридов порошки металлов выдерживают в потоке чистого азота при температуре порядка 1200 °С.

В патенте [186] было предложено получать нитриды переходных металлов посредством термодиффузионного насыщения смеси металла с нитридом кремния. Например, чтобы получить нитрид гафния, порошок гафния смешивают в шаровой мельнице с нитридом кремния, затем полученную смесь выдерживают при температуре 1800 °С в инертной атмосфере. Образование нитрида гафния сопровождается разложением нитрида кремния, свободный кремний вступает в реакцию с кислородом, содержащимся в исходном порошке, образуя газообразный монооксид  $SiO_2$ . За счёт этого кремний практически полностью удаляется из конечного продукта – стехиометрического нитрида гафния «губчатой» морфологии. Количество примесей не превышает 0,3 %.

Для синтеза карбонитридов переходных металлов используют смеси  $MeC-MeN$ ,  $MeN-C$  и  $MeC-Me$  (рисунок 1.32). По сравнению с процессом получения нитридов переходных металлов здесь необходимы более высокие температуры из-за сильных ковалентных связей и низких коэффициентов самодиффузии. В обычных печах сложно достичь столь высоких температур, поэтому используют горячее прессование [187]-[191] или искровое плазменное спекание [192]-[196], совмещая компактирование и диффузионное взаимодействие. Конечным продуктом являются объёмные образцы.

Heiligers и соавторы [187] исследовали взаимную диффузию  $TiC$  и  $HfC$  в процессе ГП. Движущей силой диффузии является градиент концентраций, поэтому для протекания твердофазной диффузии между  $TiC$  и  $HfC$  достаточно 2000 °С, при этой температуре реагенты взаимно растворяются, образуя твёрдый раствор. Скорость диффузии определяется прочностью связей между металлом и углеродом, в данном случае скорость диффузии  $TiC$  существенно выше, так как связь  $Ti-C$  менее прочная, чем  $Hf-C$ .

В работе [197] для получения  $Hf-C-N$  за счёт прямой реакции между  $HfC-HfN$  использовали горячее прессование. При температурах 2300 и 2800 °С из смеси  $HfC-HfN$  были получены оксикарбонитриды гафния  $Hf-C-N-O$  с различным соотношением  $C/N$ , было показано, что увеличение количества азота в системе негативно сказывается на плотности (рисунок 1.33).

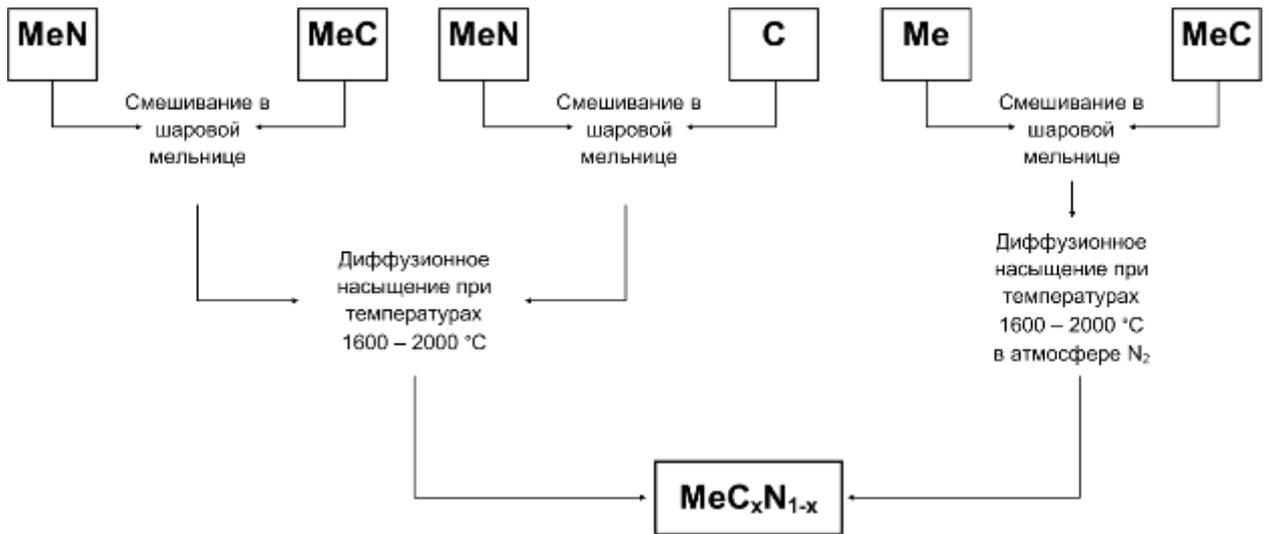


Рисунок 1.32 – Схема высокотемпературного диффузионного насыщения

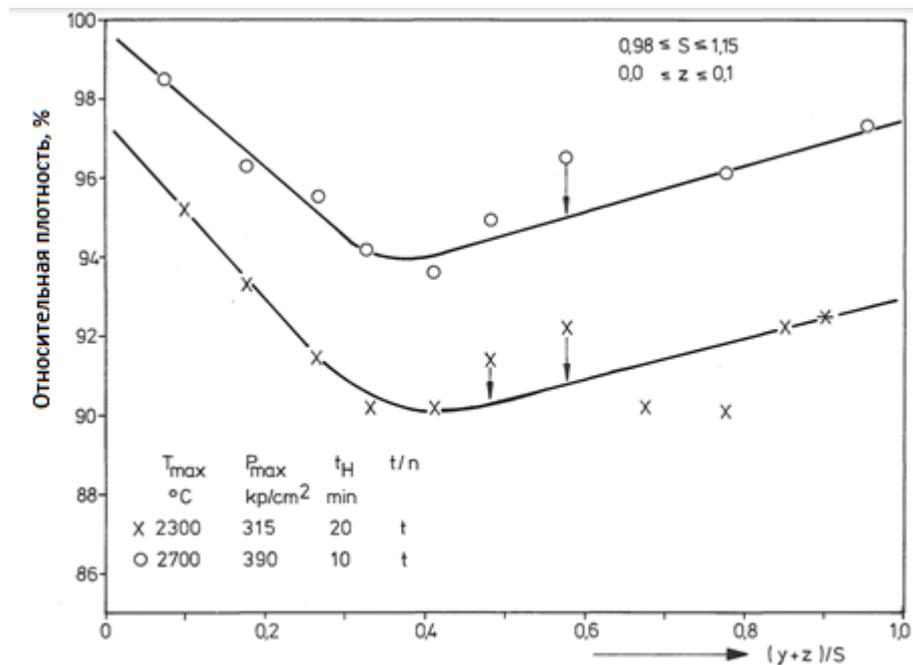


Рисунок 1.33 – Зависимость относительной плотности Hf-C-N от соотношения C/N [197]

Помимо ГП для синтеза карбонитридов используют реакционное искровое плазменное спекание (РИПС), которое совмещает в себе и синтез, и консолидацию [192]-[196]. Инициирование самоподдерживающейся реакции происходит за счёт локального нагрева порошковой смеси импульсным током. Такой подход позволяет в одну стадию получать ТК с высокой плотностью и высокими механическими свойствами.

Сан и соавторы при температуре 1900 °C получили карбид циркония и карбид гафния с относительной плотностью 99 и 98 % соответственно [195]. В работе [192] из порошковой смеси 4HfN-3HfC посредством РИПС при температуре 1900 °C был изготовлен объёмный карбонитрид гафния с размером зерна порядка 10 мкм. В работе показано, что с увеличением температуры

от 1500 до 2100 °С взаимная гетеродиффузия азота и углерода возрастает, при 1900 °С наблюдается полное взаимное растворение HfN-HfC, сопровождающееся формированием твёрдого раствора Hf-C-N (рисунок 1.34). Дальнейшее повышение температуры способствует лучшему уплотнению керамики и, как следствие, повышению механических свойств. Объёмный HfC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub> характеризуется относительной плотностью порядка 97 % и твёрдостью от 19,6 до 22,5 ГПа.

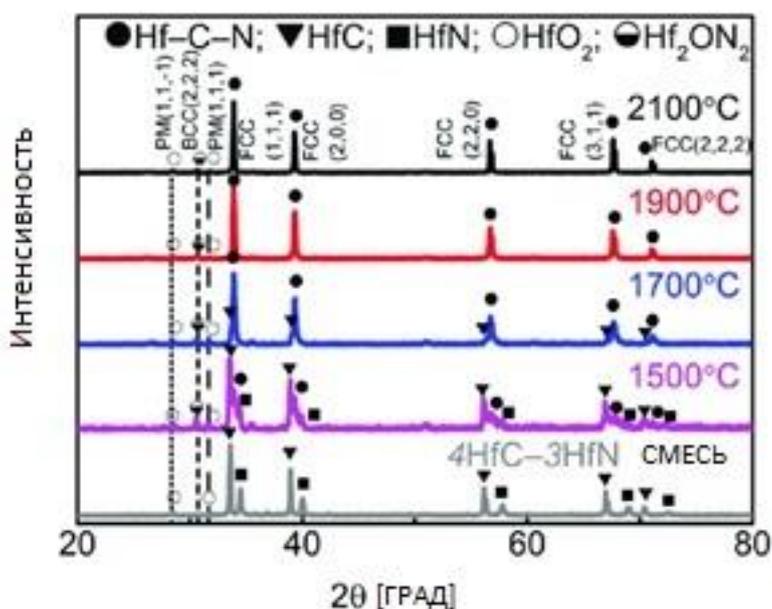


Рисунок 1.34 – Дифрактограммы образцов Hf-C-N после РИПС при различных температурах [192]

## 1.6 Методы консолидации

Ранее в работе в качестве методов синтеза ТК рассматривались горячее прессование и искровое плазменное спекание, однако процессы ГП и ИПС более известны как методы консолидации порошковых материалов, позволяющие получать практически беспористые изделия. Оба метода заключаются в одновременном воздействии температуры и осевого давления, их принципиальное отличие заключается в механизмах спекания, так как ИПС осуществляется в присутствии импульсного постоянного электрического тока. Более подробное описание ГП и ИПС приведено в последующих разделах.

### 1.6.1 Горячее прессование

Как правило, уплотнение ТК затруднено наличием сильных ковалентных связей в соединениях и низким коэффициентом самодиффузии. Самым распространённым методом компактирования подобного рода материалов является горячее прессование (ГП) [22],

[198]-[200]. Метод ГП основан на одновременном прессовании и спекании порошковых материалов [201] (рисунок 1.35). В ГП нагрев осуществляется за счёт внешних нагревательных элементов, таким образом тепло за счёт теплопроводности передается от внешней стороны матрицы к внутренней, где расположен образец, следовательно, скорость нагрева достаточно низкая.

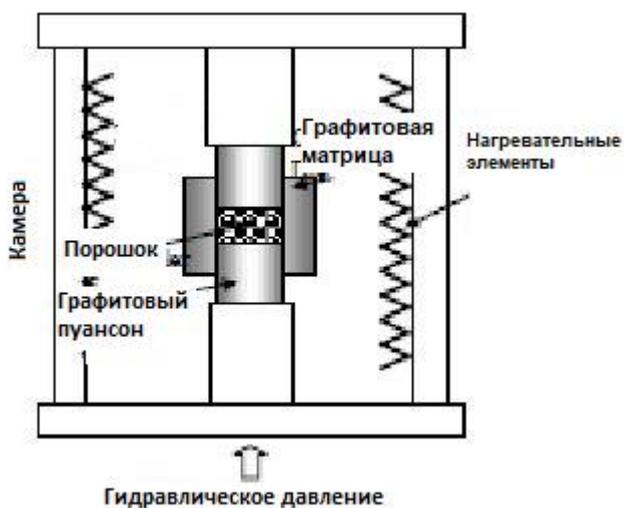


Рисунок 1.35 – Схема ГП

Спекание в ходе ГП протекает по диффузионному механизму и включает в себя возникновение перешейков между частицами с последующим их развитием, что приводит к росту зерна. К примеру, спекание коммерческого порошка гафния (3 мкм), при температуре 2600 °С в течение часа приводит к увеличению зёрен до 50 мкм, однако при такой температуре удается достичь относительной плотности 98 % [202], аналогичная тенденция наблюдалась в ходе спекания  $\text{HfC}_{0,98}$  при 2000 – 2500 °С в течение 2 часов [203]. Несмотря на это, ГП позволяет получать ТК с достаточно высокими механическими свойствами. В статье Gaballa и др. [204]  $\text{Ta}_{0,80}\text{Hf}_{0,20}\text{C}$ , полученный посредством ГП, имел микротвёрдость 21,4 ГПа.

### 1.6.2 Искровое плазменное спекание

В последние годы значительно возрос интерес к искровому плазменному спеканию (ИПС) для изготовления объёмных изделий на основе тугоплавких соединений [205]-[209]. Метод основан на совместном воздействии осевого давления, высокой температуры и импульсного напряжения [210], [211] (рисунок 1.36).

В ИПС нагрев осуществляется по всему объёму образца посредством импульсного постоянного электрического тока (DC), пропускаемого через графитовую матрицу, при этом

поверхность частиц активируется и очищается, возникает явление саморазогрева между частицами, за счёт которого теплообмен и массоперенос осуществляются мгновенно [210], [212]-[218], способствуя уплотнению и минимизации роста зерна (рисунок 1.37). На скорость нагрева и на равномерность его распределения влияют не только геометрические параметры образца, но и его тепло- и электропроводность, за счёт которых скорость нагрева может достигать 1000 °С/мин.

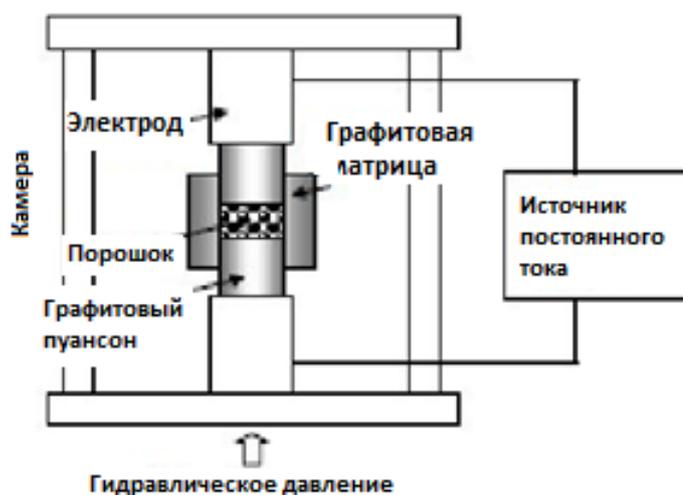


Рисунок 1.36 – Схема ИПС

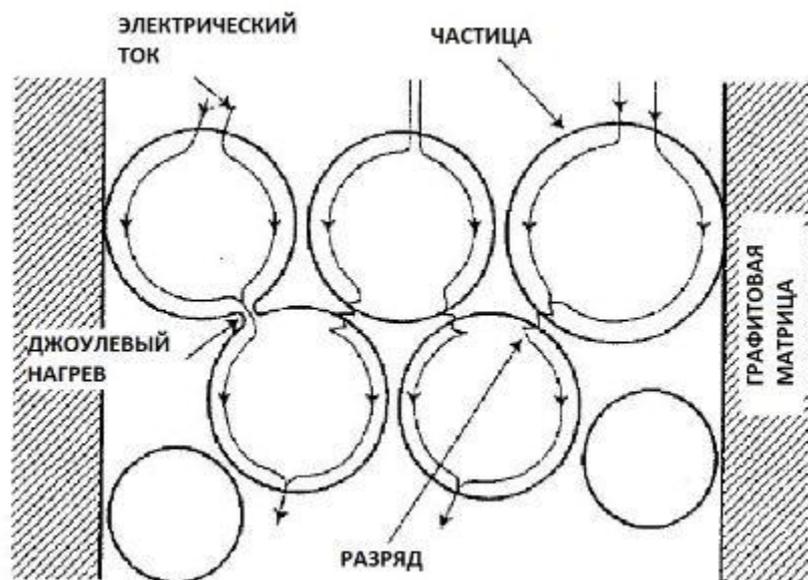


Рисунок 1.37 – Протекание импульсного тока через частицы образца [210]

Механизм ИПС существенно отличается от ГП, так как в процессе спекания ключевую роль играет возникновение электрического искрового разряда, который в ГП отсутствует. Процесс консолидации можно представить следующим образом: импульсный ток способствует

сильному локальному нагреву (до 10 000 °С) в точках соприкосновения частиц, за счёт чего практически моментально генерируется плазма. В плазме взаимодействие между частицами происходит посредством тепло- и электродиффузии [219], [220].

В сравнении с традиционными методами спекания такими, как горячее прессование (ГП) и горячее изостатическое прессование (ГИП), ИПС обладает рядом преимуществ: высокая скорость процесса, следовательно, высокая производительность, более низкие температуры консолидации, минимальный рост зёрен, простота эксплуатации и возможность осуществления контроля над энергией спекания [221].

Учитывая вышесказанное, ИПС всё чаще используют для консолидации тугоплавких соединений, в том числе карбидов, нитридов и карбонитридов переходных металлов [61], [222]-[229]. Получаемые объёмные керамики, как правило, характеризуются мелкозернистой структурой, более высокой плотностью и твёрдостью при более низких температурах в сравнении с материалами, консолидированными традиционными методами.

Например, Scitti и соавторы [207] получили чистый HfC методом ИПС при температуре спекания 2000 °С с относительной плотностью 98 % и средним размером зерна 20 мкм, в то время как для ГП HfC необходимы температуры порядка 2200 °С. В работе [61] методом СВС с последующим ГП или ИПС были получены плотные образцы (Ta,Hf)C и (Ta,Zr)C. Твёрдость для ГП (Ta,Hf)C и (Ta,Zr)C составляла 27 и 32 ГПа, а для ИПС – 24 и 35 ГПа соответственно, при этом остаточная пористость была выше у ГП образцов. Amargo Borrell и соавторы [160] посредством ИПС изготовили плотную карбонитридную керамику  $Ti_yNb_{1-y}C_xN_{1-x}$  с относительной плотностью от 98 до 99 % и твёрдостью от 22 до 26 ГПа, размер зёрен которой не превышал 3 мкм.

## 1.7 Заключение по литературному обзору

Из вышесказанного можно сделать вывод, что в настоящее время наиболее актуальной научно-технической задачей является разработка материалов, обладающих высокими механическими и теплофизическими свойствами, для защиты наиболее теплонагруженных узлов и конструкций, работающих в условиях сверхвысоких температур. Интерес для высокотемпературных применений представляют не только традиционные соединения ТК, такие как бориды, нитриды и карбиды переходных металлов, но и нестехиометрические гафниевые и тантал-гафниевые карбонитриды. Согласно ряду теоретических работ, они должны обладать более высокими свойствами по сравнению с карбидами и нитридами переходных металлов за счёт наличия сильных ковалентных и ионных связей, а также вакансий. В частности, Qi-Jun Hong и Axel van de Walle выдвинули предположение, что нестехиометрический карбонитрид гафния

$\text{HfC}_{0,5}\text{N}_{0,38}$  будет обладать рекордной температурой плавления (выше  $4000\text{ }^\circ\text{C}$ ), а внедрение атомов азота в решётку  $(\text{Ta,Hf})\text{C}$  будет способствовать увеличению теплофизических свойств. Однако экспериментальные данные, подтверждающие теоретические расчёты, отсутствуют. Поэтому в данной работе в качестве объектов исследования были выбраны две практически неизученные системы:  $\text{Hf-C-N}$  и  $\text{Ta-Hf-C-N}$ .

Проведя тщательный анализ методов получения подобного рода соединений, было сделано следующее заключение: традиционные методы, включающие в себя карботермическое и металлотермическое восстановление, плазмохимический синтез, термодиффузионное насыщение, являются энергозатратными и низкопроизводительными, к тому же конечный продукт имеет формулу  $\text{HfC}_x\text{N}_{1-x}$ , что говорит об отсутствии вакансий, ответственных за повышение свойств, в неметаллической подрешётке, и, как правило, состоит из двух фаз: карбонитридной и нитридной. Альтернативным высокоэффективным и высокопроизводительным методом является самораспространяющийся высокотемпературный синтез. СВС позволяет за короткий промежуток времени получать соединения необходимого состава. Благодаря простоте эксплуатации, высокой скорости процесса и более низким температурам спекания в качестве метода консолидации использовали искровое плазменное спекание.

В связи с этим целью работы являлось получение тугоплавких керамических материалов  $\text{Hf}(\text{C,N})$ ,  $(\text{Ta,Hf})\text{CN}$  и композита  $\text{Hf}(\text{C,N})\text{-SiC}$  энергоэффективными методами, а именно: СВС с последующим ИПС, а также комплексное исследование механических и теплофизических свойств получаемых материалов.

## ГЛАВА 2. МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ С УЧЁТОМ ПОСТАВЛЕННЫХ ЗАДАЧ

### 2.1 Объект исследования и методы его получения и характеристики

Диссертационное исследование включает в себя комплексный подход к синтезу и характеристике получаемой сверхвысокотемпературной керамики, в связи с этим работу можно разделить на три направления. Первое направление включает в себя получение экспериментальных образцов в системах Hf-C-N, Ta-Hf-C-N методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и фундаментальное исследование процессов горения и механизмов фазовых и структурных превращений в ходе СВС. Зачастую для повышения реакционной способности смеси перед СВС проводят механическое активирование (МА), в ходе которого не протекают химические реакции между компонентами и не происходят фазовые превращения. МА осуществляли на уникальной современной установке – высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице «Активатор - 2S», а СВС – в лабораторном реакторе постоянного давления. Изучение фазового и элементного составов проводили методами рентгенофазового анализа (РФА), химического анализа и микрорентгеноспектрального анализа (МРСА), микроструктуры исследовали посредством растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Второе направление связано с консолидацией синтезированных порошков Hf(C,N) и (Ta,Hf)CN, а также композитов Hf(C,N)-SiC посредством искрового плазменного спекания (ИПС), которое было реализовано на установке Spark Plasma Sintering – Labox 650 (SinterLand, Япония). Объёмные ТК также охарактеризованы методами РФА, РЭМ и МРСА.

Третье направление диссертационного исследования посвящено изучению механических и теплофизических свойств ТКМ. Упругие характеристики образцов определяли методом наноиндентирования, температуропроводность консолидированных керамик исследовали методом лазерной вспышки на установке NETZSCH LFA 457. Впервые проведены исследования термоокислительной стойкости образцов Hf(C,N), (Ta,Hf)CN, Hf(C,N)-SiC в высокоэнтальпийном газовом потоке на испытательном стенде «Луч-2», а также оценочные испытания, направленные на изучение температуры плавления Hf(C,N). Посредством статического окисления в электропечи СШОЛ 1.1,6/12-МЗ изучена окислительная стойкость Hf(C,N), (Ta,Hf)CN, Hf(C,N)-SiC.

В следующих подразделах приведено описание использованного оборудования и соответствующих методик.

## 2.2 Исходные материалы

В качестве исходных материалов использовали порошки гафния, тантала, углерода и карбида кремния. Процесс СВС проводили в среде азота, необходимой для образования карбонитридных фаз. МА осуществляли в среде аргона. Характеристики исходных материалов представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Наименование и характеристика исходных материалов

Наименование	Марка	ГОСТ/ТУ	Чистота, %	Дисперсность, мкм
Гафний, Hf	ГФМ-1	ТУ 48-4-176-85 (97)	98,8	$\leq 50$
Тантал, Ta	TaП-1	ТУ 1870-258- 00196109-01	99,9	40 – 63
Сажа, С	П804Т	ТУ 38-1154-88	99,5	$\leq 0,2$
Карбид кремния, SiC	63С F1000	ГОСТ Р 523 81- 2005	97	$\leq 5$
Азот, N <sub>2</sub>	1Сорт	ГОСТ 9293-74	99,999	–
Аргон, Ar	Марка 4,8	ГОСТ 10157-79	99,998	–

## 2.3 Механическое активирование

Перед проведением СВС порошковые смеси реагентов подвергали механическому активированию. В ходе МА происходит измельчение частиц, их равномерное распределение, образование новых поверхностей без оксидов, увеличение площади контакта между реагентами, что способствует облегчению протекания реакции между реагентами в ходе СВС. Существенным отличием МА от МС является то, что в ходе МА не происходит химическое взаимодействие между компонентами смеси.

Составы смесей для МА представлены в таблице 2.2. МА порошковых смесей Hf + 0,5С, Hf + 0,67С, Hf + 0,8С, T25H75 + С, T50H50 + С, T80H20 + С и смешивание синтезированного методом СВС Hf(C,N) с 10 и 20 вес. % SiC осуществляли в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице (ПШМ) Активатор – 2S (ЗАО «Активатор», Россия), представленной на рисунке 2.2. Уникальность данной установки заключается в независимом регулировании скоростей вращения планетарного диска (от 0 до 900 об/мин) и барабанов (от 0 до 1800 об/мин),

а также в возможности регулировать скорость вращения барабанов относительно планетарного диска (коэффициент К).

Все эксперименты проводили при соотношении массы мелющих стальных шаров к массе порошковой смеси 20:1 в стальных барабанах объёмом 250 мл. Барабаны предварительно вакуумировались при помощи форвакуумного насоса, затем закачивался газ аргон до давления 0,6 МПа.

Согласно работе Рогачёва А.С. [230], наиболее эффективным является режим, при котором  $K \leq 1,5$ . В связи с этим МА и смешивание проводили при  $K = 1$ , при этом скорость вращения планетарного диска в процессе смешивания и МА составляла 347 об/мин. МА проводили в течение 60 минут, смешивание – 10 минут.

Таблица 2.2 – Составы смесей для МА

Наименование	Условное обозначение	Режим	Ta, вес. %	Hf, вес. %	C, вес. %
Hf + 0,5C	-	МА	-	96,7	3,3
Hf + 0,67C	-	МА	-		
Hf + 0,8C	-	МА	-		
0,25Ta + 0,75Hf + 0,56C	T25H75+C	МА	24,3	72,1	3,6
0,5Ta + 0,5Hf + 0,5C	T50H50+C	МА	48,7	48,1	3,2
0,8Ta + 0,2Hf + 0,5C	T80H20+C	МА	77,6	19,2	3,2

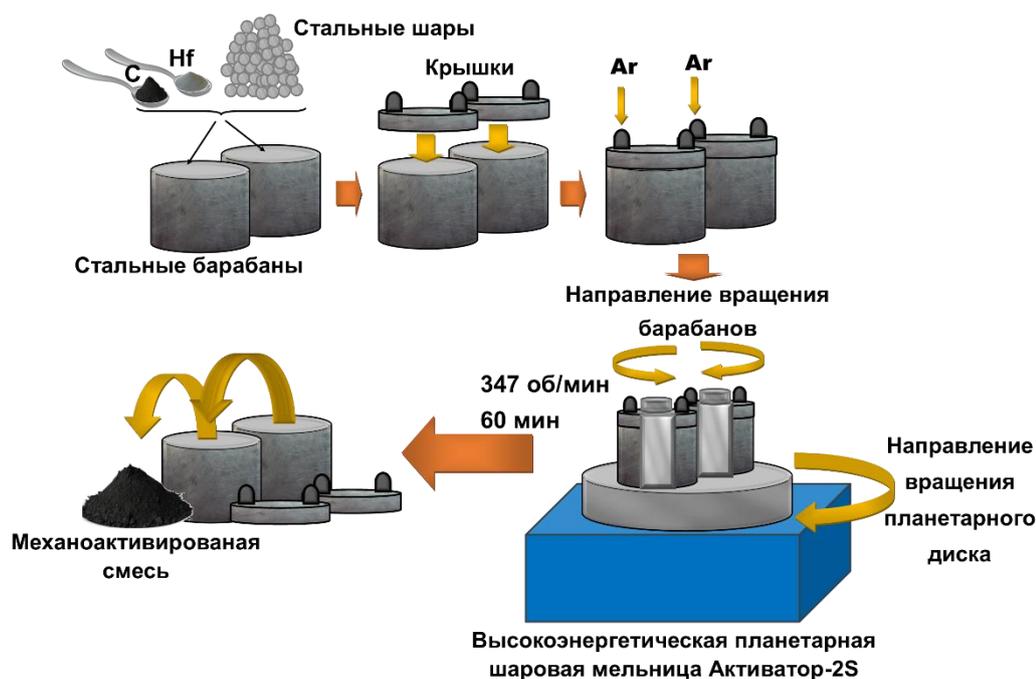


Рисунок 2.1 – Схема механического активирования в высокоэнергетической ПШМ Активатор – 2S



Рисунок 2.2 – Высокоэнергетическая планетарная шаровая мельница Активатор – 2S

## 2.4 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Метод СВС основан на протекании экзотермических реакций взаимодействия между элементами или соединениями в режиме горения. Инициирование химической реакции может осуществляться посредством постепенного нагрева всего образца или быстрого локального прогрева. В данной работе использовали второй режим, при котором быстро нагревается лишь небольшая часть образца, что приводит к инициированию в ней экзотермической реакции, которая затем уже самостоятельно распространяется по остальному образцу в виде волны химической реакции.

Процесс СВС проводили в лабораторном реакторе постоянного давления, схема которого представлена на рисунке 2.3. СВС реактор состоит из герметичной стальной камеры, оснащенной окнами для наблюдения и съёмной платформой, закреплённой внутри камеры. В качестве исходных компонентов использовалась предварительно активированные в планетарной ПШМ смеси, составы которых представлены в таблице 2.2, а также газообразный азот, являющийся газовым реагентом в синтезе карбонитридных систем.

Активированные порошковые смеси размещали в свободной насыпке на съёмной платформе лабораторного СВС реактора. Вакуумировали камеру посредством форвакуумного насоса до остаточного давления 0,01 Па, затем через эти же патрубки закачивался азот до 0,1 – 0,8 МПа. Инициирование самоподдерживающейся экзотермической реакции исходной смеси осуществляли посредством кратковременной подачи напряжения на вольфрамовую спираль, подключенную к источнику питания.

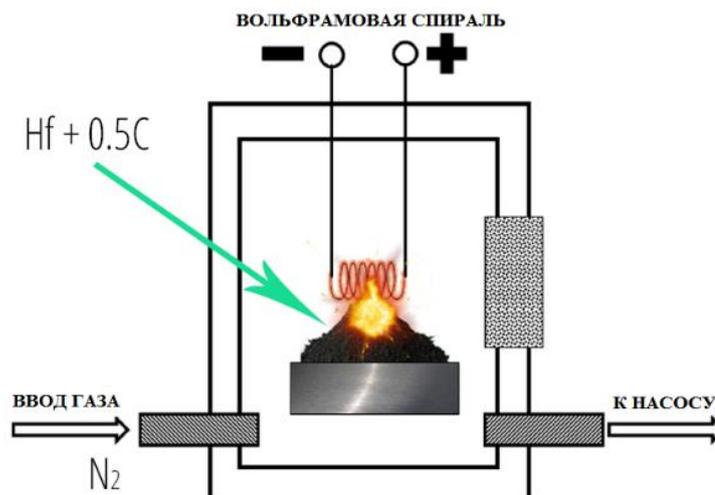


Рисунок 2.3 – Схема лабораторного СВС реактора

## 2.5 Искровое плазменное спекание

Метод ИПС основан на одновременном воздействии осевого давления, высокой температуры и импульсов постоянного электрического тока амплитудой до 5000 А, пропускаемых через образец и графитовую матрицу, в которой он расположен.

Консолидацию синтезированных керамических порошков  $\text{Hf}(\text{C},\text{N})$ ,  $(\text{Ta},\text{Hf})\text{CN}$  и  $\text{Hf}(\text{C},\text{N})\text{-SiC}$  проводили на установке искрового плазменного спекания Spark Plasma Sintering – Labox 650 (SinterLand, Япония), представленной на рисунке 2.4.

Порошки размещали в графитовой цилиндрической матрице (пресс-форме) и фиксировали между двумя пуансонами, которые в свою очередь являются электродами. В камеру ИПС закачивали инертный газ (аргон). В ходе спекания через образец пропускали импульсный ток 1000 – 5000 А, который способствовал равномерному прогреву образца. Схема ИПС представлена на рисунке 2.5.

Консолидацию осуществляли под нагрузкой от 20 до 50 МПа, при этом время выдержки и температура спекания составляли 0 – 20 минут и 1600 – 2100 °С соответственно. После чего образцы постепенно охлаждали до комнатной температуры и механическим способом отделяли пуансоны от образцов.



Рисунок 2.4 – Установка искрового плазменного спекания Spark Plasma Sintering – Labox 650

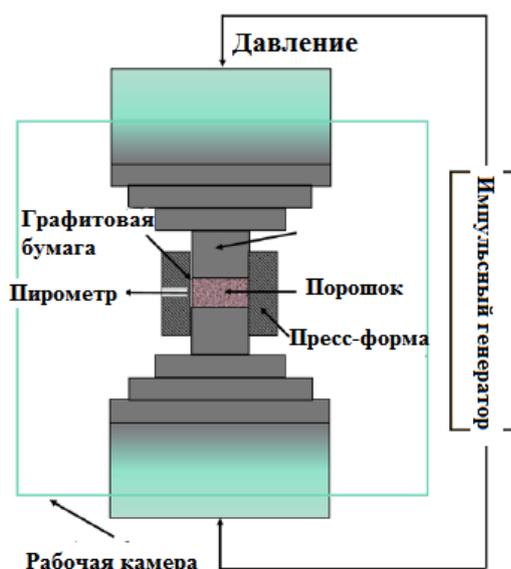


Рисунок 2.5 – Схема установки ИПС

## 2.6 Растровая электронная микроскопия

Метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) основан на последовательном облучении каждой точки образца сфокусированным электронным пучком, который перемещается по поверхности исследуемого образца, в результате чего наблюдаются ответные сигналы, которые имеют различную физическую природу (вторичные и отраженные электроны, Оже-электроны, рентгеновское излучение и пр.). На основе данных сигналов формируются растровые изображения.

В данной работе съёмку осуществляли в композиционном режиме на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6610LV (JEOL Ltd., Япония), который представлен на рисунке 2.6, с энергодисперсионной приставкой INCA SDD 61 X-MAX (Oxford Instruments, Великобритания) при разгоняющем напряжении 15 кВ (разрешение 3 нм) и увеличениях от x250 до x10000.



Рисунок 2.6 – Растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6610LV

## 2.7 Рентгенофазовый анализ

Метод рентгенофазового анализа (РФА) основан на анализе спектра, полученного в результате интерференции рентгеновских лучей, рассеянных электронами атомов облучаемого образца.

Съёмку рентгеновских спектров осуществляли на дифрактометрах Дрон-4-07 (АО «ИЦ «Буревестник», Россия) с излучением Co-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,17902$  нм) и Дифрей-401 (АО «Научные приборы», Россия) с излучением Cr-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,2289$  нм) в режиме шагового сканирования (шаг съёмки –  $0,1^\circ$ ) в интервале углов от  $30$  до  $110^\circ$  с экспозицией 2 с. Схема дифрактометра с фокусировкой по Бреггу-Брентано представлена на рисунке 2.7.

Идентификацию фаз синтезированных и компактированных образцов осуществляли по базам ICDD PDF.

Расчет межплоскостных расстояний осуществили по формуле Вульфа-Брэгга:

$$d_{hkl} = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (2.1)$$

где  $d_{hkl}$  – межплоскостное расстояние;

$n$  – порядок отражения;

$\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения, нм

$\theta$  – угол скольжения, °.

Параметр рассчитывали по формуле:

$$a = d_{hkl} \cdot \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}, \quad (2.2)$$

где  $a$  – параметр решётки, нм

$d_{hkl}$  – межплоскостное расстояние;

$H, K, L$  – индексы плоскости.

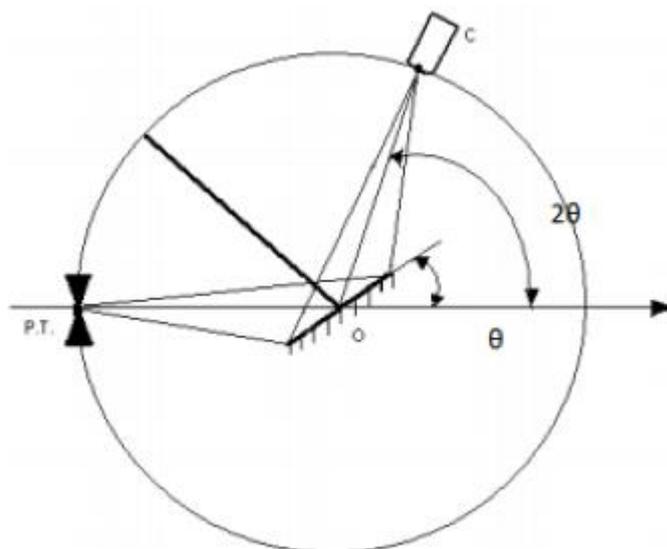
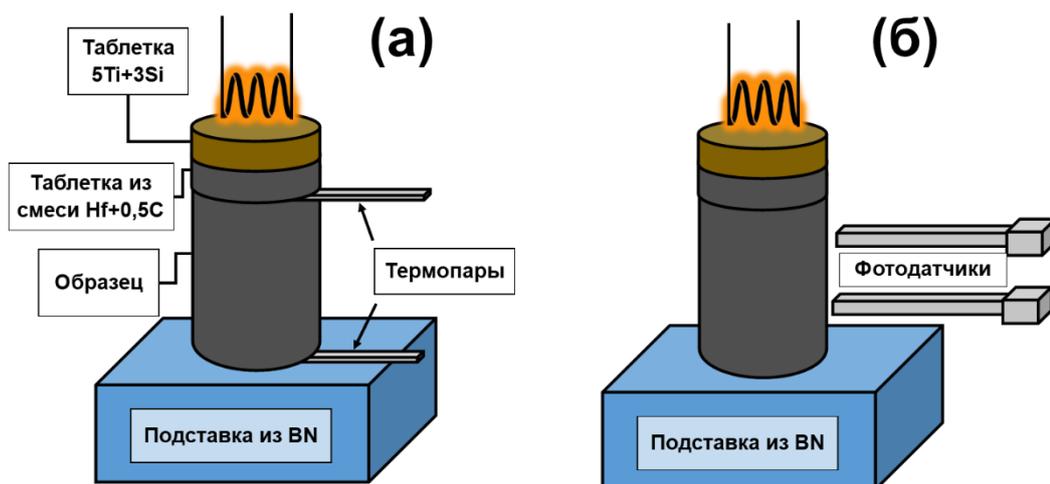


Рисунок 2.7 – Схема дифрактометра с фокусировкой по Бреггу-Брентано

## 2.8 Исследование макрокинетических параметров горения

Схема эксперимента приведена на рисунке 2.8. Из ШВМ смеси, приготовленной путем смешивания Hf и C в шаровой валковой мельнице, и МА смеси Hf + 0,5C прессовали цилиндрические образцы диаметром 5,2 мм высотой от 6 до 10 мм. Иницирование самоподдерживающейся реакции осуществляли вольфрамовой спиралью. Во избежание влияния нагрева образца от спирали на макрокинетические параметры горения между образцом и спиралью помещали две таблетки: 5Ti + 3Si и Hf + 0,5C. Образцы помещали в реактор постоянного давления и закачивали азот до 0,1 – 40 МПа. Скорость горения определяли как расстояние между фотодатчиками к времени прохождения волны горения ( $t_c$ ) между ними. Для измерения температуры горения использовали вольфраморениевые термопары (BP5/BP20).



а – измерение температуры горения; б – измерение скорости горения  
 Рисунок 2.8 – Схема проведения эксперимента

## 2.9 Закалка фронта горения в медном клине

Исследование механизма фазообразования и структурных превращений в процессе горения проводили методом закалки фронта горения в медном клине [231], [232]. Сущность метода заключается в быстром отводе тепла, что приводит к погасанию волны горения, при этом «замораживаются» все характерные зоны волны горения с характерными микроструктурами и фазовыми составами. Ввиду аномально высоких скоростей и температур горения МА смеси  $Hf + 0,5 C$  классическая схема закалки не может быть применена, поэтому из смеси прокатывали ленты толщиной порядка 0,2 мм, зажимали их между плоскопараллельными медными параллелепипедами, оставляя свободный край длиной от 1 до 1,5 см (рисунок 2.9).

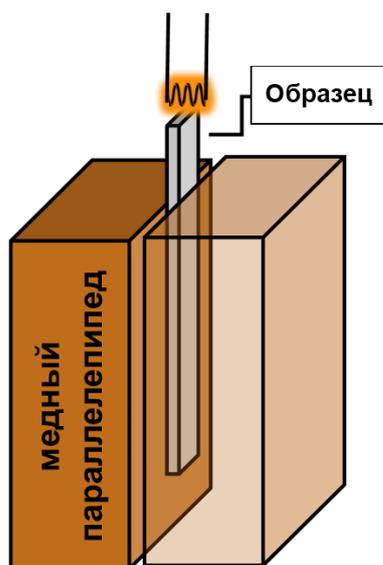


Рисунок 2.9 – Схема закалки фронта горения

Полученную конструкцию размещали в реакторе и закачивали азот до 0,8 МПа. Инициирование процесса горения осуществляли при помощи вольфрамовой спирали. По мере продвижения фронта от свободной части образца к зажатой в медном клине увеличивались удельные теплоты, которые привели к погасанию волны горения. Изучение характерных зон осуществляли методами РЭМ, МРСА и РФА.

### **2.10 Газовый анализ**

Содержание азота и углерода в синтезированных порошках и спечённых образцах определяли методом горячей экстракции в несущем газе. Количество азота и кислорода в соединениях определяли на установке ТС-600 (Leco, США) посредством инфракрасной адсорбции (для кислорода) и теплопроводности (для азота) в процессе восстановительного плавления образцов в печи сопротивления в потоке гелия. Анализ на углерод проводили на установке CS-600 (Leco, США), для этого образцы подвергали окислительному плавлению в индукционной печи и фиксировали количество выделяемого  $\text{CO}_2$  методом инфракрасной абсорбции.

### **2.11 Исследование температуры плавления**

Уплотненные образцы  $\text{HfC}$  и  $\text{HfC}_{0,5}\text{N}_{0,35}$  (диаметром 3 мм и высотой от 1 до 2 мм) размещали в выемках на графитовой пластине, имеющей форму гантели, т.е. с сужением посередине, в две параллельные линии (рисунок 2.12). На одной линии располагали образцы  $\text{HfC}$ , а на другой –  $\text{HfC}_{0,5}\text{N}_{0,35}$ , что представлено на рисунке 2.12 (б). Сверху образцы были накрыты аналогичной графитовой пластиной во избежании теплотерь. Графитовый «сэндвич» при помощи молибденовых электродов, как показано на рисунке 2.12 (а), подключали к мощному аккумулятору, необходимому для нагрева системы, с током и напряжением до 1200 А и 14 В соответственно. Все испытания проводили в вакууме  $10^{-4}$  Па. Так как графитовая пластина имела различное сечение, то максимальная температура достигалась в ее центре, а по мере приближения к ее толстым концам температура снижалась ( $T_1 > T_2 > T_3$ ). Температуру плавления образцов определяли путем сравнения их микроструктуры до и после нагрева.

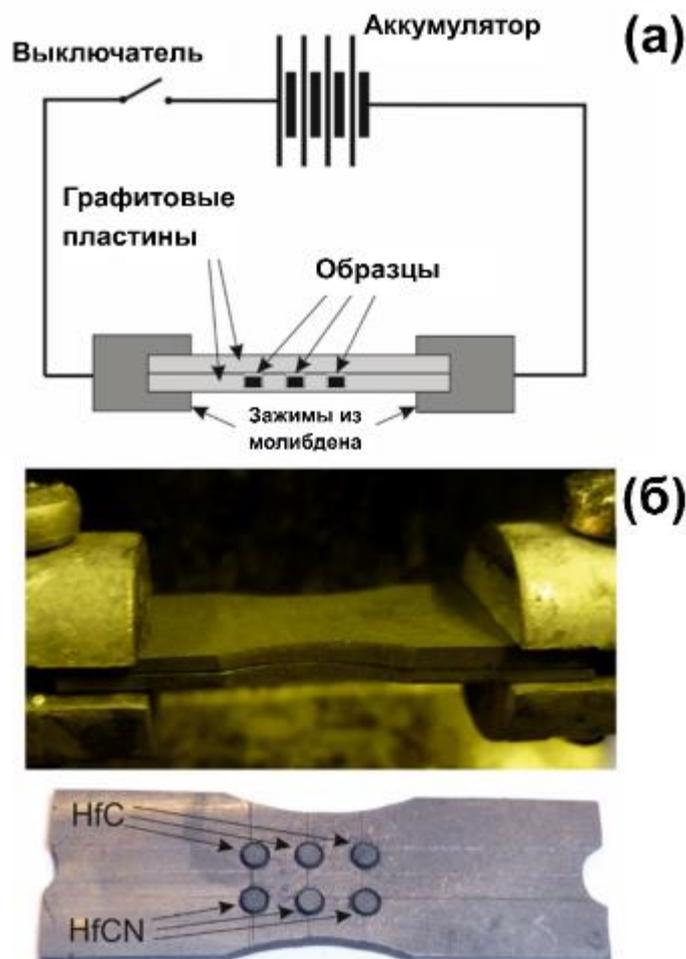


Рисунок 2.10 – (а) Схема и (б) фотография установки, используемой для сравнительных испытаний по оценке температур плавления керамик HfC и HfC<sub>0,5</sub>N<sub>0,35</sub>

## 2.12 Определение плотности и остаточной пористости спечённых образцов методами гидростатического взвешивания и гелиевой пикнометрии

Плотность ( $\rho_r$ ) компактных керамических материалов определяли методом гидростатического взвешивания в соответствии с ГОСТ 20018-74 [233] с использованием не менее десяти измерений на воздухе и в дистиллированной воде ( $\rho_v = 0,9978 \text{ г/см}^3$ ). В качестве слоя, закрывающего открытую пористость, выступал вазелин ( $\rho_n = 0,870 \text{ г/см}^3$ ). Плотность рассчитывали по формуле:

$$\rho_r = \frac{m_1 \rho_v \rho_n}{(m_2 - m_3) \rho_n - m_4 \rho_n} \quad (2.3)$$

где  $\rho_r$  – плотность образца,  $\text{г/см}^3$ ;

$\rho_v$  – плотность воды,  $\text{г/см}^3$ ;

$\rho_n$  – плотность слоя,  $\text{г/см}^3$ ;

$m_1$  – масса образца на воздухе, г;

$m_2$  – масса образца с вазелином на воздухе, г.

$m_3$  – масса образца с вазелином в воде, г.

$m_4$  – масса вазелина ( $m_2 - m_1$ ), г.

Взвешивание осуществляли на аналитических весах Precisa ES 220A (Precisa, Швейцария) с погрешностью измерений  $\pm 0,0001$  г.

Истинную плотность ( $\rho_{и}$ ) спечённых керамических материалов измеряли на гелиевом пикнометре AccuPyc 1340 (Micromeritics, Австрия). Образец размещали в измерительной камере, заполненной гелием, объёмом  $1 \text{ см}^3$ . С целью удаления загрязнений с поверхности образца осуществляют продувку гелием, после чего проводят анализ, который состоит из нескольких этапов. Первоначально газ заполняет калибровочную камеру, где сжимается до определенного давления, значение которого сохраняется в памяти устройства, затем поворотом вентиля газ выпускают в измерительную камеру с образцом, газ заполняет все поры образца, вытесняя при этом объём газа, соответствующий объёму твёрдой фазы, данное значение давления фиксируется. Из полученных значений рассчитывается истинный объём твёрдой фазы. Расчёт истинной плотности образца производится автоматически посредством деления истинного объёма на предварительно введённый вес образца.

Расчёт относительной плотности ( $\rho_{отн}$ ) и остаточной пористости ( $P_{ост}$ ) осуществляли по следующим формулам:

$$\rho_{отн} = \frac{\rho_r}{\rho_{и}} \times 100 \% \quad (2.4)$$

$$P_{ост} = 100 \% - \rho_{отн} \quad (2.5)$$

где  $\rho_{отн}$  – относительная плотность, %;

$\rho_r$  – значение гидростатической плотности,  $\text{г/см}^3$ ;

$\rho_{и}$  – значение истинной плотности,  $\text{г/см}^3$ ;

$P_{ост}$  – остаточная пористость, %.

### 2.13 Измерение микротвёрдости, модуля Юнга и трещиностойкости

Твердость и трещиностойкость консолидированных материалов измеряли с помощью цифрового твердомера Durascan – 70 (Struers ApS, Дания) (рисунок 2.11) методом Виккерса по ГОСТ 2999–75 [234]. Испытания проводили с использованием алмазного индентора в форме четырехгранной пирамиды с углом при вершине  $136^\circ$  при максимальной нагрузке 9,8 кг и

времени воздействия 20 с. После снятия нагрузки измеряли диагонали отпечатка, оставшегося на поверхности образца (рисунок 2.12).

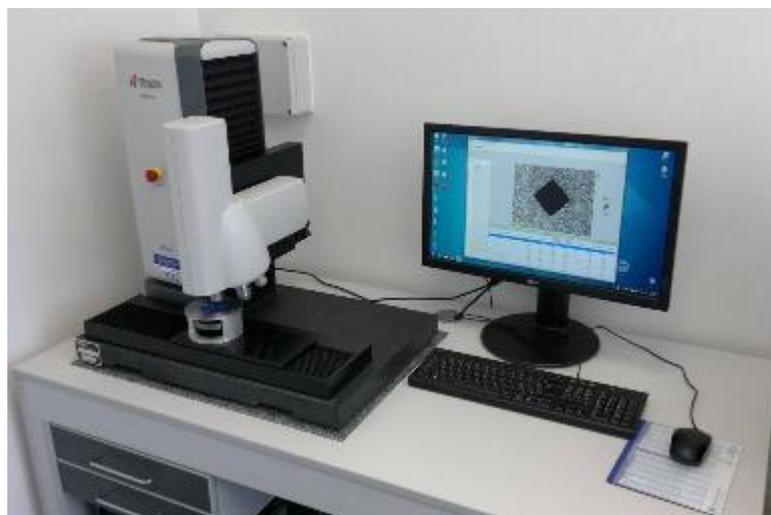


Рисунок 2.11 – Твердомер Struers Durascan 70

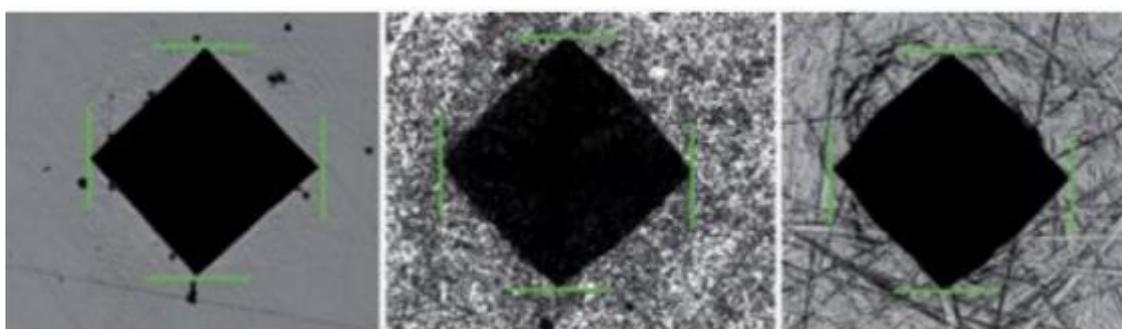


Рисунок 2.12 – Пример измерения диагоналей отпечатка, оставшегося на поверхности образца [235]

Значение твёрдости  $H$ , выдаваемое установкой автоматически, определялось по формуле:

$$H = 1,854 \cdot \frac{P}{d^2}, \quad (2.6)$$

где  $H$  – измеренная по Виккерсу твёрдость, ГПа;

$P$  – нагрузка, приложенная к индентору, Н;

$d$  – диагональ ромба, м.

Модуль Юнга ( $E$ ) измеряли на приборе Micro-Hardness Tester (CSM Instruments, Швейцария) с использованием пирамиды Виккерса при приложенной нагрузке 100 мН и времени воздействия 10 с.

Трещиностойкость рассчитывали по формуле Анстиса:

$$K_{1C} = 0,016 \left( \frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{2}} \times \frac{P}{c^{\frac{3}{2}}}, \quad (2.7)$$

где  $E$  – модуль Юнга, ГПа

$H$  – твёрдость, ГПа

$P$  – приложенная нагрузка, Н

$c$  – длина трещины от центра отпечатка до её вершины, м

На каждом образце проводилось не менее 10 измерений, полученные значения обрабатывали по следующим статистическим формулам:

$$x = x_{\text{ср}} \pm \sigma \quad (2.8)$$

$$x_{\text{ср}} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (2.9)$$

$$\sigma = \frac{x_i - x_{\text{ср}}}{\sqrt{n(n-1)}} \quad (2.10)$$

где  $n$  – число измерений;

$x$  – значение твердости;

$\sigma$  – нормальное отклонение среднего арифметического.

## 2.14 Определение удельной теплоёмкости, температуро- и теплопроводности

Для определения теплоёмкости использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии, который основан на определении теплоты, необходимой для изменения температуры тела, через тепловой поток ( $\Phi$ ):

$$c_p = \frac{\Phi}{\beta_s \cdot m} \quad (2.11)$$

где  $\Phi$  – тепловой поток, мВт;

$\beta_s$  – скорость нагрева, °С/мин

$m$  – масса образца, г

Тепловой поток измеряли на дифференциальном сканирующем калориметре Mettler Toledo DSC 3 (Mettler Toledo, Швейцария), который представлен на рисунке 2.13. Для этого в одну алюминиевую ячейку массой 50 мг помещали от 130 до 150 мг образца, а другую –

оставляли пустой, как показано на рисунке 2.14. Для определения численного значения теплового потока ( $\Phi$ ) экспериментально измеряли зависимость разницы температур между ячейкой с образцом и пустой ячейкой ( $\Delta T = T_2 - T_1$ ) от времени. Эксперименты проводили в среде аргона, при этом скорость нагрева составляла 20 °С/мин.



Рисунок 2.13 – Дифференциальный сканирующий калориметр Mettler Toledo DSC 3 (Mettler Toledo, Швейцария)

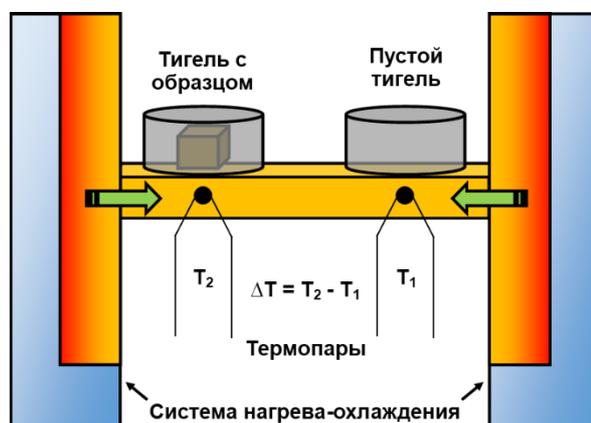


Рисунок 2.14 – Схема дифференциального сканирующего калориметра

Измерение температуропроводности осуществляли на приборе NETZSCH LFA 457 MicroFlash (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Германия) (рисунок 2.15 а) методом лазерной вспышки. Сущность метода заключается в том, что фронтальная поверхность образца нагревается коротким лазерным импульсом, полученное тепло распространяется и нагревает тыльную поверхность образца (рисунок 2.15 б). Изменение температуры тыльной поверхности образца регистрируется с помощью инфракрасного детектора. Регистрируемые данные представляют собой график зависимости температуры от времени (рисунок 2.16).

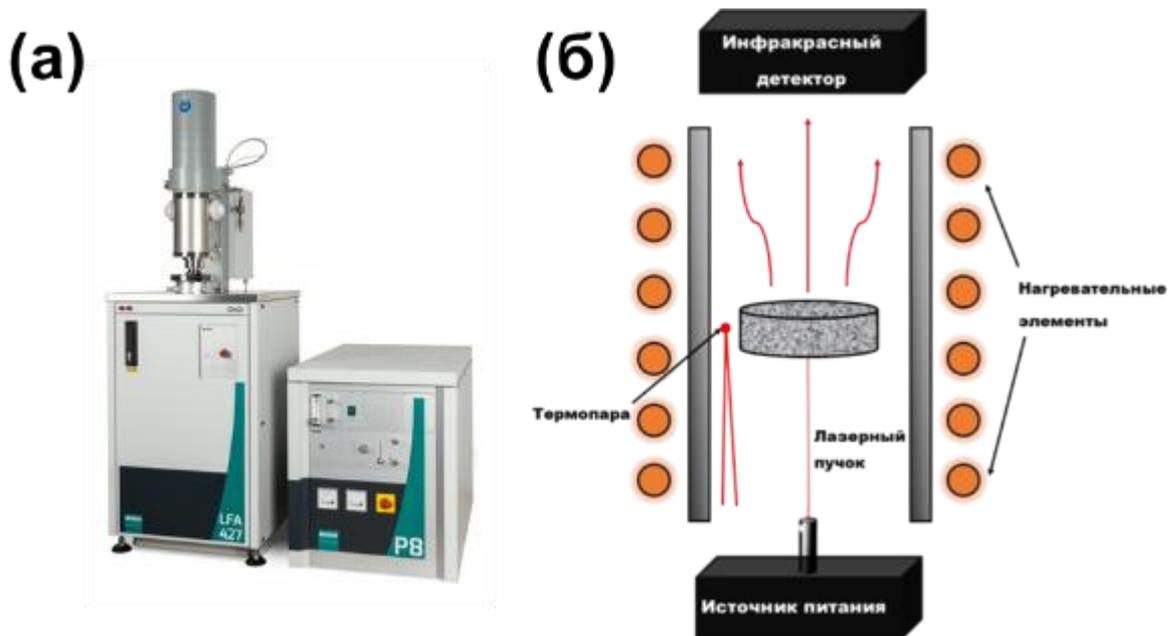


Рисунок 2.15 – (а) Установка для измерения температуро- и теплопроводности NETZSCH LFA 457 и (б) схема метода лазерной вспышки

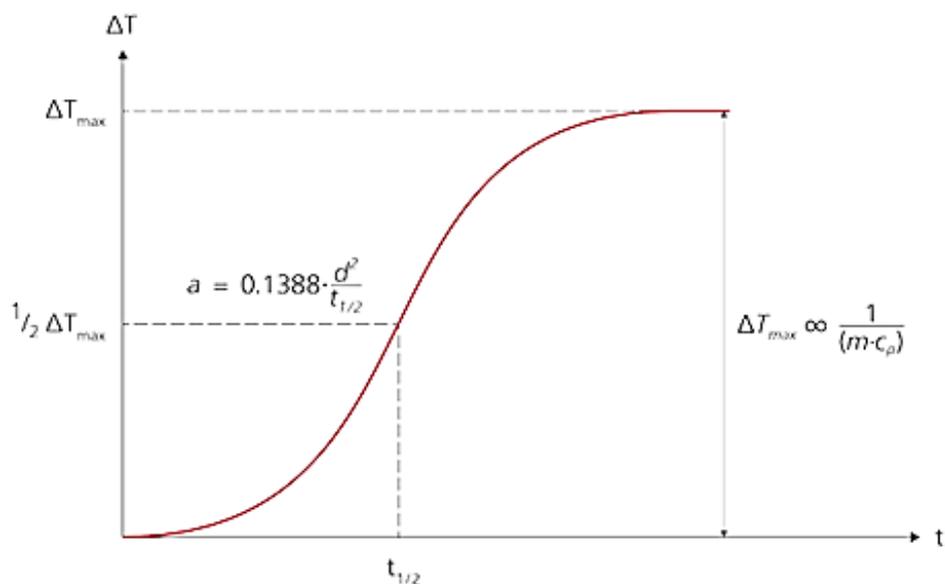


Рисунок 2.16 – Типичный вид регистрируемого сигнала

Расчёт температуропроводности и теплопроводности осуществляли по следующим формулам:

$$a = 0,1388 \cdot \frac{d^2}{t_{1/2}}, \quad (2.12)$$

$$\lambda(T) = a(T) \cdot c_p(T) \cdot \rho(T), \quad (2.13)$$

где  $a$  – температуропроводность,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  
 $d$  – толщина образца,  $\text{м}$ ;  
 $t_{1/2}$  – значение времени, взятое от половины  $\Delta T_{\text{max}}$ ,  $\text{с}$ ;  
 $\lambda$  – теплопроводность,  $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ ;  
 $T$  – температура,  $\text{К}$ ;  
 $c_p$  – удельная теплоемкость,  $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$   
 $\rho$  – плотность,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

## 2.15 Термогравиметрический анализ

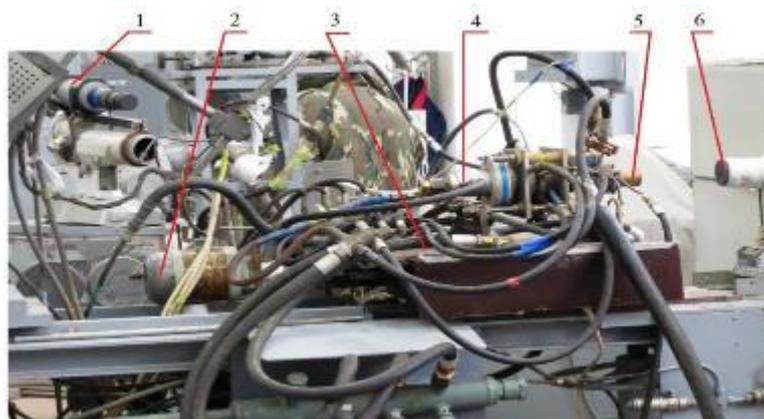
На ТГ/ДТА анализаторе NETZSCH STA-449C (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Германия) осуществляли термогравиметрический анализ спечённых керамик. Эксперименты по определению стойкости к окислению проводили в потоке газовой смеси  $\text{N}_2$  (40%)/ $\text{O}_2$ (10%) с расходом 40 мл/мин. Нагрев образцов массой 80 – 100 мг в тиглях из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 1500 °С осуществляли со скоростью 20 °С/мин. За начало окисления принималась температура, при которой наблюдалось резкое увеличение массы образца.

## 2.16 Статическое окисление в печи

Исследование кинетики окисления объёмных керамик  $\text{Hf}(\text{C},\text{N})$ ,  $\text{Hf}(\text{C},\text{N})\text{-SiC}$  и  $(\text{Ta},\text{Hf})\text{CN}$  в форме параллелепипедов, линейные размеры которых измеряли с помощью штангенциркуля, осуществляли в электропечи СШОЛ 1.1,6/12-МЗ (Тула-Терм, Россия) при температуре 1200 °С в течение 180 минут. Предварительно образцы полировали на шлифовально-полировальном станке Tegamin (Struers, Дания). Для проведения эксперимента в одинаковых для всех образцов условиях керамики размещали на одной платформе в печи в алундовых тиглях. Степень окисления оценивали после 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120 и 180 минут гравиметрическим методом, измеряя привес на весах GR-202 (AND, Япония) с точностью  $10^{-4}$  г. Перед взвешиванием образцы вместе с тиглями охлаждали до комнатной температуры.

## 2.17 Высокотемпературное окисление в высокотемпературном газовом потоке

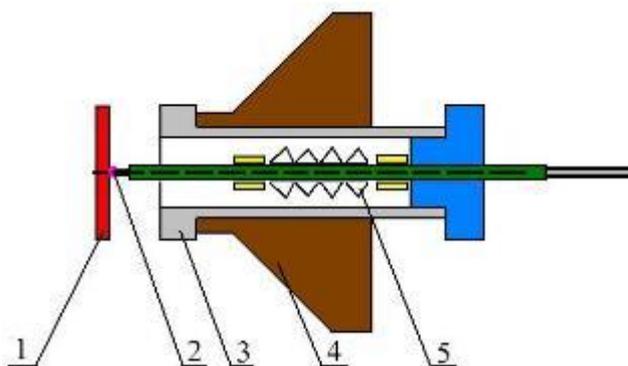
Испытания консолидированных керамик  $\text{Hf}(\text{C},\text{N})$ ,  $(\text{Ta},\text{Hf})\text{CN}$  и  $\text{Hf}(\text{C},\text{N})\text{-SiC}$  с целью определения их теплозащитных характеристик проводили в течение 110 с на стенде «Луч-2» (рисунок 2.17) в высокотемпературной плазменной струе плазматрона ЭДПГ-1,2 с плотностью теплового потока 2,85  $\text{МВт}/\text{м}^2$ .



1 – пирометр, 2 – электродвигатель, 3 – координатный стол, 4 – плазмотрон, 5 – сопловой блок,  
6 – исследуемый образец

Рисунок 2.17 – Фотография станда «Луч-2»

Температуру поверхности, подвергаемой интенсивному нагреву, измеряли цветовым пирометром Диэлтест – ТЦ5С8 (Термоконт, Россия), полученные данные отображались в программе PYROMONITOR, температура тыльной – вольфрам-рениевыми термопарами ВР5/20 с диаметром электродов 0,3 мм, прижатых к тыльной стороне подпружиненной солодкой (рисунок 2.18).



1 – образец, 2 – спай термопары, 3 – втулка, 4 – державка, 5 – пружина  
Рисунок 2.18 – Схема измерения температуры тыльной поверхности образца

Показания термопар вместе со значениями тока и напряжения на дуговом разряде фиксировали аналогоцифровым регистратором. Процесс окисления регистрировали видеокамерой ТСД-0672. Образцы цилиндрической формы с диаметром 20 мм и высотой 5 мм располагали в специально изготовленном держателе (рисунок 2.19). Держатель вместе с образцом крепили перпендикулярно оси струи на калориметрический датчик Slug Calorimeters (рисунок 2.20), фиксирующий тепловой поток.



Рисунок 2.19 – Фотография образца в державке



Рисунок 2.20 – Датчик теплового потока

Образцы взвешивали до и после испытаний на аналитических весах AR 2140 (Ohaus, Китай), относящихся ко 2-му классу точности по ГОСТ 24104-2001, линейные размеры измеряли при помощи штангенциркуля.

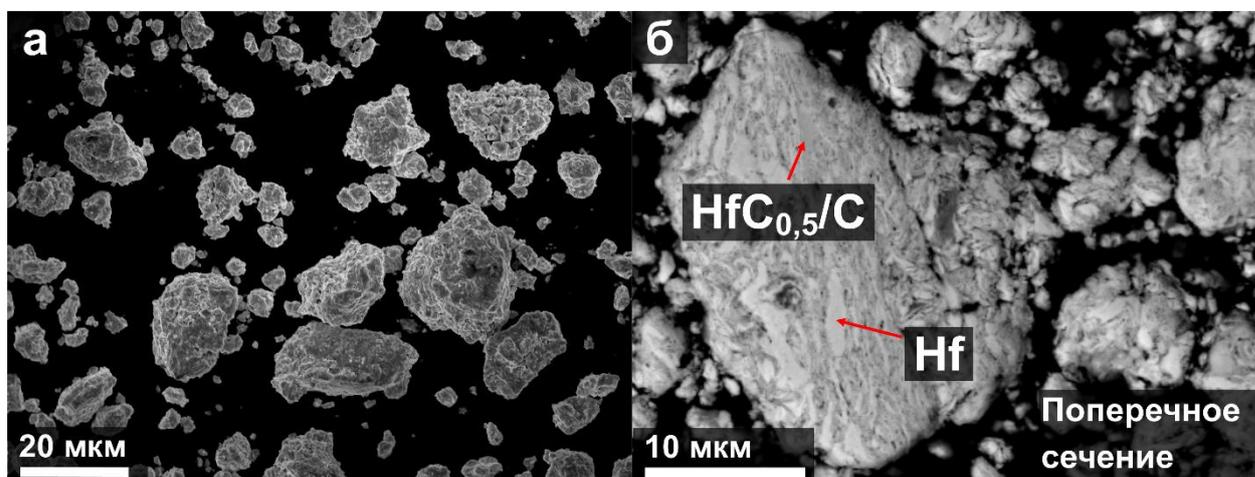
По окончании экспериментов строили зависимость температуры от длительности испытаний. Опираясь на значения массы, измеренные до и после газодинамических испытаний, определяли массовую скорость абляции.

### ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ГОРЕНИЯ, ФАЗО- И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Hf-C-N. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОНСОЛИДИРОВАННЫХ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ Hf(C,N)

#### 3.1 Исследование особенностей горения смеси Hf + 0,5 C в среде азота

Для исследования особенностей горения в среде азота были спрессованы образцы из смесей Hf + 0,5 C двух типов: механоактивированной и приготовленной путем смешивания гафния и углерода в шаровой валковой мельнице в течение 12 ч при скорости вращения валков 100 об/мин (ШВМ смесь).

На рисунке 3.1 представлена микроструктура реакционной смеси Hf + 0,5C после механического активирования. МА порошков гафния и сажи в течение 60 минут в инертной атмосфере приводит к формированию композиционных частиц размером от 1 до 60 мкм (рисунок 3.1 а). При более детальном рассмотрении поперечного сечения частицы можно различить слои нескольких фаз: Hf (светлые области), который выступает в качестве матрицы, и HfC<sub>0,5</sub>/C (серые области), распределённые в виде тонких слоёв (рисунок 3.1 б).



а – микрофотография частиц; б – поперечное сечение частицы  
Рисунок 3.1 – Растровые изображения композиционных частиц Hf + 0,5C после МА в течение 60 минут (347 об/мин)

Рентгенофазовый анализ Hf + 0,5C после МА подтверждает, что порошок состоит преимущественно из фазы гексагонального Hf P63/mmc (194), при этом на дифрактограммах присутствуют пики HfC<sub>0,5</sub> низкой интенсивности, что говорит о низком содержании продукта в реакционной смеси (рисунок 3.2). Таким образом, 60 мин было определено как критическое время МА, которое не приводит к образованию существенного количества HfC<sub>0,5</sub>, снижающего реакцию способность смеси.

Hf + 0,5C после МА

○ Hf - P63/mmc(194)

□ HfC<sub>0,5</sub> - Fm3m(225)

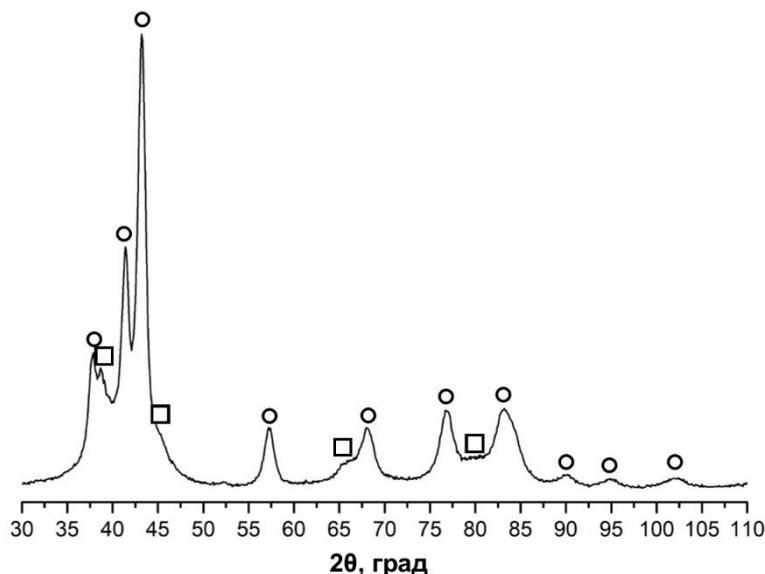
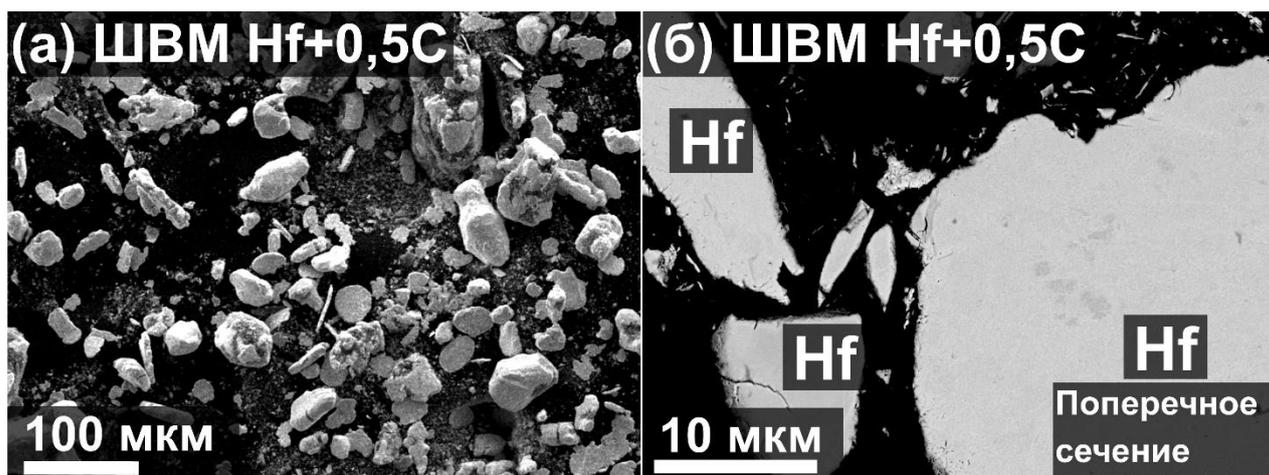


Рисунок 3.2 – Дифрактограмма смеси Hf + 0,5C после механического активирования в течение 60 минут (347 об/мин) (Cr-K $\alpha$ )

На рисунке 3.3 приведена микроструктура ШВМ смеси. Как видно, порошок состоит из частиц, имеющих форму неправильных многогранников, размером от 1 до 100 мкм (рисунок 3.3 а). Исходя из поперечного сечения смеси (рисунок 3.3 б), можно сделать вывод, что порошок состоит из отдельных частиц гафния (светлые области) и углерода (черные области), при этом не обнаруживается продукт HfC<sub>0,5</sub>, что подтверждается результатами РФА (рисунок 3.4)



а – микрофотография частиц; б – поперечное сечение частицы

Рисунок 3.3 – Растровые изображения частиц Hf + 0,5C после смешивания гафния и углерода в шаровой валковой мельнице в течение 12 ч (100 об/мин)

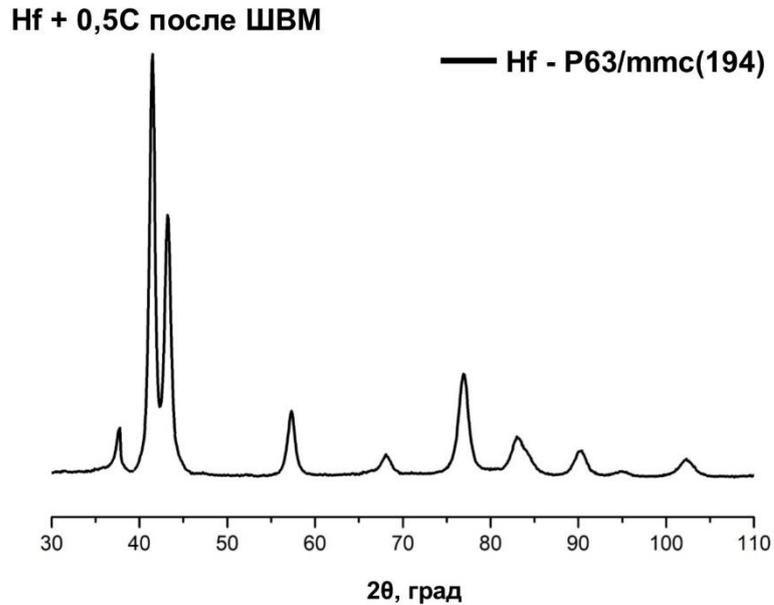
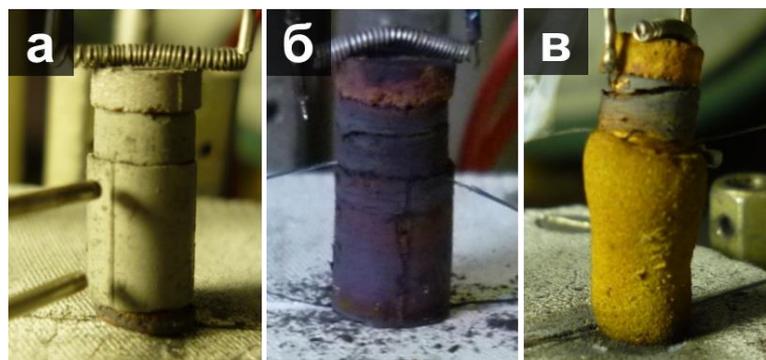


Рисунок 3.4 – Дифрактограмма смеси Hf + 0,5C после смешивания гафния и углерода в шаровой валковой мельнице в течение 12 ч (100 об/мин) (Cr-Kα)

Как видно из рисунка 3.5, продукты горения ШВМ смеси (рисунок 3.5 б) и механоактивированной (рисунок 3.5 в) имеют явные отличия как по форме, так и по цвету. По сравнению с исходным образцом, Hf + 0,5C МА после СВС в азоте расширился и удлинился, а также приобрёл золотистый оттенок по всему объёму (рисунок 3.6 а). Следует отметить, что в результате горения механоактивированной смеси в азоте образуется достаточно пористый продукт с «губчатой» структурой (рисунок 3.6 а), который, согласно результатам РФА (рисунок 3.6 б), является однофазным и состоит из карбонитрида гафния Hf(C,N).



а – исходный образец, б – продукт горения ШВМ смеси; в – продукт горения МА смеси  
Рисунок 3.5 – Фотографии образцов до и после горения в среде азота

Образец из ШВМ смеси после горения в аналогичных условиях практически не удлинился, цвет поверхности включал в себя различные оттенки коричневого, при этом «сердцевина» образца имела ярко жёлтый цвет, что представлено на рисунке 3.7.

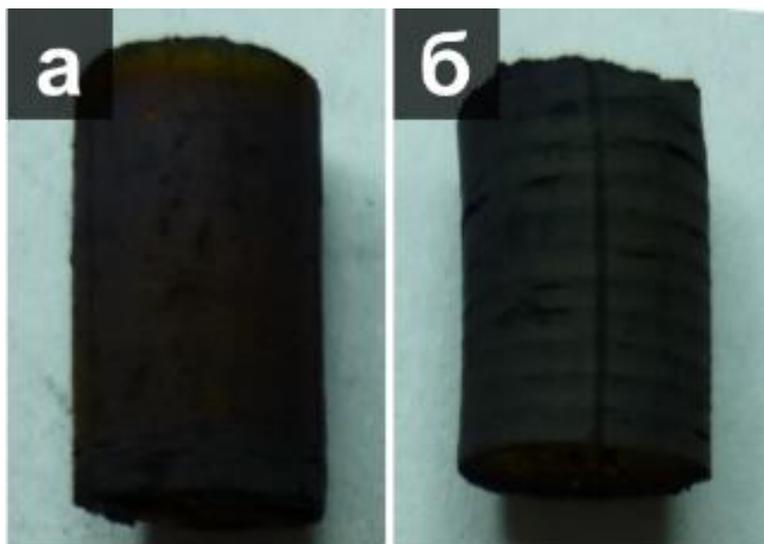


Рисунок 3.6 – Фотография сечения образца из механоактивированной смеси после горения в атмосфере азота



а – фотография сечения; б – дифрактограмма «сердцевины»; в – дифрактограмма поверхностного (темно-коричневый) слоя  
 Рисунок 3.7 – Фотография сечения и дифрактограммы (Cr-K $\alpha$ ) образца из ШВМ смеси Hf + 0,5C после горения в среде азота в автоколебательном режиме ( $p_{N_2} < 2$  МПа)

В ходе экспериментов было установлено, что в случае ШВМ смеси давление азота влияет на режим горения. Как видно из рисунка 3.8, при  $p_{N_2} \geq 2$  МПа реализовывался стационарный режим горения (рисунок 3.8 а), уменьшение давления азота способствовало смене режима горения на автоколебательный (рисунок 3.8 б), в результате чего продукты разделялись на пластины толщиной от 0,2 до 0,5 мм (рисунок 3.7). При этом горение механоактивированной смеси вне зависимости от давления азота протекает в стационарном режиме (рисунок 3.5 в).



а – стационарный режим горения ( $p_{N_2} \geq 2$  МПа); б – автоволновой режим ( $p_{N_2} < 2$  МПа)  
 Рисунок 3.8 – Фотографии образцов из ШВМ смеси Hf + 0,5C после горения при различном давлении азота

Кроме того, было исследовано влияние давления азота на скорость горения механоактивированной и ШВМ смеси. В случае Hf + 0,5C МА (рисунок 3.9) с увеличением давления азота скорость горения остаётся практически неизменной. Вероятнее всего, ключевую роль в образовании карбонитрида гафния в процессе горения МА смеси играет реакция гафния с углеродом, которая не зависит от давления азота в системе. Подтверждением этому являются графики зависимостей времени от напряжения, из которых видно, что скорости горения смеси Hf + 0,5C МА в среде аргона (рисунок 3.10 а) и азота (рисунок 3.10 б) совпадают и составляют 27 см/с.

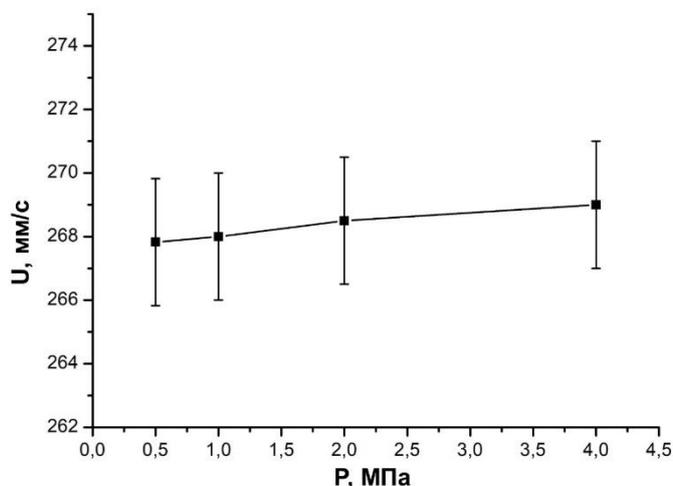
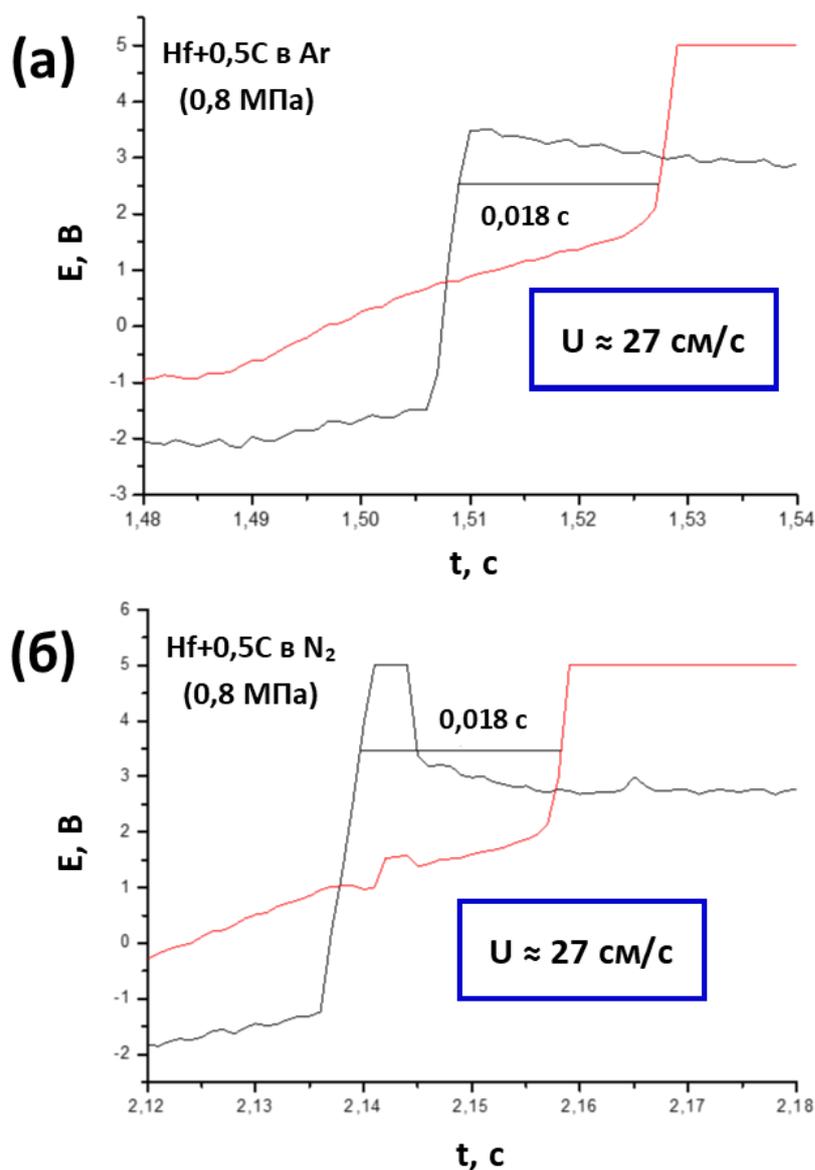


Рисунок 3.9 – Зависимость скорости давления МА смеси Hf + 0,5C от давления азота



а – в атмосфере аргона; б – в среде азота

Рисунок 3.10 – Графики зависимости напряжения, зафиксированного фотодатчиками, от времени горения МА смеси Hf + 0,5C в среде аргона и азота (0,8 МПа)

Помимо этого, была изучена зависимость скорости горения механоактивированной смеси, разбавленной HfC<sub>0,5</sub>N<sub>0,35</sub>, от давления азота. Как видно из рисунка 3.11, введение 20 и 40 вес. % конечного продукта способствует снижению скорости горения в 3 и 18 раз соответственно.

На рисунке 3.12 представлена зависимость скорости горения ШВМ смеси Hf + 0,5C от давления азота. Скорость горения ШВМ смеси практически на два порядка ниже, чем скорость горения Hf + 0,5C МА, и близка к скорости горения порошка гафния в среде азота [236]. Повышение давления азота в системе приводит к ускорению процесса горения, что объясняется преобладанием реакции между Hf и N в волне горения [174]-[176], [184].

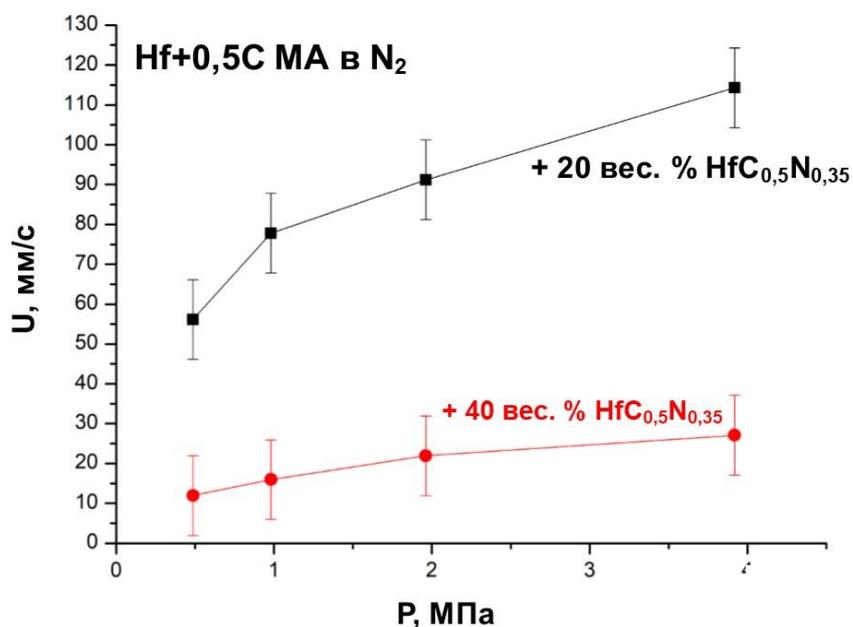


Рисунок 3.11 – Зависимость скорости горения МА смеси Hf + 0,5C от давления азота при разбавлении 20 и 40 вес. % HfC<sub>0,5</sub>N<sub>0,35</sub>

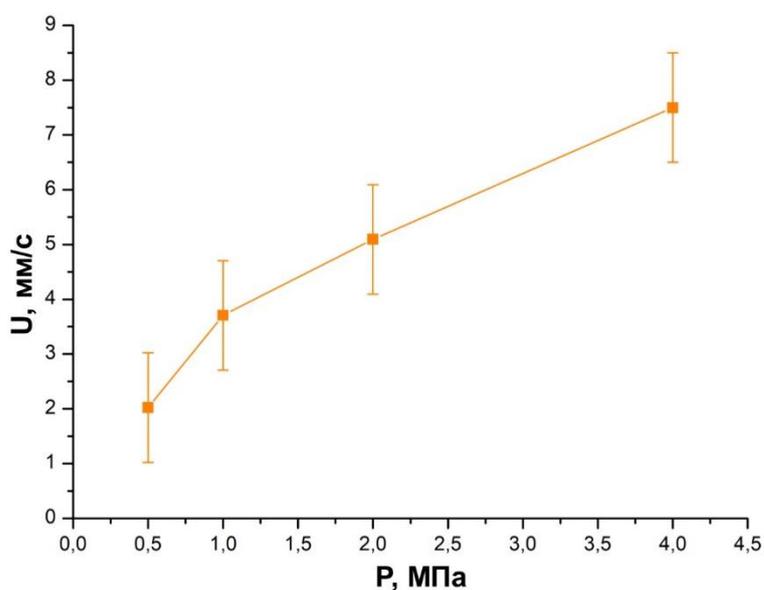


Рисунок 3.12 – Зависимость скорости горения ШВМ смеси Hf+0,5C от давления азота

Учитывая вышесказанное, можно предположить механизмы взаимодействия между гафнием, углеродом и азотом в волне горения ШВМ смеси (рисунок 3.13) и МА смеси (рисунок 3.14).

В случае фильтрационного горения ШВМ смеси (рисунок 3.13) на первой стадии в зоне горения крупные частицы гафния, по-видимому, вступают в термодинамически более выгодную

реакцию с азотом ( $\Delta G_{\text{HfN}} = - 325$  кДж/моль,  $\Delta G_{\text{HfC}} = - 155$  кДж/моль) образуя HfN, что объясняет влияние давления азота на режим горения (автоволновой при  $p_{\text{N}_2} \leq 2$  МПа, стационарный при  $p_{\text{N}_2} \geq 2$  МПа). На второй стадии в зоне догорания углерод диффундирует в HfN, в результате в центре образца формируется Hf(C,N), при этом на поверхности реакция протекает не полностью, вследствие чего некоторое количество HfN остаётся непрореагировавшим.

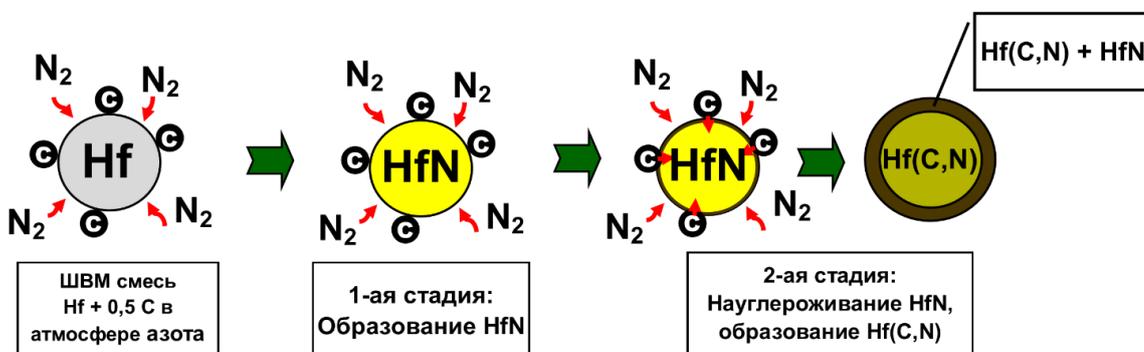


Рисунок 3.13 – Механизм взаимодействия гафния, углерода и азота в процессе горения ШВМ смеси

В случае горения МА смеси реализовыволся совершенно иной механизм взаимодействия между гафнием, углеродом и азотом. Механическое активирование порошковой смеси Hf + 0,5C способствовало существенному ускорению диффузионного взаимодействия между Hf и C за счёт образования композиционных частиц Hf/C слоистой структуры, в которых протяженность контакта между Hf и C значительно выше в сравнении с ШВМ смесью. Благодаря этому ведущую роль в волне горения играет карбидообразование (1-ая стадия), что подтверждается одинаково высокими скоростями горения (27 см/с) МА смеси в атмосферах аргона и азота, а также отсутствием влияния давления азота на режим горения (всегда стационарный режим). Вследствие быстрой реакции гафния с углеродом в МА смеси улучшается проницаемость образца и фильтрация азота, что приводит к азотированию нестехиометрического карбида в зоне догорания и формированию однофазного продукта в зоне догорания (2-ая стадия), состоящего из карбонитрида гафния.

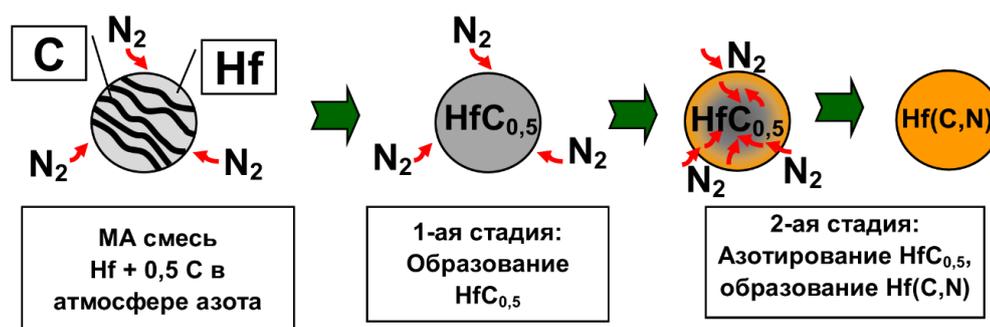


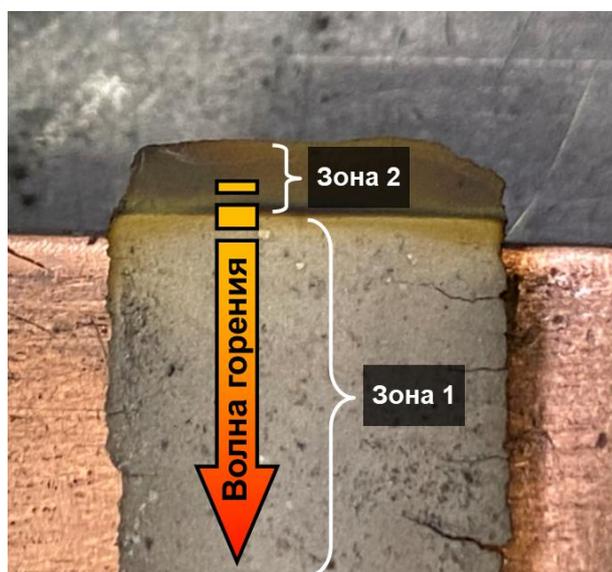
Рисунок 3.14 – Механизм взаимодействия гафния, углерода и азота в процессе горения МА смеси

Измерение температуры горения в высокотемпературных смесях с высокими скоростями горения ( $> 20$  см/с) связано со сложностью электрической изоляции термопары, поэтому на неё могут оказывать влияние токи от поджигающей спирали. Проведя серию экспериментов, установить точные значения температуры горения не удалось, так как для ШВМ и МА смесей они варьировались от 2200 до 2850 °С.

### 3.2 Исследование закалённого фронта

В данной работе были предприняты попытки остановить фронт волны горения в системе гафний-углерод-азот при давлении  $N_2$  0,8 МПа с целью установления механизма фазо- и структурообразования. В виду чрезвычайно высоких скоростей горения, связанных с высоким тепловыделением в результате химического взаимодействия гафния с углеродом, закалить фронт горения не удалось, его прохождение наблюдалось по всему образцу, однако в ходе экспериментов удалось остановить процесс азотирования.

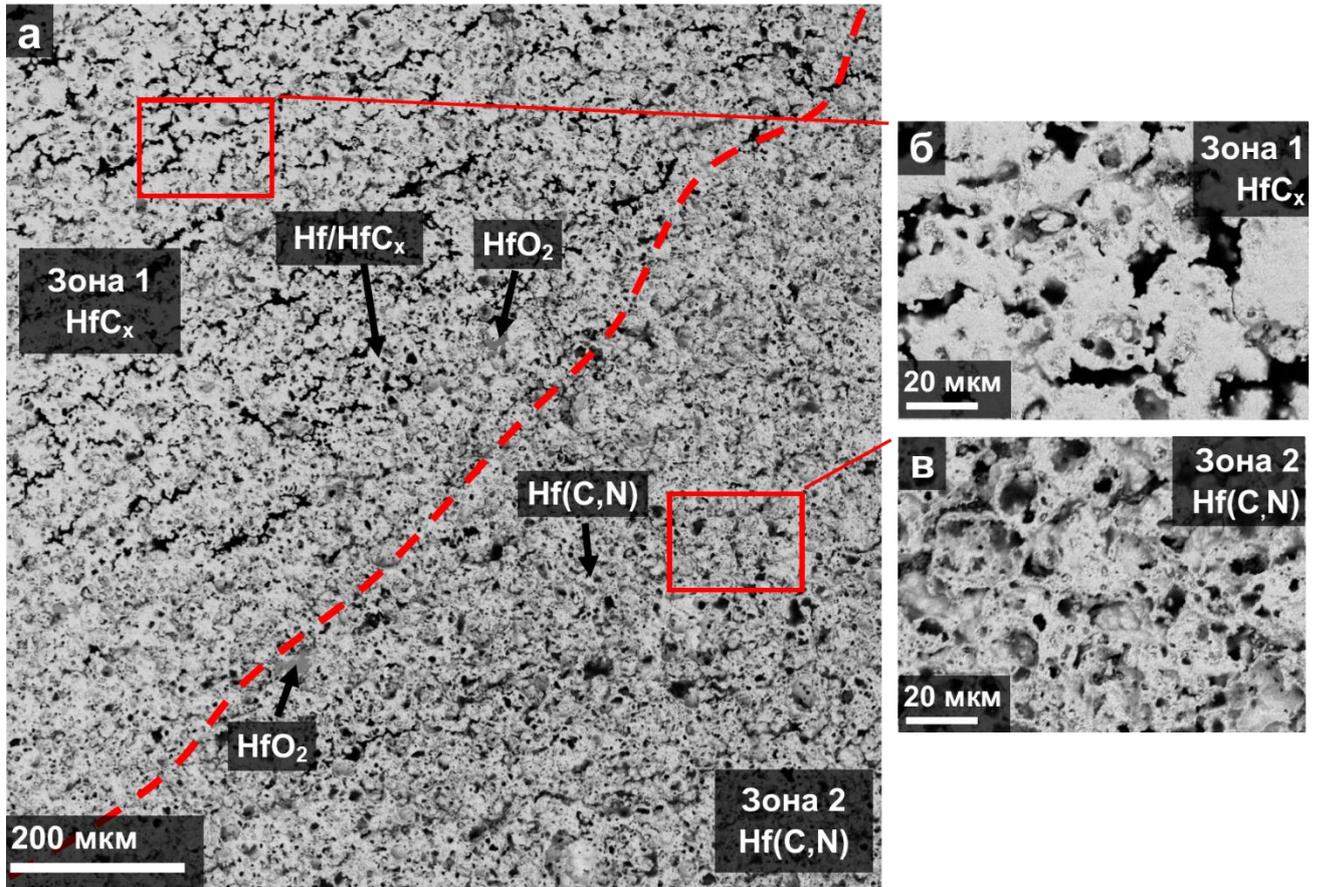
На рисунке 3.15 показан общий вид образца после «закалки». Как видно, образец состоит из двух зон: горения (зона 1) и догорания (зона 2), с различным элементным составом.



	Hf, вес. %	C, вес. %	N, вес. %	O, вес. %
Зона 1	90,2	6,1	-	3,7
Зона 2	93,7	3,3	2,7	2,5

Рисунок 3.15 – Общий вид образца Hf(C,N) после «закалки» и элементный состав зон, полученный посредством микрорентгеноспектрального анализа

Более наглядно переход между зонами продемонстрирован на рисунке 3.16 а. Как видно, в зоне 1 наблюдаются довольно крупные плоские кластеры размером от 50 до 100 мкм (рисунок 3.16 б), морфология которых схожа с агломератами Hf + 0,5C после МА.



а – общий вид; б – зона 1; в – зона 2  
 Рисунок 3.16 – Микроструктура образца Hf(C,N) после «заковки»

Согласно количественному МРСА (рисунок 3.15), кластеры состоят из частиц нестехиометрического карбида гафния  $\text{HfC}_x$  (светлые области) и, учитывая довольно высокое содержание O (от 3,1 до 3,9 вес. %), оксида гафния  $\text{HfO}_2$  (серые области). Кроме того, обнаруживаются локальные включения карбонитрида гафния с содержанием азота от 1,5 до 2 вес. %.

В зоне 2 происходит качественное изменение микроструктуры: кластеры объединяются между собой, образуя «губчатую» структуру с порами и крупными кавернами (от 5 до 20 мкм) (рисунок 3.16 в), а также меняется элементный состав (рисунок 3.15). Исходя из данных МРСА, зона 2, помимо Hf, C и O, содержит от 2 до 2,7 вес. % N.

Рисунок 3.17 наглядно демонстрирует различие между фазовым составом характерных зон, а также различие в расположение дифракционных максимумов. Зона 1, согласно рентгенофазовому анализу, состоит из нескольких фаз. Доминирующей фазой является нестехиометрический карбид  $\text{HfC}_{0,5}$  с кристаллической структурой типа NaCl Fm3m (225) и постоянной решётки 0,4615 нм, при этом обнаруживаются пики низкой интенсивности оксида гафния и непрореагировавшего Hf.

Процесс, наблюдаемый в зоне 2, приводит к смещению пиков в сторону больших углов дифракции (рисунок 3.17 б), что говорит об уменьшении межплоскостных расстояний и, следовательно, об уменьшении параметра решётки. Согласно закону Вегарда, постоянная решётки карбонитридов переходных металлов уменьшается при переходе от карбида к нитриду [78], [79], поэтому в случае зоны 2 наблюдаемая дифракционная картина является следствием внедрения атомов азота в решётку  $\text{HfC}_{0,5}$  и образования фазы нестехиометрического  $\text{Hf}(\text{C},\text{N})$  с постоянной решётки 0,4601 нм. Для определения точного состава  $\text{Hf}(\text{C},\text{N})$  в зоне 2 был проведён химический анализ, согласно которому карбонитрид гафния содержит 3,5 вес. % С, 2,6 вес. % N и 0,57 вес. % O, что соответствует  $\text{HfC}_{0,5}\text{N}_{0,35}$ , т.е. конверсия при давлении азота 0,8 МПа составляет порядка 70 %. Стоит отметить, что в зоне 2, помимо основной фазы  $\text{Hf}(\text{C},\text{N})$ , присутствует незначительное количество  $\text{HfO}_2$ .

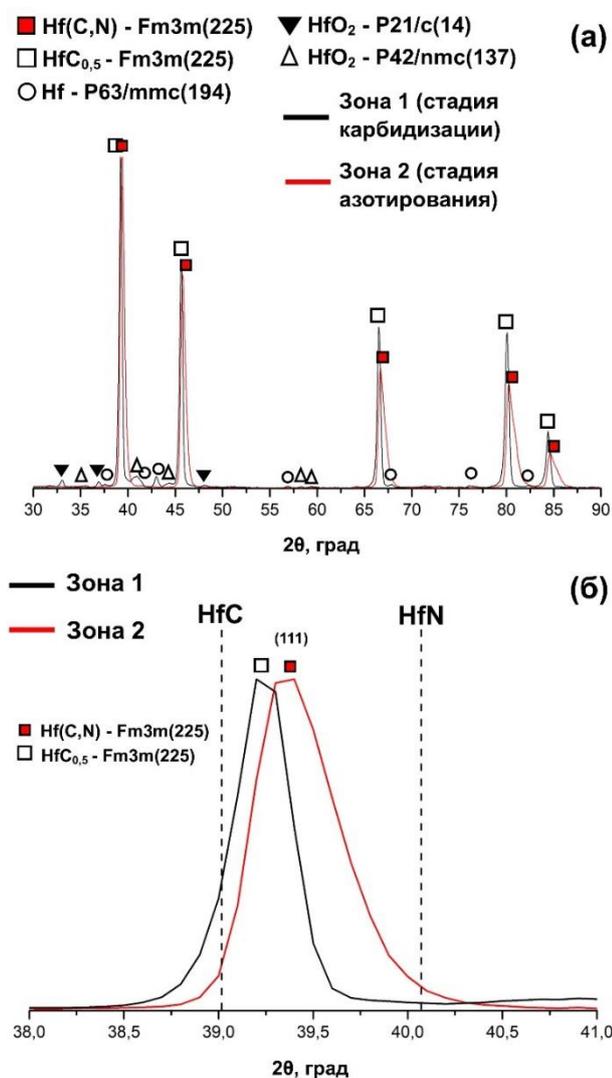


Рисунок 3.17 – Дифрактограммы характерных зон системы гафний-углерод-азот, сформировавшихся на стадиях карбидизации и азотирования (Со-К $\alpha$ )

Полученные данные подтверждают механизм фазообразования, предложенный в Главе 3 Разделе 3.1. С учётом микроструктур и фазового состава зоны 1 и зоны 2, можно заключить, что на первой стадии в волне горения образуется нестехиометрический карбид,  $\text{HfC}_{0,5}$ , при этом некоторое количество  $\text{Hf}$  остаётся непрореагировавшим (рисунок 3.18). На второй стадии в зоне догорания непрореагировавший гафний плавится, при этом свободный углерод и азот диффундируют в жидкую фазу, параллельно с этим азотируется нестехиометрический карбид  $\text{HfC}_{0,5}$ . Рост кристаллов в жидкой фазе приводит к формированию округлых зёрен. Процесс горения сопровождается обильным газовыделением, в результате которого образуются поры и каверны. Перечисленные процессы приводят к формированию однофазного твёрдого раствора  $\text{HfC}_{0,5}\text{N}_{0,35}$  с «губчатой» структурой во всём объёме образца.

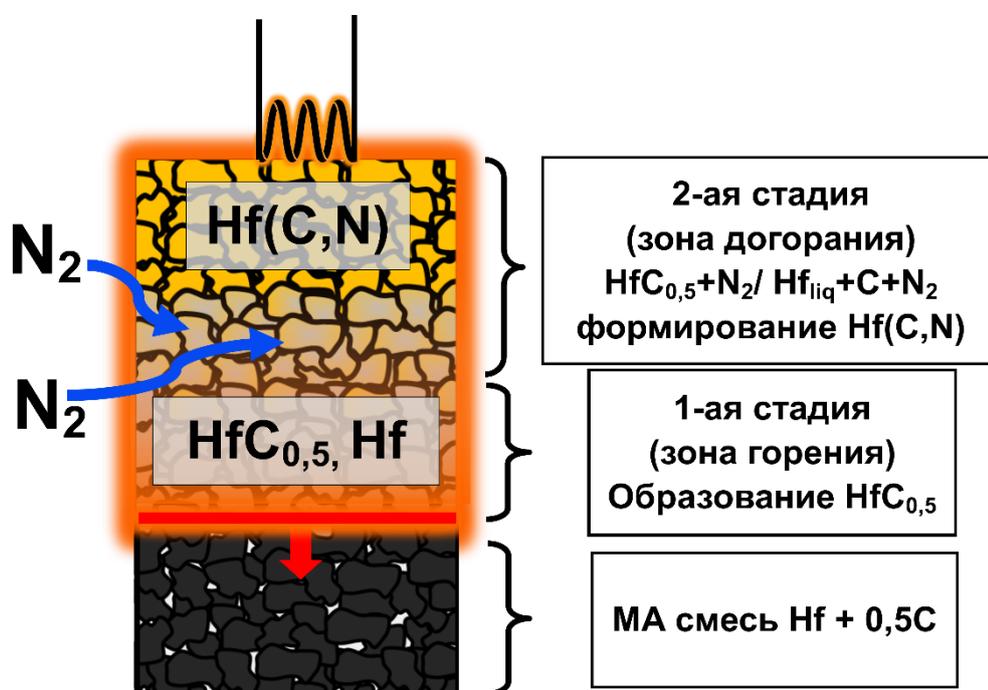


Рисунок 3.18 – Механизм формирования карбонитрида гафния в процессе горения реакционной смеси  $\text{Hf} + 0,5\text{C}$  в среде азота

### 3.3 Исследование влияния состава и давления азота на фазообразование в процессе горения

Согласно целому ряду работ [171]-[176], в том числе Сеплярского Б.С. [182], посвящённых изучению закономерностей горения  $\text{Me} + x\text{C}$  ( $\text{Me}$  – переходный металл,  $\text{C}$  – углерод) в среде азота, формирование карбонитрида происходит в два этапа: вначале в волне горения образуется карбид и некоторое количество непрореагировавшего переходного металла, затем на этапе объёмного догорания сформировавшийся карбид и металл азотируются с образованием однофазного продукта –  $\text{MeC}_x\text{N}_y$ , при этом на степень азотирования конечного продукта

существенное влияние оказывают давление азота, так как движущей силой процесса является разница между давлениями во фронте горения и в среде, и состав смеси  $Me + xC$ , а именно количество вакансий в неметаллической подрешётке, доступных для внедрения атомов азота.

Действительно, как видно из рисунка 3.19, при более низких давлениях пики основной фазы  $Hf(C,N)$  смещаются в сторону меньших углов дифракции (рисунок 3.19, таблица 3.1), параметр решётки увеличивается с 0,4601 до 0,4608 нм, что свидетельствует о формировании карбонитрида гафния  $HfC_{0,5}N_{0,2}$  с более низким содержанием азота порядка 1,4 вес. % в сравнении с образцом, синтезированным при 0,8 МПа (2,7 вес. % N). Помимо фазы  $Hf(C,N)$ , рентгенофазовый анализ показал наличие фаз  $HfN$  и  $HfN_{0,4}$ , относящихся к структурным типам  $Fm\bar{3}m$  (225) и  $R\bar{6}3/mmc$  (194). Можно предположить, что СВС при относительно низких давлениях  $N_2$  приводит к недостатку азота в центральной части образца [175], [237], [238], в связи с этим на стадии азотирования из-за дефицита  $N_2$  свободный гафний, образовавшийся после стадии карбидизации, вступает в более выгодную с точки зрения термодинамики реакцию (рисунок 3.20), образуя  $HfN$  и  $HfN_{0,4}$ , оставшийся азот расходуется на азотирование  $HfC_{0,5}$ , в результате чего формируется  $Hf(C,N)$  с более низкой степенью азотирования  $\sim 40\%$  по сравнению с карбонитридом гафния ( $\sim 70\%$ ), полученным при 0,8 МПа.

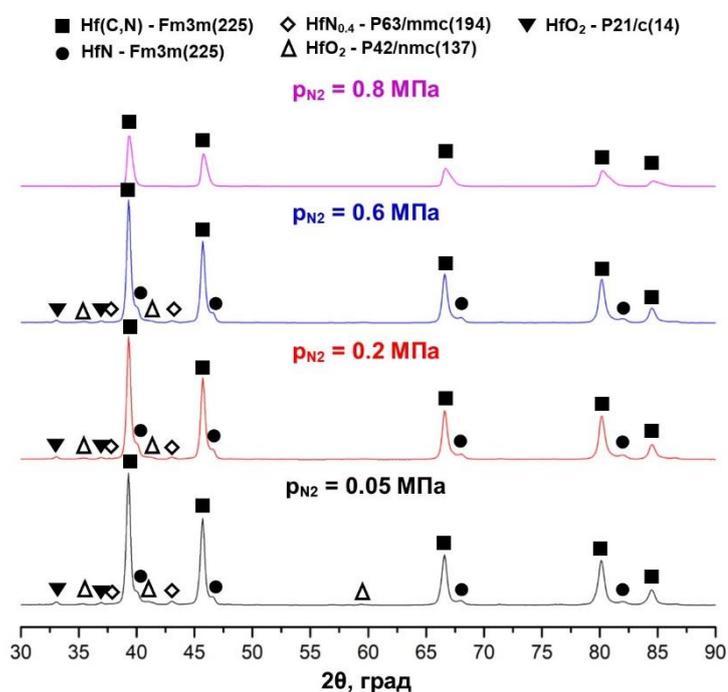


Рисунок 3.19 – Дифрактограммы после СВС МА смеси  $Hf + 0,5C$  при различном давлении азота

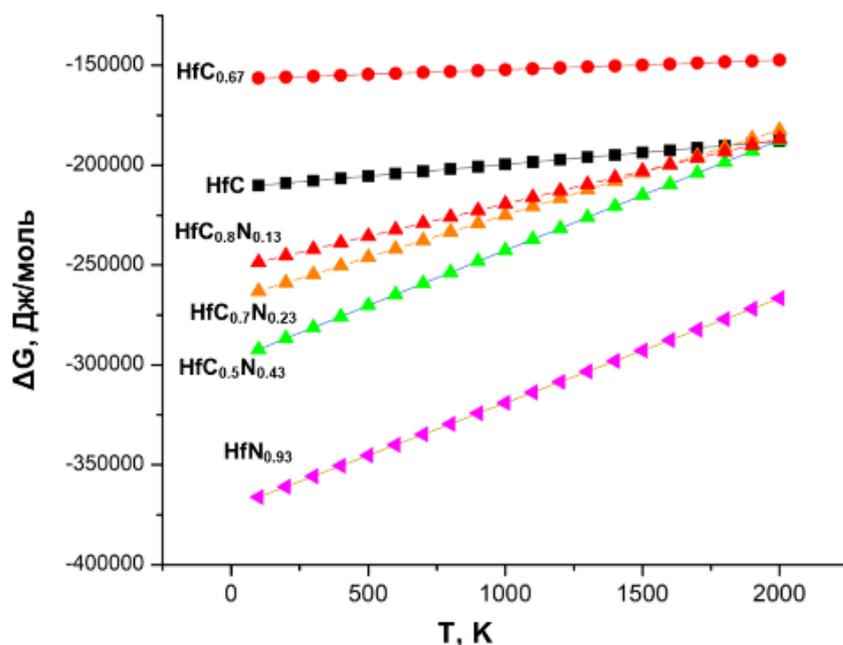


Рисунок 3.20 – Зависимость энергии Гиббса образования карбидов, нитридов и карбонитридов гафния

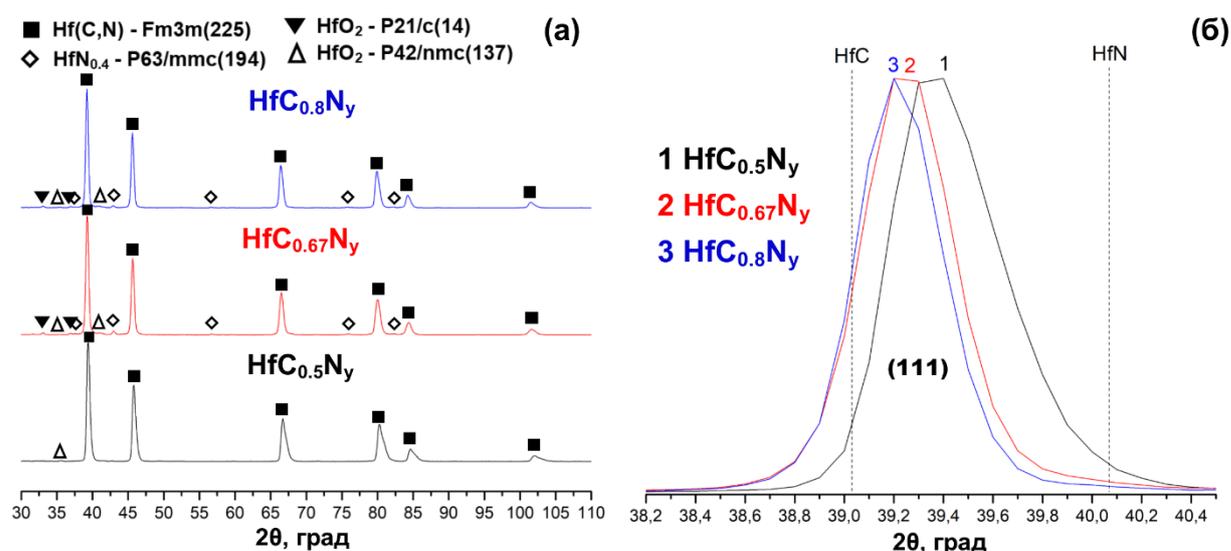
Таблица 3.1 – Межплоскостные расстояния для стандартных HfC и HfN, а также синтезированных HfC<sub>0,5</sub> и Hf(C,N)

Материал	Давление азота, МПа	NaCl Fm3m (225)						Параметр решётки, нм
		(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(400)	
HfC (PDF #65-7113)	-	2,6737	2,3155	1,6373	1,3963	1,3369	1,1578	0,4638
HfN (PDF #65-4298)	-	2,6073	2,2580	1,5967	1,3616	1,3037	1,1290	0,4525
HfC <sub>0,5</sub>	-	2,6665	2,3083	1,6315	1,3902	1,3317	1,1534	0,4615
Hf(C,N)	0,05	2,6599	2,3035	1,6295	1,3901	1,3307	1,1528	0,4608
Hf(C,N)	0,2	2,66	2,3039	1,6298	1,3888	1,3305	1,1523	0,4608
Hf(C,N)	0,6	2,6596	2,3037	1,6295	1,3888	1,3305	1,1518	0,4608
Hf(C,N)	0,8	2,6538	2,2993	1,6272	1,3874	1,3291	1,1509	0,4601

На фазообразование в процессе СВС также оказывает влияние количество углерода в исходной смеси. На рисунке 3.21 приведены дифрактограммы продуктов горения смесей Hf + xC с различным содержанием углерода (x = 0,5, 0,67 и 0,8) в среде азота (0,8 МПа). Дифракционные

максимумы полученных карбонитридов смещены относительно друг друга (рисунок 3.21 б). Пики фазы  $\text{Hf}(\text{C},\text{N})$  образца  $\text{HfC}_{0,5}\text{N}_y$  расположены практически посередине между  $\text{HfC}$  и  $\text{HfN}$ , параметр решётки составляет 0,4601 нм, при этом пики фаз с большим содержанием углерода смещены в сторону меньших углов дифракции, что является результатом закономерного увеличения постоянной решётки фазы  $\text{Hf}(\text{C},\text{N})$  до 0,4615 и 0,462 нм для  $\text{HfC}_{0,67}\text{N}_y$  и  $\text{HfC}_{0,8}\text{N}_y$  соответственно (таблица 3.2). В образцах с более высоким содержанием углерода ( $x = 0,67$  и  $0,8$ ) наблюдается фаза нестехиометрического нитрида гафния  $\text{HfN}_{0,4}$ . Известно, что нестехиометрические нитриды и карбиды переходных металлов характеризуются наличием структурных вакансий в неметаллической подрешётке, т.е. чем ниже стехиометрия, тем больше свободных узлов в кристаллической решётке. Следовательно, на стадии азотирования атомам азота гораздо легче внедриться в кристаллическую решётку, содержащую достаточно большое количество структурных вакансий, в данном случае речь идёт о  $\text{HfC}_{0,5}$ . Как было сказано ранее, для формирования однофазного продукта в процессе горения смеси  $\text{Hf} + 0,5\text{C}$  необходимо 0,8 МПа азота, при этом степень азотирования составляет порядка 70 %. С повышением количества углерода в смеси  $\text{Hf} + x\text{C}$  количество структурных вакансий заметно снижается, поэтому на стадии азотирования некоторое количество азота внедряется в решётку нестехиометрических карбидов  $\text{HfC}_{0,67}$  и  $\text{HfC}_{0,8}$ , оставшийся азот внедряется в решётку непрореагировавшего на стадии карбидизации гафния, образуя  $\text{HfN}_{0,4}$  структурного типа  $\text{P63}/\text{mmc}$  (194).

Основываясь на вышесказанном, можно сделать вывод, что в результате горения смеси  $\text{Hf} + 0,5\text{C}$  при давлении азота 0,8 МПа образуется однофазный продукт  $\text{HfC}_{0,5}\text{N}_{0,35}$  со степенью азотирования  $\sim 70\%$  [266].

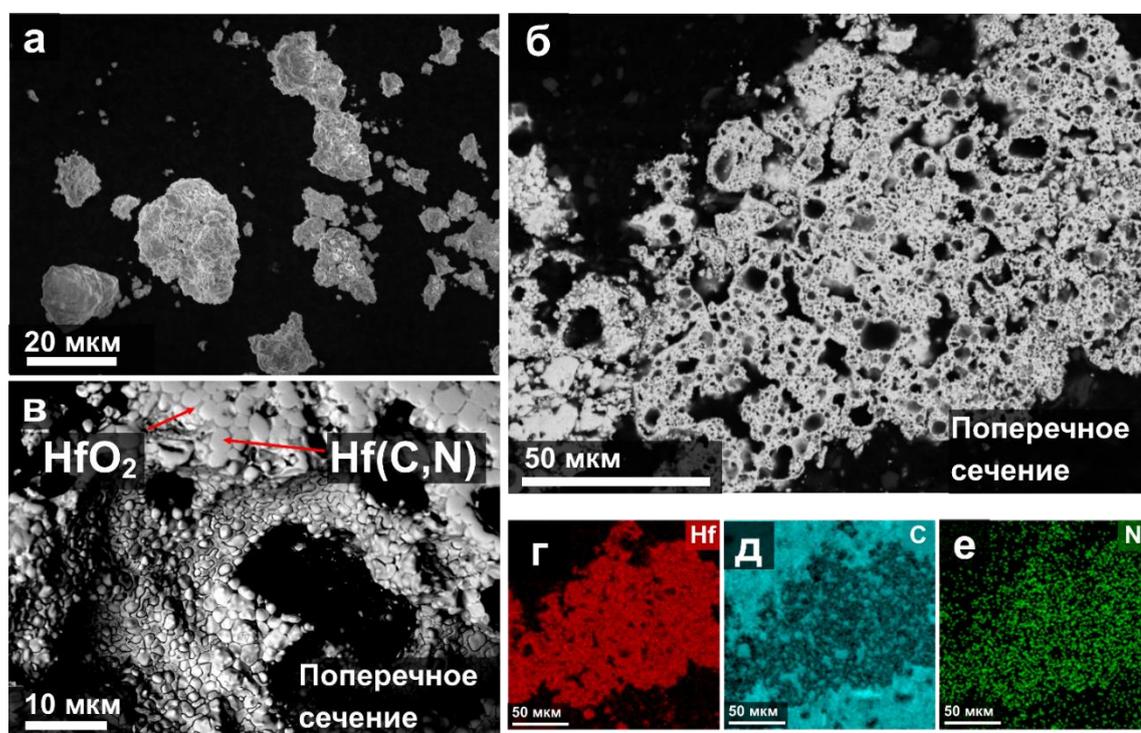


а – общая дифракционная картина; б – дифракционные максимумы плоскости (111)  
 Рисунок 3.21 – Дифрактограммы смесей  $\text{Hf} + x\text{C}$  с различным содержанием углерода ( $x = 0,5, 0,67$  и  $0,8$ ) после горения в среде азота

Таблица 3.2 – Межплоскостные расстояния для синтезированных Hf(C,N) с различным содержанием углерода

Материал	NaCl Fm3m (225)						Параметр решётки, нм
	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(400)	
HfC <sub>0,5</sub> N <sub>y</sub>	2,6538	2,2993	1,6272	1,3874	1,3291	1,1509	0,4601
HfC <sub>0,5</sub>	2,6665	2,3083	1,6315	1,3902	1,3317	1,1534	0,4615
HfC <sub>0,67</sub> N <sub>y</sub>	2,6637	2,3086	1,6315	1,3915	1,3321	1,1544	0,4615
HfC <sub>0,67</sub>	2,6733	2,3132	1,6380	1,3959	1,3355	1,1573	0,4629
HfC <sub>0,8</sub> N <sub>y</sub>	2,6669	2,3086	1,6337	1,3932	1,3339	1,1550	0,462
HfC <sub>0,8</sub>	2,6736	2,3128	1,6379	1,3961	1,3372	1,1584	0,4631

На рисунке 3.22 представлена микроструктура Hf(C,N) после СВС Hf + 0,5C в среде азота (0,8 МПа). Видно, что морфология частиц синтезированного порошка (рисунок 3.22 а) повторяет морфологию композиционных частиц после МА (рисунок 3.1 а). Анализ поперечного сечения свидетельствует о том, что Hf(C,N) имеет «губчатую» структуру с порами и кавернами (рисунок 3.22 б), при более детальном рассмотрении структуры карбонитрида гафния обнаруживаются мелкие оплавленные зёрна размером от 1 до 3 мкм (рисунок 3.22 в) [266].



а – морфология частиц; б – поперечное сечение частицы Hf(C,N) при x750; в – поперечное сечение частицы Hf(C,N) при x2000; г – распределение гафния; д – распределение углерода; е – распределение азота

Рисунок 3.22 – Растровые изображения частиц Hf(C,N) после СВС в среде азота (0,8 МПа)

Микрорентгеноспектральный анализ демонстрирует гомогенное распределение Hf, C и N (рисунок 3.22 г, д, е), при этом между зёрнами Hf(C,N) (светлые области) наблюдаются включения HfO<sub>2</sub> (серые области). Согласно МРСА, соотношение C к N составляет 1,42. В силу того, что соотношение Hf к C в исходной реакционной смеси составляло 1:0,5, и в СВС продукте не был обнаружен свободный углерод, то можно представить химическую формулу карбонитрида гафния следующим образом – HfC<sub>0,5</sub>N<sub>0,35</sub> [266], что, в свою очередь, согласуется с результатами химического анализа.

### 3.4 Температура плавления

Как было сказано ранее, тройные соединения, образованные карбидами и нитридами переходных металлов IV и V групп, должны обладать не только более высокими механическими свойствами, но и более высокими температурами плавления по сравнению с бинарными соединениями. В связи с этим важным направлением исследования являлось изучение такого важного физического свойства нестехиометрического карбонитрида гафния HfC<sub>0,5</sub>N<sub>0,35</sub>, как температура плавления.

Сравнение температур плавления коммерческого HfC и нестехиометрического HfC<sub>0,5</sub>N<sub>0,35</sub>, полученного посредством механоактивированного СВС, проводили с использованием метода, описанного в Главе 2 пункт 2.11. На рисунке 3.23 представлено макроизображение графитовой пластины с шестью образцами (три образца HfC в верхнем ряду и три образца HfC<sub>0,5</sub>N<sub>0,35</sub> в нижнем ряду) после испытания. Самая высокая температура наблюдалась в центре графитовой пластины (образцы 1 и 1\*), где она имеет наименьшее поперечное сечение (20,1 мм<sup>2</sup>) и, следовательно, самую высокую плотность электрического тока. Снижение температуры наблюдалось по направлению к зажатым краям пластины, и, основываясь на площади поперечного сечения (22,35 и 23,85 мм<sup>2</sup> на линиях 2 – 2\* и 3 – 3\* соответственно), можно сделать вывод, что температура для образцов 2 и 2\* должна быть выше, чем для образцов 3 и 3\*. Таким образом, в ходе проведения эксперимента было установлено температурное соотношение  $T_1 > T_2 > T_3$ .

Как видно из рисунка 3.23, при температуре  $T_3$  образцы 3 и 3\* не расплавились и сохранили свою первоначальную форму. Различие в поведении образцов обнаруживается при более высокой температуре  $T_2$ , при которой HfC (образец 2) частично расплавился и изменил форму, а Hf(C,N) (образец 2\*) остался неизменным. В точке с максимальной температурой  $T_1$  HfC (образец 1) полностью расплавился, заполнив цилиндрическое отверстие, и даже растёкся по графитовой пластине, при этом Hf(C,N) (образец 1\*) лишь уменьшился в размерах в следствие спекания.

На рисунке 3.24 представлены микроструктуры HfC (образец 1) и Hf(C,N) (образец 1\*) после испытания. Вследствие затвердевания расплава HfC образуется дендритная структура (рисунок 3.24 а), что свидетельствует о структурном превращении в ходе термической обработки, при этом структура объёмного Hf(C,N) не изменилась (рисунок 3.24 б). Стоит отметить, что во всех экспериментах наблюдалось аналогичное поведение образцов, поэтому, основываясь на статистическом анализе экспериментальных данных по одновременному нагреву карбида и карбонитрида гафния, можно сделать вывод, что температура плавления синтезированного  $\text{HfC}_{0,5}\text{N}_{0,35}$  [266] выше, чем у исходного «рекордсмена» – карбида гафния.

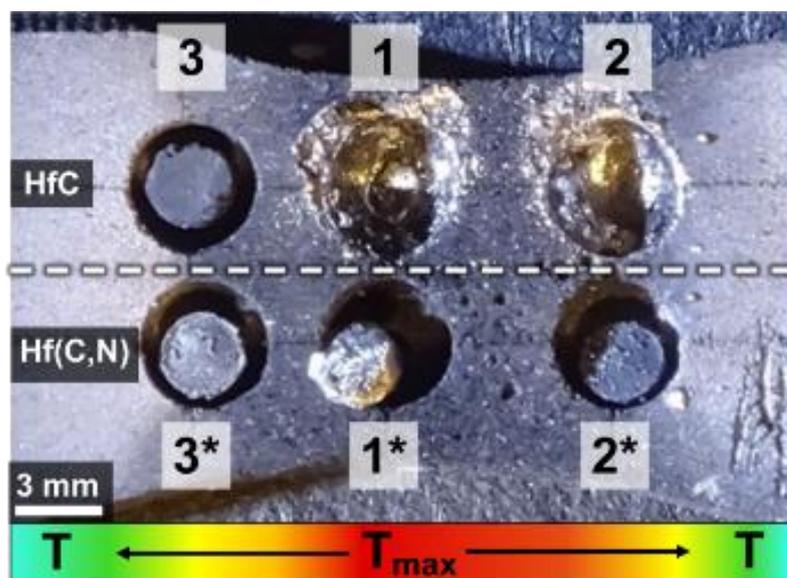
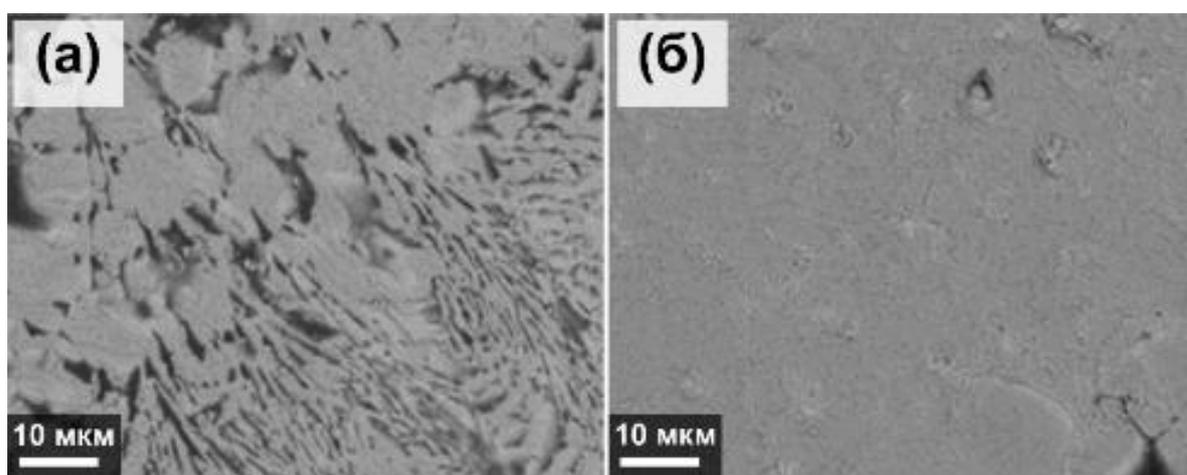


Рисунок 3.23 – Результаты испытаний по оценке температуры плавления Hf(C,N) в сравнении с коммерческим HfC [266]



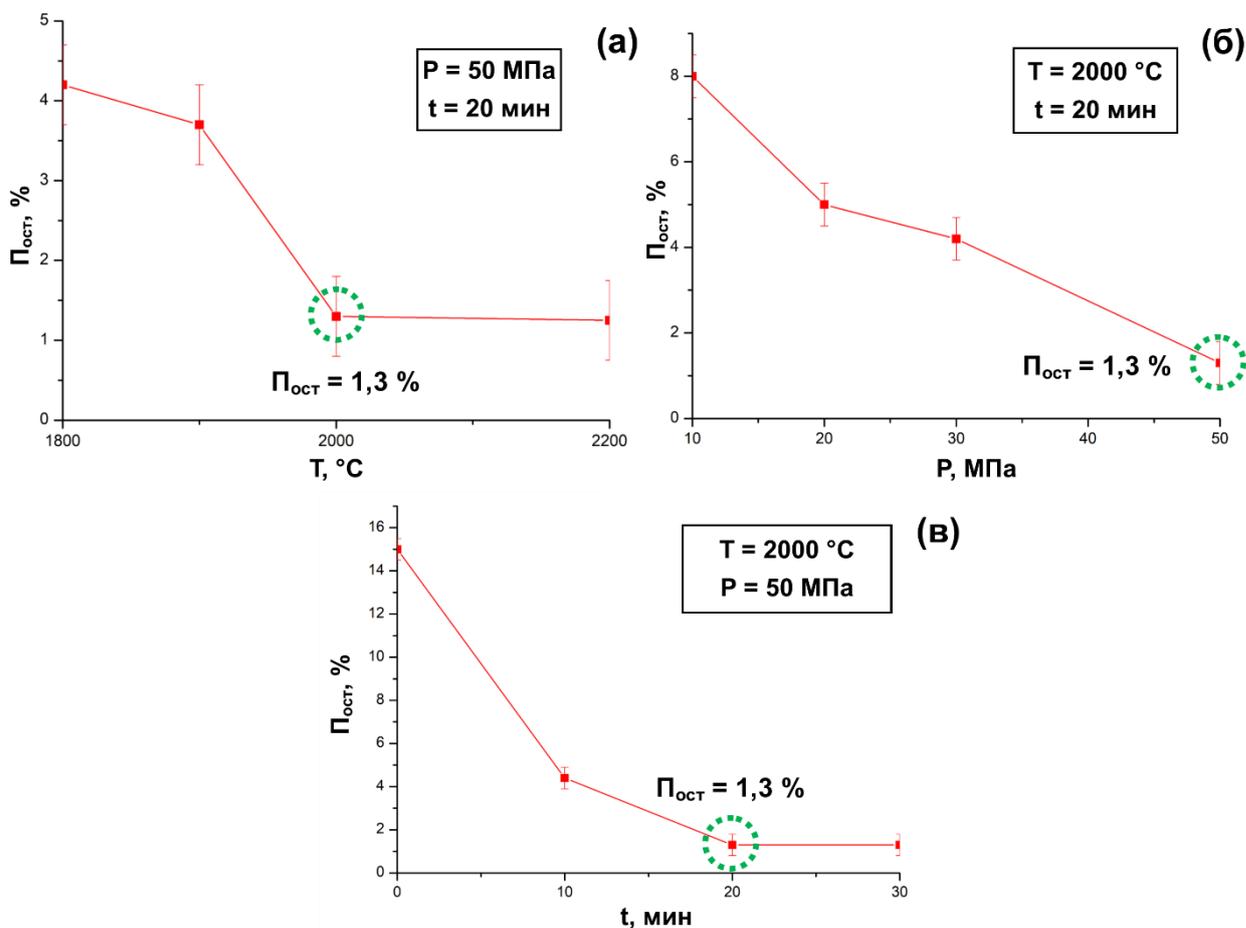
а – HfC; б – Hf(C,N)

Рисунок 3.24 – Микроструктуры HfC и Hf(C,N) после испытаний, направленных на оценку температуры плавления [266]

### 3.5 Консолидация Hf(C,N)

На рисунке 3.25 представлены зависимости остаточной пористости спечённых образцов нестехиометрического Hf(C,N) от параметров консолидации: температуры спекания (рисунок 3.25 а), давления прессования (рисунок 3.25 б) и времени выдержки (рисунок 3.25 в).

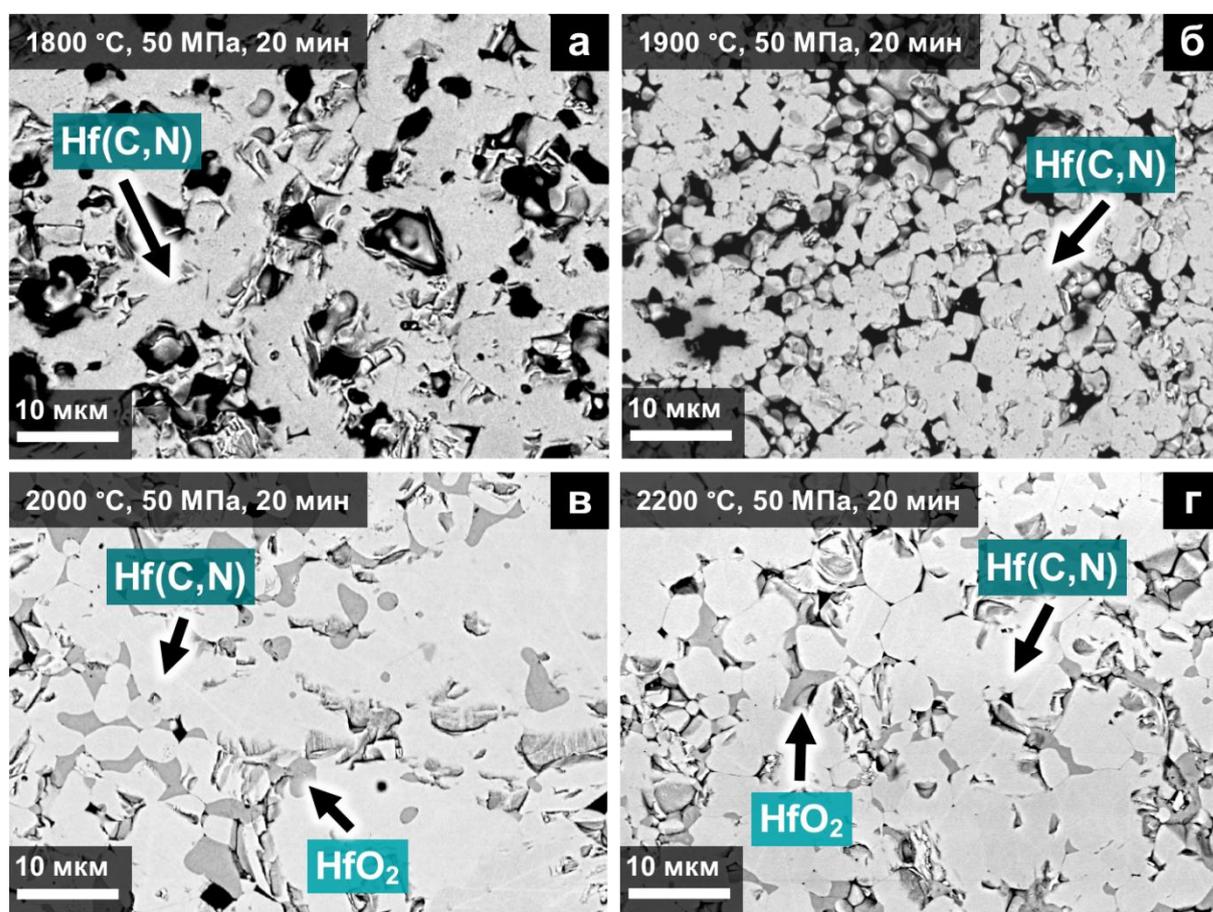
Как видно из рисунка 3.25 а, функция, характеризующая зависимость  $P_{ост}$  от температуры спекания, является монотонно убывающей. Минимальное значение остаточной пористости  $P_{ост} = 1,3 \%$  наблюдается при  $T = 2000 \text{ }^\circ\text{C}$ , дальнейшее повышение температуры до  $2200 \text{ }^\circ\text{C}$  не приводит к существенному увеличению плотности спечённого Hf(C,N), что подтверждается результатами РЭМ, представленными на рисунке 3.26. Микроструктуры образцов карбонитрида гафния, спечённых при  $2000$  и  $2200 \text{ }^\circ\text{C}$  (рисунок 3.26 в, г), аналогичны, зёрна фазы Hf(C,N) (светлые области) имеют размер порядка  $5 \text{ мкм}$ . При этом спекание при более низких температурах  $1800$  и  $1900 \text{ }^\circ\text{C}$  трудно назвать эффективным (рисунок 3.26 а, б), в микроструктурах таких образцов наблюдается существенное количество крупных пор размером от  $2$  до  $3 \text{ мкм}$ , которые, в свою очередь, оказывают негативное влияние на свойства консолидированных материалов.



а – от температуры; б – от давления; в – от времени выдержки  
Рисунок 3.25 – Зависимость остаточной пористости ( $P_{ост}$ ) Hf(C,N) от параметров консолидации

Плохая спекаемость порошка карбонитрида гафния при 1800 и 1900 °С может быть объяснена низким коэффициентом самодиффузии, поэтому для активации процесса массопереноса, связанного с объёмной диффузией, необходимы более высокие температуры. Во всех образцах наблюдаются включения фазы  $\text{HfO}_2$  (серые области), количество которой, согласно данным химического анализа, не превышает 9 вес. %. Наличие  $\text{HfO}_2$  в спечённом материале может быть связано как с содержанием кислорода в исходном порошке гафния, так и с окислением карбонитрида гафния в процессе консолидации [40].

Исследование зависимости  $P_{\text{ост}}$  от давления прессования проводили при неизменных температуре спекания (2000 °С) и времени выдержки (20 мин). В интервале от 20 до 30 МПа пористость практически не меняется, повышение давления прессования до 50 МПа приводит к наибольшему уплотнению  $\text{Hf}(\text{C},\text{N})$  (рисунок 3.25 б). Как видно из рисунка 3.25 в, при увеличении времени изотермической выдержки с 0 до 20 мин при фиксированных значения температуры спекания (2000 °С) и давлении прессования (50 МПа) наблюдается заметное снижение пористости образца с 15 до 1,3 %. Подобное поведение в твердофазном спекании является классическим и свидетельствует о более полном протекании процессов уплотнения порошкового тела вследствие увеличения времени выдержки.



а – 1800 °С; б – 1900 °С; в – 2000 °С; г – 2200 °С

Рисунок 3.26 – Микроструктуры  $\text{Hf}(\text{C},\text{N})$ , консолидированного при различных температурах

Подводя итог вышесказанному, минимальное значение остаточной пористости наблюдается у образца Hf(C,N), консолидированного при температуре 2000 °С, времени выдержки 20 мин и давлении прессования 50 МПа, поэтому данный режим с точки зрения получения практически беспористых материалов на основе карбонитрида гафния является оптимальным, последующие исследования (РФА, измерение твердости, окислительная стойкость и т.д.) проводились на образцах, полученных в оптимальном режиме спекания.

На рисунке 3.27 представлены дифрактограммы образцов после СВС и ИПС. Кристаллическая структура спечённого Hf(C,N) идентична структуре синтезированного порошка и соответствует структурному типу NaCl Fm3m (225) [266]. Стоит отметить, что дифракционные пики после спекания стали более симметричными, что может свидетельствовать о гомогенизации химического состава по всему объёму образца в процессе ИПС. Параметр решётки для консолидированного карбонитрида гафния составляет 0,4602 нм, что немного меньше, чем для Hf(C,N) после СВС. Кроме того, на дифрактограмме присутствуют пики, соответствующие фазе HfO<sub>2</sub>, что согласуется с результатами РЭМ.

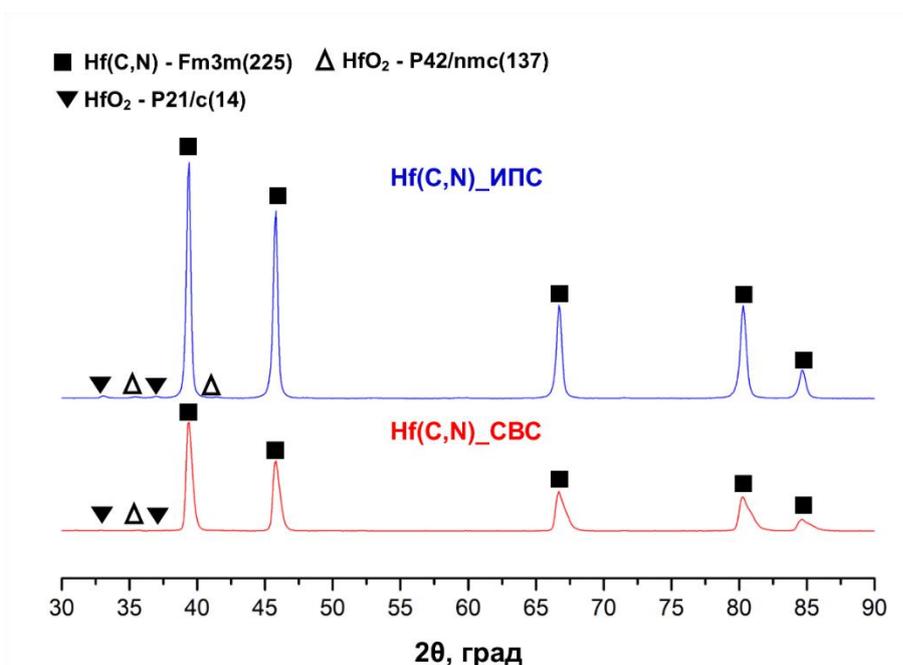


Рисунок 3.27 – Дифрактограммы Hf(C,N) после СВС и ИПС (Co-K $\alpha$ )

### 3.6 Консолидация Hf(C,N)-SiC

Как и в случае с Hf(C,N), критерием подбора оптимального режима спекания являлось минимальное значение остаточной пористости  $P_{ост}$ , для определения которого образцы Hf(C,N) с 10 и 20 вес. % SiC (HfCN10SiC и HfCN20SiC соответственно) консолидировали при различных температурах: 1600, 1700, 1800 и 1900 °С, при этом время выдержки ( $t = 20$  мин) и давление

( $P = 50$  МПа) были неизменными. На рисунке 3.28 приведены экспериментальные зависимости остаточной пористости консолидированных образцов от температуры спекания. В обоих случаях ярко выраженное изменение  $P_{ост}$  наблюдается в интервале температур от 1600 до 1800 °С. В таблице 3.3 приведены значения плотности и механические свойства образцов HfCN10SiC и HfCN20SiC, консолидированных при различных температурах. Образцы, спечённые при 1600 и 1700 °С, характеризуются более низкими плотностью и твердостью в сравнении с образцами, консолидированными при 1800 °С.

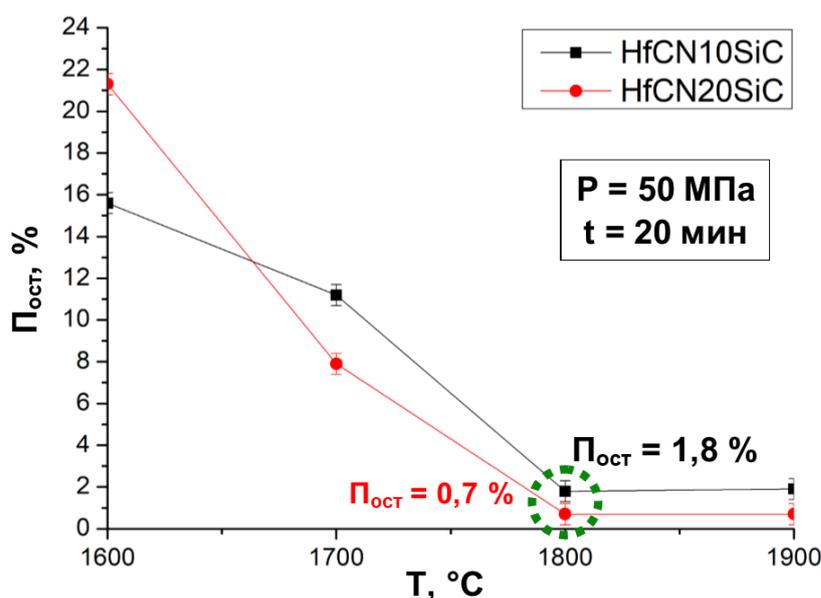


Рисунок 3.28 – Зависимость остаточной пористости от температуры консолидации для образцов HfCN10SiC и HfCN20SiC

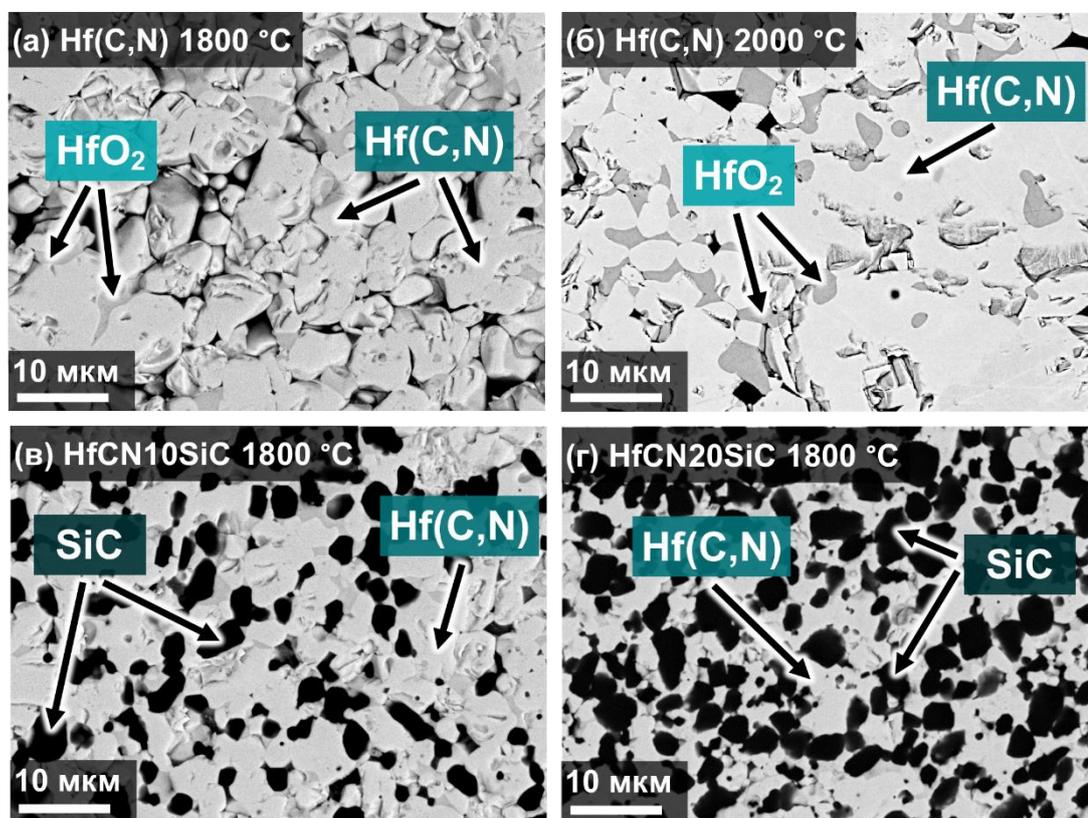
Дальнейшее повышение температуры не приводит к существенному увеличению значений твердости и плотности, поэтому консолидация карбонитрида гафния с добавкой карбида кремния при температуре 1800 °С является оптимальной с точки зрения механических свойств получаемых материалов и минимизации энергозатрат в ходе ИПС. Последующие исследования проводились на образцах HfCN10SiC и HfCN20SiC, спечённых при 1800 °С, времени выдержки 20 мин и давлении прессования 50 МПа.

Известно, что введение карбида кремния в количестве от 10 до 20 об. % способствует более быстрому уплотнению ТК и снижению температуры консолидации [239]. На рисунке 3.29 для наглядного демонстрирования влияния SiC на спекаемость Hf(C,N) приведены микрофотографии образцов Hf(C,N), HfCN10SiC и HfCN20SiC, консолидированных при 1800 °С (рисунок 3.29 а, в, г). Чистая карбонитридная керамика (рисунок 3.29 а) выглядит недостаточно спечённой, между зёрнами наблюдаются достаточно крупные поры размером от 2 до 3 мкм, наличие которых существенно снижает механические свойства Hf(C,N) ( $H = 11,4$  ГПа), при этом

результатом спекания Hf(C,N) в оптимальном режиме ( $T = 2000 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 50 \text{ МПа}$ ,  $t = 20 \text{ мин}$ ), выбор которого подробно описан в Главе 3 пункт 3.5, является практически беспористый ТКМ с относительной плотностью 98,7 % (рисунок 3.29 б) [266].

Таблица 3.3 – Плотность, твёрдость и трещиностойкость консолидированных образцов HfCN10SiC и HfCN20SiC

Material	Температура, $^\circ\text{C}$	Относительная плотность, %	H, ГПа	$K_{1C}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>
HfCN10SiC	1600	84,4	$15,4 \pm 0,3$	-
HfCN10SiC	1700	88,8	$18,3 \pm 0,7$	$4,8 \pm 0,1$
HfCN10SiC	1800	98,2	$18,4 \pm 0,4$	$5,1 \pm 0,2$
HfCN10SiC	1900	98,1	$18,6 \pm 0,2$	$5,2 \pm 0,1$
HfCN20SiC	1600	78,7	$10,8 \pm 0,2$	-
HfCN20SiC	1700	92,1	$19,3 \pm 0,2$	$5,2 \pm 0,5$
HfCN20SiC	1800	99,3	$20,2 \pm 0,2$	$4,8 \pm 0,2$
HfCN20SiC	1900	99,3	$19,7 \pm 0,4$	$4,9 \pm 0,4$



а – Hf(C,N)  $T = 1800 \text{ }^\circ\text{C}$ ; б – Hf(C,N)  $T = 2000 \text{ }^\circ\text{C}$ ; в – HfCN10SiC  $T = 1800 \text{ }^\circ\text{C}$ ; г – HfCN20SiC  $T = 1800 \text{ }^\circ\text{C}$

Рисунок 3.29 – Микроструктуры образцов после консолидации посредством ИПС [267]

Образцы HfCN10SiC и HfCN20SiC после ИПС при 1800 °С характеризуются низкими значениями остаточной пористости: 1,8 и 0,7 % соответственно (рисунок 3.29 в, г). Карбид кремния (тёмные области) распределён достаточно равномерно в матрице карбонитрида гафния (светлые области), при этом размер зёрен фазы SiC сопоставим с размером зёрен Hf(C,N) [267]. Как видно из данных РЭМ, введение SiC действительно способствует снижению температуры консолидации.

На рисунках 3.30 и 3.31 представлены карты распределения элементов для HfCN10SiC и HfCN20SiC соответственно. Hf, C, N и Si в образцах распределены равномерно, кроме того, отсутствуют включения HfO<sub>2</sub>, наличие которых снижает механические свойства и окислительную стойкость материала. Присутствие кислорода в количестве ~ 4 ат. % может быть объяснено пассивацией поверхности образцов ввиду высокого сродства Hf к кислороду.

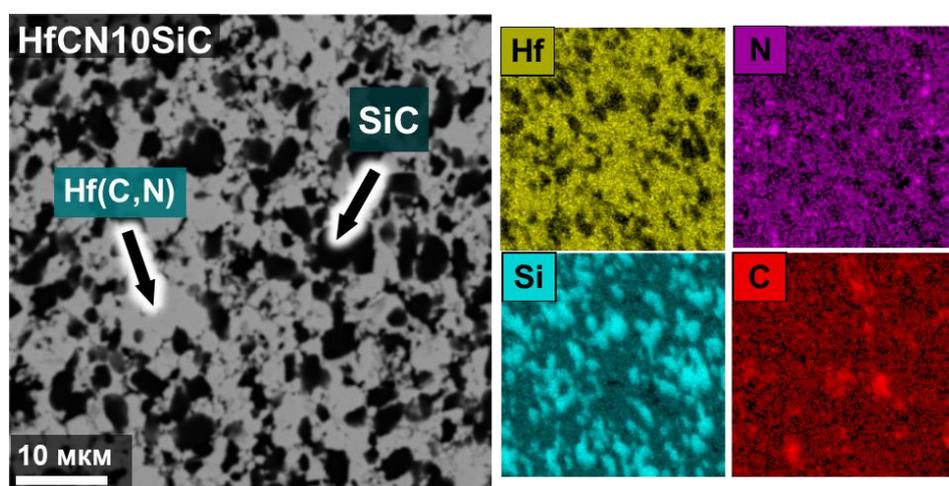


Рисунок 3.30 – Распределение элементов в HfCN10SiC [267]

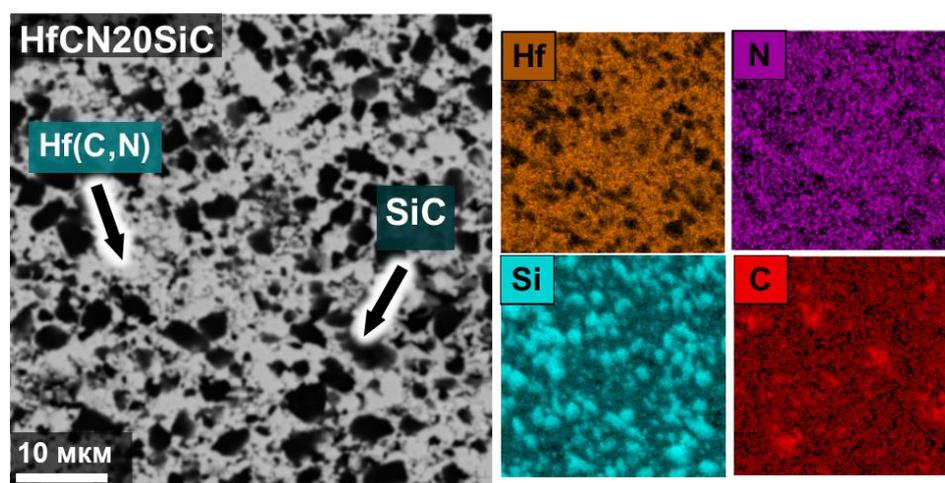


Рисунок 3.31 – Распределение элементов в HfCN20SiC [267]

На рисунке 3.32 представлены дифрактограммы образцов Hf(C,N), HfCN10SiC и HfCN20SiC после ИПС. Исходя из результатов РФА, наиболее интенсивные пики соответствуют

фазе Hf(C,N) структурного типа NaCl Fm3m (225). В таблице 3.4 приведены межплоскостные расстояния для Hf(C,N), HfCN10SiC и HfCN20SiC после спекания. Одинаковые межплоскостные расстояния для фазы Hf(C,N) подтверждают неизменность химического состава карбонитрида гафния после спекания с 10 и 20 вес. % SiC. Кроме основной фазы в образце Hf(C,N), спечённом при 2000 °С, наблюдается оксид гафния HfO<sub>2</sub> двух структурных типов: тетрагональный P42/nmc (137) и моноклинный P21/c (42), в то время как в образцах HfCN10SiC и HfCN20SiC данные фазы полностью отсутствуют. В связи с введением 10 и 20 вес. % SiC в образцах HfCN10SiC и HfCN20SiC присутствуют пики кубического SiC F43-m (216) различной интенсивности, которая пропорциональна количеству SiC в образцах [267].

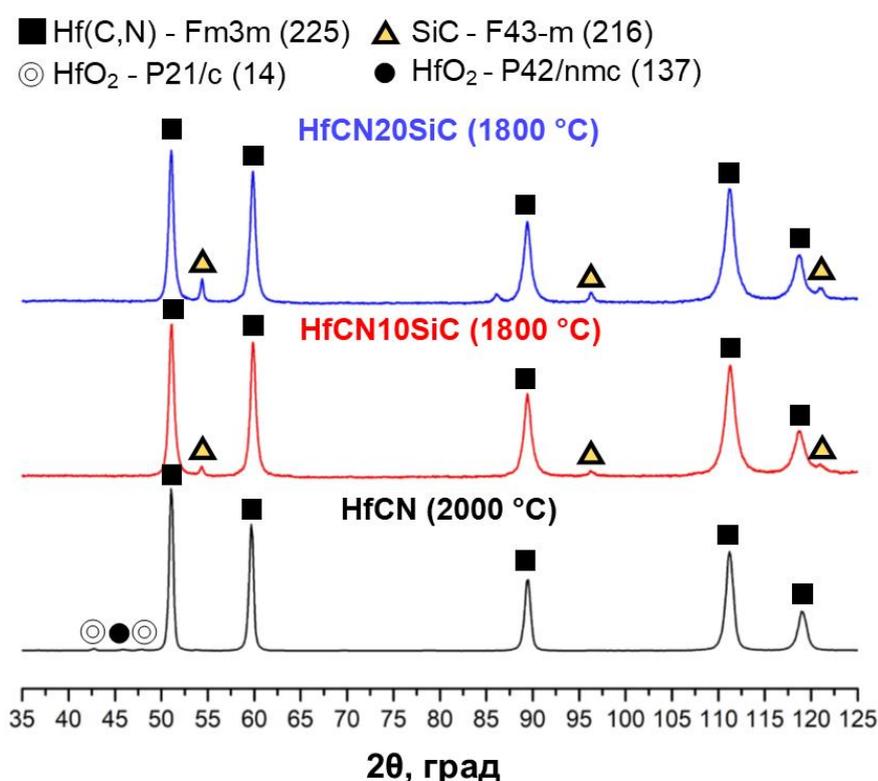


Рисунок 3.32 – Дифрактограммы HfCN, HfCN10SiC и HfCN20SiC после ИПС (Cr-Kα) [267]

Таблица 3.4 – Межплоскостные расстояния для HfC, HfN, чистого Hf(C,N) и Hf(C,N) с SiC

Материал	(NaCl) Fm-3m (225)				
	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
HfC (PDF #65-7113)	2,6737	2,3155	1,6373	1,3963	1,3369
HfN (PDF #65-4298)	2,6073	2,2580	1,5967	1,3616	1,3037
Hf(C,N) ИПС	2,6570	2,2995	1,6270	1,3875	1,3275
HfCN10SiC	2,6516	2,2916	1,6251	1,3849	1,3290
HfCN20SiC	2,6546	2,2958	1,6277	1,3879	1,3314

В таблице 3.5 представлены значения плотностей, измеренные методами гидростатического взвешивания ( $\rho_g$ ) и гелиевой пикнометрии ( $\rho_n$ ), и относительной плотности ( $\rho_{отн}$ ). Как видно, оптимизация режимов ИПС позволила получить керамические материалы с высокой относительной плотностью (> 98 %).

Таблица 3.5 – Плотность керамик на основе Hf(C,N)

Материал	Режим спекания	$\rho_g$ , Г/см <sup>3</sup>	$\rho_n$ , Г/см <sup>3</sup>	$\rho_{отн}$ , %
Hf(C,N)	2000 °С, 50 МПа, 20 мин	12 ± 0,1	12,16 ± 0,04	98,7 ± 0,4
HfCN10SiC	1800 °С, 50 МПа, 20 мин	9,74 ± 0,1	9,92 ± 0,02	98,2 ± 0,5
HfCN20SiC	1800 °С, 50 МПа, 20 мин	8,84 ± 0,08	8,9 ± 0,02	99,3 ± 0,6

В таблице 3.6 приведены некоторые свойства объёмных керамических материалов: Hf(C,N) и композитов Hf(C,N)-SiC. Можно сделать вывод, что полученные керамики [266, 267] обладают сопоставимыми с аналогичными материалами механическими свойствами [192], [195], [240]-[242]. Например, в сравнении с HfC, консолидированным методом ГП при 2200 °С и времени выдержки 10 мин [195], карбонитрид гафния демонстрирует более высокие значения твердости и трещиностойкости 21,3 ГПа и 4,7 МПа·м<sup>1/2</sup> соответственно. Кроме того, Hf(C,N) обладает более высокой теплопроводностью 35,7 Вт/(м·К), в то время как для HfC при аналогичной температуре  $\lambda = 20$  Вт/(м·К). Введение SiC (141 Вт/(м·К)), как и ожидалось, привело к увеличению теплопроводности в 2,5 и 3 раза по сравнению с Hf(C,N).

Таблица 3.6 – Механические свойства керамик на основе Hf(C,N)

Материал	H, ГПа	E, ГПа	K <sub>1С</sub> , МПа·м <sup>1/2</sup>	c <sub>p</sub> , Дж/(кг·К)	a, мм <sup>2</sup> /с	$\lambda$ при 323 К, Вт/(м·К)
Hf(C,N)	21,3 ± 0,55	301 ± 20	4,7 ± 0,3	461	6,124	34,3
HfCN10SiC	19,7 ± 0,70	334 ± 50	5,1 ± 0,2	668	12,305	80
HfCN20SiC	21,9 ± 0,45	342 ± 50	5,3 ± 0,2	697	17,153	106

### 3.7 Выводы по главе

1. Установлено, что карбидообразование играет ведущую роль в волне горения механоактивированной смеси  $\text{Hf} + 0,5\text{C}$  в среде азота. Показано, что скорость горения не зависит от парциального давления азота и составляет 27 см/с.

2. Исследовано влияние давления азота и состава механоактивированной смеси  $\text{Hf} + x\text{C}$ , где  $x = 0,5; 0,67$  и  $0,8$ , на фазовый состав продуктов синтеза. Установлено, что недостаток азота в зоне реакции при давлениях от 0,05 до 0,6 МПа приводит к образованию трёхфазного продукта, состоящего из  $\text{HfC}_{0,5}\text{N}_{0,2}$ ,  $\text{HfN}$  и  $\text{HfN}_{0,4}$ . В процессе фильтрационного горения  $\text{Hf} + 0,5\text{C}$  при давлении азота 0,8 МПа формируется однофазный продукт  $\text{HfC}_{0,5}\text{N}_{0,35}$ . При  $x = 0,67, 0,8$  недостаток вакансий в решётках  $\text{HfC}_{0,67}$  и  $\text{HfC}_{0,8}$  приводит к образованию двухфазного продукта, состоящего из  $\text{Hf}(\text{C},\text{N})$  и  $\text{HfN}_{0,4}$ .

3. Предложен механизм фазообразования карбонитрида гафния в процессе горения МА смеси  $\text{Hf} + 0,5\text{C}$  в среде азота (0,8 МПа), который включает в себя несколько стадий. На первой стадии в зоне горения происходит формирование нестехиометрического карбида, при недореагировании гафния, а на второй стадии в зоне догорания гафний плавится, азот и углерод растворяются в расплаве, параллельно с этим азотируется нестехиометрический карбид, и образуется однофазный карбонитрид  $\text{HfC}_{0,5}\text{N}_{0,35}$ .

4. Из экспериментов по одновременному нагреву  $\text{HfC}$  и нестехиометрического  $\text{HfC}_{0,5}\text{N}_{0,35}$  установлено, что температура плавления  $\text{HfC}_{0,5}\text{N}_{0,35}$  выше 3890 °С, поскольку температура плавления  $\text{HfC}$  была достигнута раньше.

5. ИПС образцов  $\text{Hf}(\text{C},\text{N})$  и  $\text{Hf}(\text{C},\text{N})\text{-SiC}$  в оптимальном режиме позволяет получать керамики с относительной плотностью более 98 %, высокими твердостью ( $H = 19 - 23$  ГПа) и трещиностойкостью от 4,7 до 5,3 МПа·м<sup>1/2</sup>.

6. Введение SiC способствует снижению температуры консолидации с 2000 до 1800 °С, а также увеличению теплопроводности  $\text{Hf}(\text{C},\text{N})$  в 3 раза.

## ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ГОРЕНИЯ, ФАЗО- И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Ta-Hf-C-N. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ (Ta,Hf)CN

### 4.1 Исследование фазо- и структурообразования в процессе горения

На рисунке 4.1 представлены микроструктуры порошковых смесей T25H75 + C, T50H50 + C и T80H20 + C, составы которых приведены в Главе 2 Разделе 2.3, после механического активирования. В случае всех трёх составов обработка порошков Hf и Ta с углеродом в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице привела к формированию композиционных частиц Ta/Hf/C, размер которых варьируется от 1 до 20 мкм (рисунок 4.1 а – в). При детальном рассмотрении поперечных сечений частиц обнаруживаются чрезвычайно тонкие слои, соответствующие тяжелым (Hf и Ta – светлые слои) и легким (C – тёмные слои) элементам. Таким образом, МА порошковых смесей приводит к образованию наноструктурированных композиционных частиц [268], что наглядно продемонстрировано на рисунке 4.2.

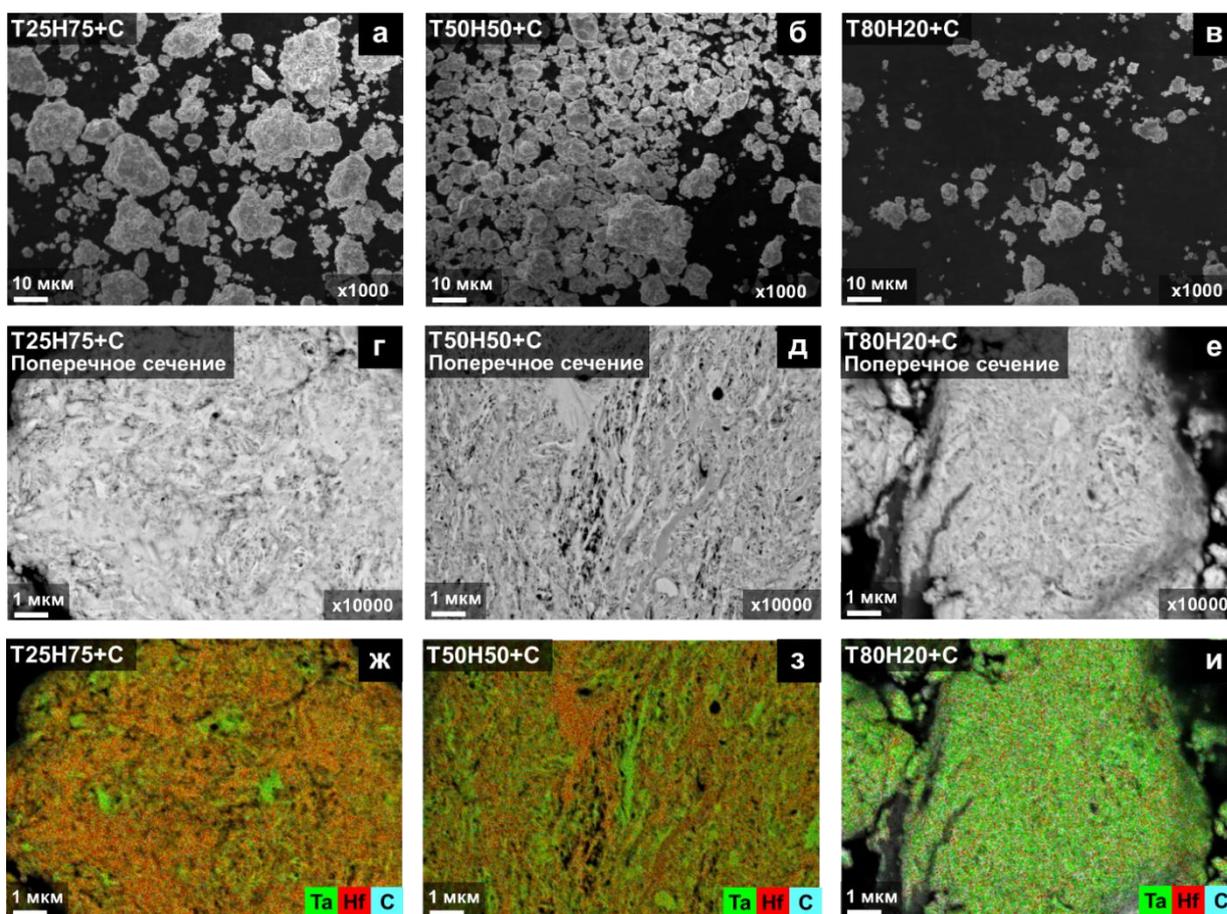
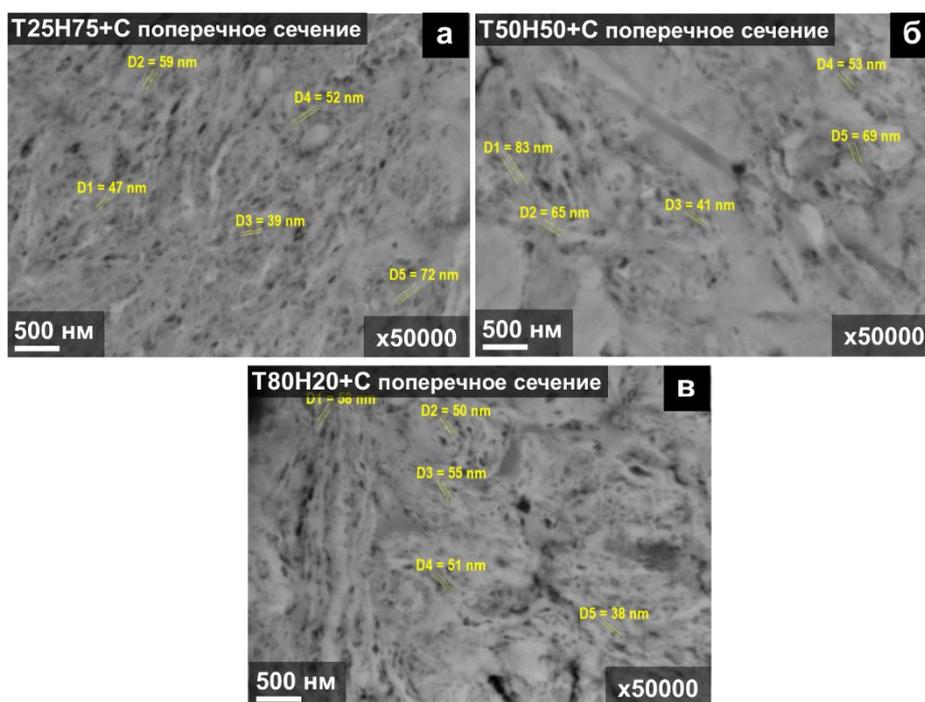


Рисунок 4.1 – Микрофотографии реакционных частиц Ta/Hf/C различного состава после МА (а – е) и карты распределения элементов (ж – и) [268]



а – T25H75 + C; б – T50H50 + C; в – T80H25

Рисунок 4.2 – Поперечное сечение механоактивированных частиц Ta/Hf/C при увеличении x50000 [268]

Механическое активирование способствует повышению реакционной способности и позволяет контролировать продукты горения, в связи с чем является важным этапом перед проведением СВС. В работах [243], [244] было показано, что морфология наноструктурированных частиц, полученных посредством МА, после СВС остаётся практически неизменной, что может быть объяснено уменьшением длины диффузии между реагентами, что, в свою очередь, приводит к существенному ускорению реакции в композиционных частицах, поэтому существенных изменений в размерах частиц не наблюдается.

В случае горения композиционных наноструктурированных частиц Ta/Hf/C в среде азота также отсутствовало изменение их морфологии (рисунок 4.3 а-в). Однако при детальном рассмотрении их поперечных сечений (рисунок 4.3 г-е) было обнаружено различие в структуре трёх составов [268]. Как можно видеть из рисунка 4.3 г, ж, образец с высоким содержанием Hf (T25H75CN) содержит пустоты, наличие которых может быть объяснено плавлением основного компонента. В системе Ta-Hf-C-N гафний имеет самую низкую температуру плавления (2231 °C), но при этом обладает самой высокой адиабатической температурой горения ( $T_{ad} = 3358$  °C). Поэтому можно предположить, что образование (Ta,Hf)CN происходило через жидкую фазу, в результате чего сформировались пористые частицы с размером зёрен порядка 1 мкм. В результате СВС смеси с одинаковым количеством Ta и Hf (T50H50CN) (рисунок 4.3 д, з) образовались частицы с более крупными структурными составляющими (от 2 до 7 мкм), при этом адиабатическая температура горения для этой системы также была высокой ( $T_{ad} = 3073$  °C). В

случае горения системы с высоким содержанием Ta (T80H20CN), адиабатическая температура горения которой составляет 2773 °С, продуктом реакции являются частицы, состоящие из субмикронных зёрен (рисунок 4.3 е, и). Согласно МРСА, порошки после СВС являются однофазными и характеризуются равномерным распределением элементов Ta, Hf, C и N.

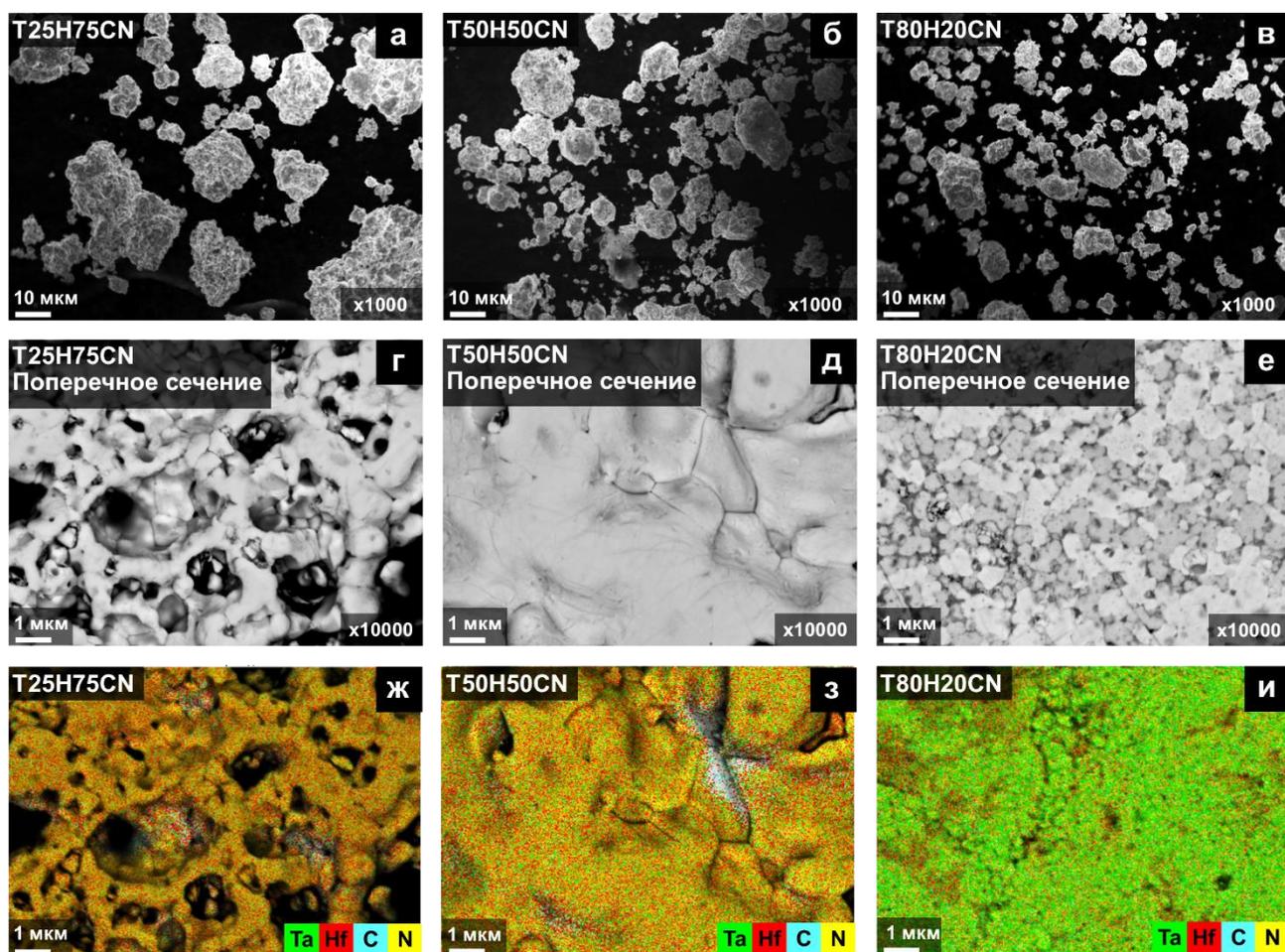


Рисунок 4.3 – Микрофотографии частиц (Ta,Hf)CN (а – е) различного состава после СВС и карты распределения элементов (ж – и) [268]

На рисунке 4.4 представлены дифрактограммы образцов (Ta,Hf)CN различного состава после СВС в среде азота ( $p = 0,8$  МПа). Как видно из рисунка, во всех трёх образцах фаза (Ta,Hf)CN, соответствующая структурному типу Fm $\bar{3}m$  (225) (NaCl), является преобладающей. Однако обнаруживаются следы фазы HfO $_2$ , присутствие которой объясняется наличием кислорода в исходных порошках Hf и Ta. Также после СВС в азоте реакционной смеси T80H20 + C было обнаружено присутствие фазы Ta $_2$ C, что можно объяснить последовательностью реакций в системе Ta-C. В [245] с помощью динамического рентгенофазового анализа процесса горения смеси Ta + C было обнаружено, что Ta $_2$ C образуется в качестве промежуточной фазы перед образованием стехиометрического TaC. По-видимому, высокие скорости охлаждения позволили закалить некоторое количество фазы Ta $_2$ C после СВС.

Более детальное исследование дифрактограмм в диапазоне углов дифракции ( $2\theta$ ) от  $33$  до  $36^\circ$  показывает, что положение пика  $111$  и, следовательно, период кубической решетки изменяются с изменением состава системы (рисунок 4.4 б). Увеличение содержания Ta приводит к смещению основного пика в сторону больших углов, что указывает на уменьшение параметра решетки, которые составили  $0,4548$ ,  $0,453$  и  $0,4448$  нм для T25H75CN, T50H50CN и T80H20CN соответственно.

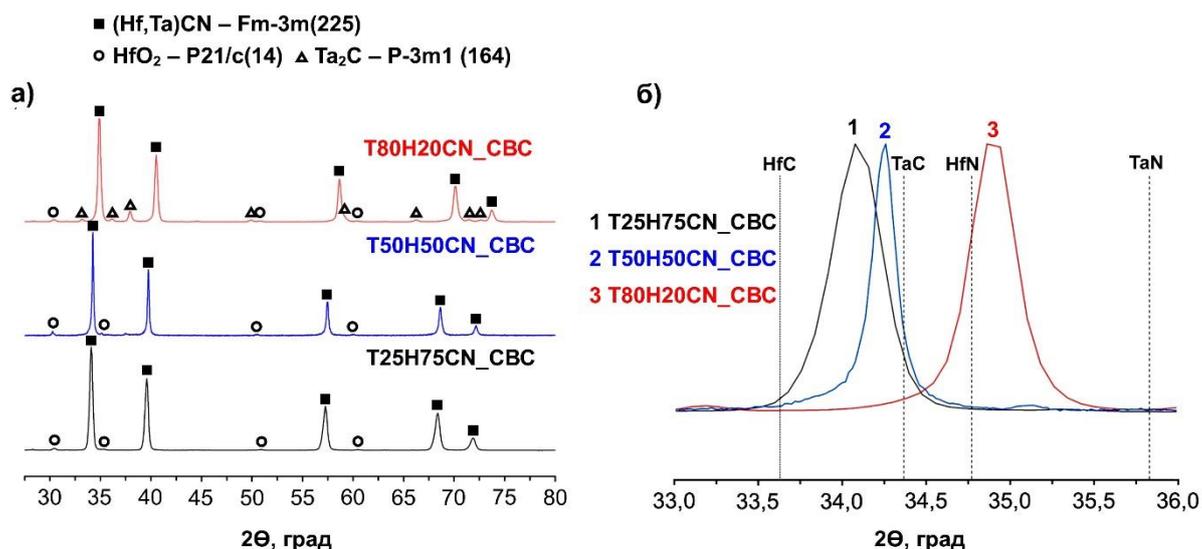


Рисунок 4.4 – Дифрактограммы (Ta,Hf)CN различного состава после CBC (Cu-K $\alpha$ ) [268]

В таблице 4.1 продемонстрированы результаты химического анализа порошков (Ta,Hf)CN после CBC. Содержание углерода соответствует количеству, которое было добавлено в порошковые смеси на этапе МА. Количество азота находится в интервале от 2 до 3 вес. % и зависит от содержания углерода: в T25H75CN азота меньше в сравнении с другими образцами. Количество кислорода во всех образцах не превышает 0,8 вес. %. Согласно данным химического анализа, порошки (Ta,Hf)CN, полученные методом CBC, имели следующие составы: Ta<sub>0,25</sub>Hf<sub>0,75</sub>C<sub>0,56</sub>N<sub>0,31</sub>, Ta<sub>0,5</sub>Hf<sub>0,5</sub>C<sub>0,51</sub>N<sub>0,4</sub> и Ta<sub>0,8</sub>Hf<sub>0,2</sub>C<sub>0,52</sub>N<sub>0,38</sub>.

Таблица 4.1 – Результаты химического анализа [268]

Состав	C, вес. %	N, вес. %	O, вес. %
T25H75CN	$3,7 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,05$
T50H50CN	$3,2 \pm 0,1$	$2,9 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,05$
T80H20CN	$3,3 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,05$

## 4.2 Исследование закалённого фронта

Как и в случае с экспериментами, направленными на изучение закономерностей фазо- и структурообразования в системе гафний-углерод-азот, фронт горения в системе гафний-тантал-углерод-азот не удалось закалить, но при этом были изучены структуры и элементные составы двух зон: карбидизации (зона 1) и азотирования (зона 2) (рисунок 4.5). Закалку фронта горения осуществляли для смеси с наибольшим содержанием гафния T25H75 + C в среде азота (0,8 МПа).

По мере распространения волны горения происходит образование продукта с размером частиц от 5 до 30 мкм, которые при этом выглядят оплавленными, некоторые из них объединяются, образуя кластеры (рисунок 4.6 б). Стоит отметить, что элементный состав зоны 1 соответствует двойному карбиду (Ta,Hf)C, также, в виду содержания O в количестве от 1,2 до 2,5 вес. %, не исключено наличие HfO<sub>2</sub>. В зоне 2 образовавшийся (Ta,Hf)C азотируется, приводя к формированию фазы (Ta,Hf)CN с содержанием N от 2,0 до 2,6 вес. %, что подтверждается микрорентгеноспектральным анализом, и к изменению структуры: в сплошных кластерах образуются поры и раковины (рисунок 4.6 в).

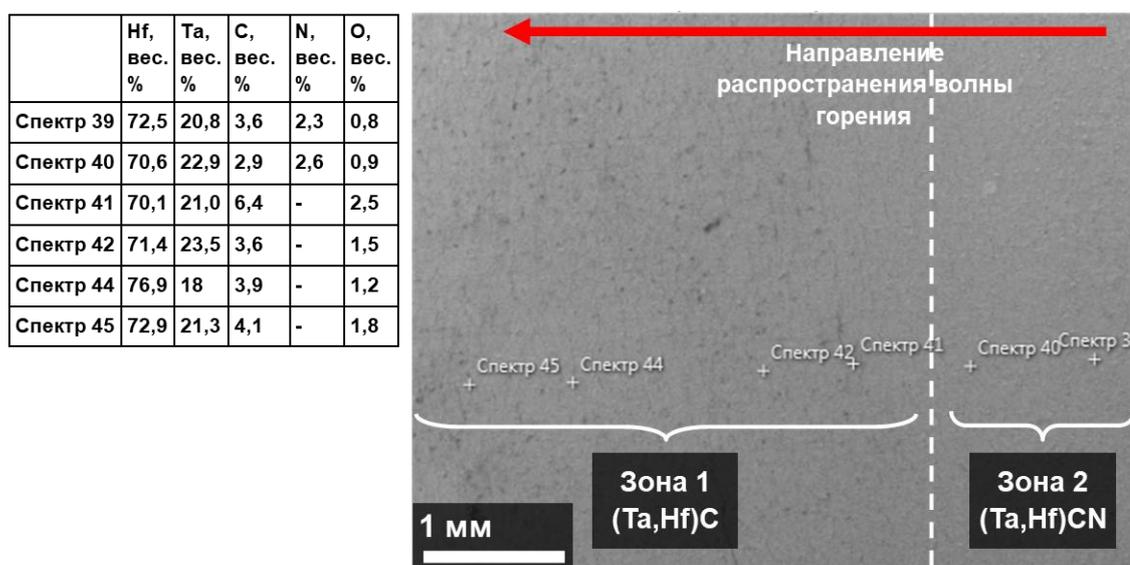
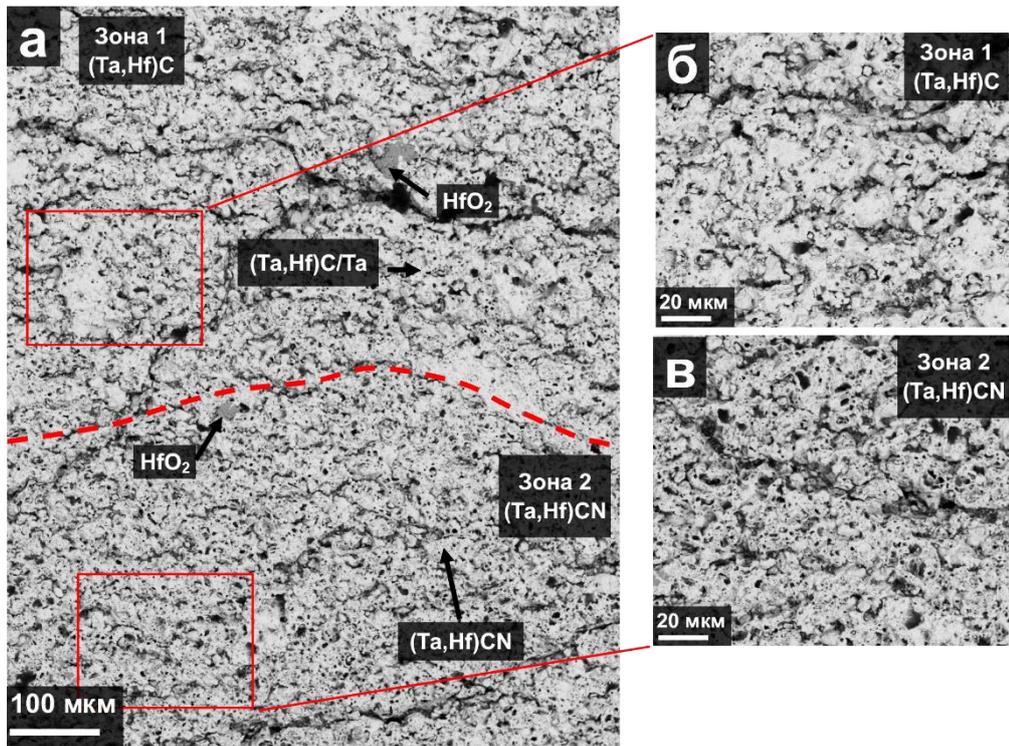


Рисунок 4.5 – Общий вид образца (Ta,Hf)CN после «закалки» и элементный состав зон, полученный посредством микрорентгеноспектрального анализа

На рисунке 4.7 представлены дифрактограммы продуктов двух зон. Как и в случае с Hf(C,N), зона 1, соответствующая стадии карбидизации, состоит из двух фаз: двойного карбида (Ta,Hf)C и непрореагировавшего Ta структурных типов Fm3m (225) и Im3m (229) соответственно.



а – общий вид; б – зона 2; в – зона 1

Рисунок 4.6 – Микроструктура образца (Ta,Hf)CN после «закалки»

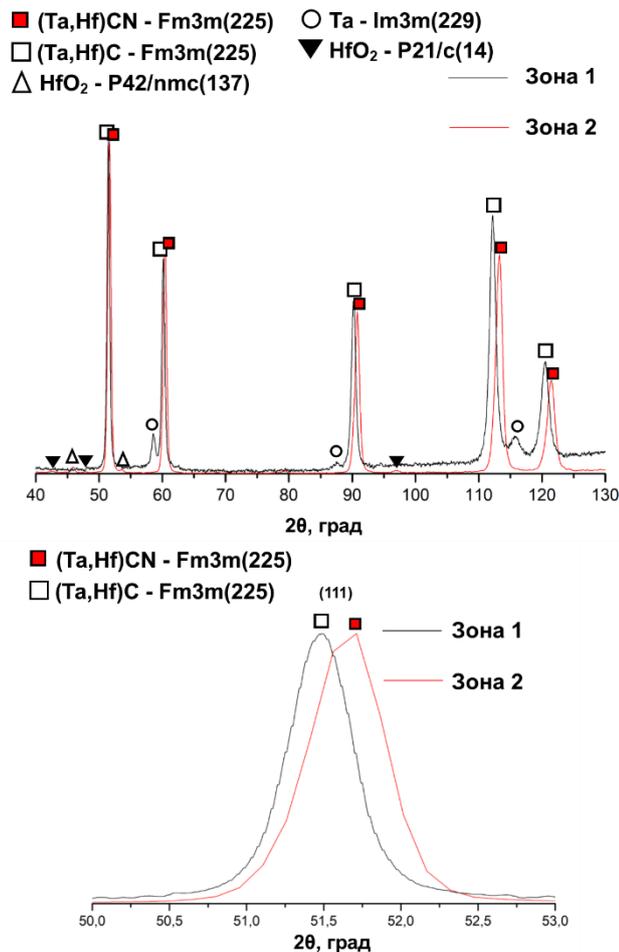


Рисунок 4.7 – Дифрактограммы характерных зон системы тантал-гафний-углерод-азот, сформировавшихся на стадиях карбидизации и азотирования (Cr-Kα)

В зоне 2 дифракционные пики смещаются в сторону больших углов (рисунок 4.7 б), что свидетельствует о внедрении атомов азота в решётку  $(\text{Ta,Hf})\text{C}$ , в результате чего образуется  $(\text{Ta,Hf})\text{CN}$ . Исходя из результатов химического анализа, степень азотирования тантал-гафниевого карбонитрида составляет  $\sim 70\%$ .

Можно сделать вывод, что механизм образования  $(\text{Ta,Hf})\text{CN}$  с высоким содержанием гафния аналогичен механизму образования  $\text{Hf}(\text{C,N})$ , т.е. на первой стадии в зоне горения формируется нестехиометрический карбид  $(\text{Ta,Hf})\text{C}$ , некоторое количество Ta остаётся непрореагировавшим. На второй стадии, по-видимому, реакция между  $(\text{Ta,Hf})\text{C}$  и азотом протекает с высокой скоростью, за счёт чего возникает необходимый для фильтрации перепад давлений. Кроме того, ввиду высокой адиабатической температуры горения смеси  $\text{T25H75} + \text{C}$  ( $3358^\circ\text{C}$ ) непрореагировавший тантал плавится, в него диффундируют азот и углерод. В результате на второй стадии в зоне догорания по всему объёму образца формируется однофазный продукт  $\text{Ta}_{0,25}\text{Hf}_{0,75}\text{C}_{0,56}\text{N}_{0,31}$ , характеризующийся «губчатой» структурой.

### 4.3 Консолидация $(\text{Ta,Hf})\text{CN}$

Для консолидации  $(\text{Ta,Hf})\text{CN}$  были применены оптимальные условия спекания, отработанные на системе  $\text{Hf-C-N}$  (Глава 3, Раздел 3.5). Дифрактограммы трёх спечённых образцов представлены на рисунке 4.8. Кристаллическая структура всех образцов после ИПС осталась неизменной в сравнении с их структурой после СВС и соответствует структурному типу  $\text{Fm}\bar{3}m$  (225) ( $\text{NaCl}$ ). Кроме того, наблюдается фаза  $\text{HfO}_2$ . Согласно расчётам по методу Ритвельда, содержание  $\text{HfO}_2$  не превышает  $6 - 7\%$  вес. %, что подтверждается данными химического анализа ( $5,5 - 6,5\%$  вес. %). У образца  $\text{T80H20CN}$  после СВС наблюдалось две фазы:  $\text{Ta}_2\text{C}$  и  $(\text{Ta,Hf})\text{CN}$ , однако высокотемпературная обработка способствовала образованию однофазного двойного карбонитрида  $(\text{Ta,Hf})\text{CN}$ , фазовый состав  $\text{T50H50CN}$  и  $\text{T25H75CN}$  после ИПС остался неизменным [268].

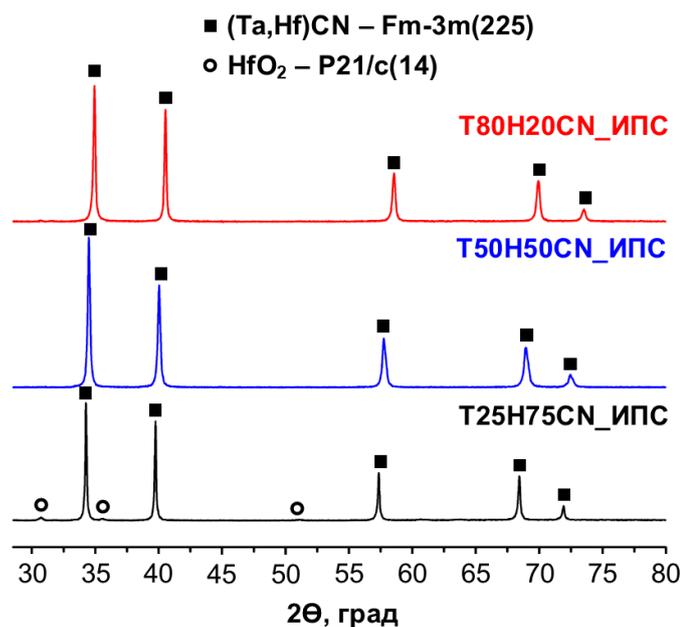


Рисунок 4.8 – Дифрактограммы (Ta,Hf)CN различного состава после ИПС (Cu-K $\alpha$ ) [268]

Стоит отметить, что в случае T50H50CN и T80H20CN наблюдается смещение пиков в сторону меньших углов дифракции, а также изменение параметров решёток в сравнении с дифрактограммой после СВС. Это может быть связано с тем, что в ходе СВС двойных карбонитридов фронт горения распространяется за счёт быстрой реакции образования твёрдого раствора при одновременном взаимодействии поверхности частиц с азотом, вследствие чего азотирование происходит неравномерно. Центральная часть образца содержит в себе меньшее количество азота по сравнению с его поверхностью, что приводит к образованию продукта (Ta,Hf)CN с неомогенным распределением азота в ГЦК структуре. Подтверждением данного предположения является асимметрия рентгеновских спектров после СВС. Однако последующее спекание СВС образцов способствует гомогенизации химического состава, при этом содержание элементов в керамиках (Ta,Hf)CN после ИПС, согласно химическому анализу, осталось неизменным.

Рассчитанные параметры решёток для образцов с различным содержанием Hf образуют практически прямую линию, соответствующую закону Вегарда, что продемонстрировано на рисунке 4.9. Кроме того, проводя сравнение с теоретическими расчётами для (Ta,Hf)C, нетрудно заметить, что внедрение атомов азота в решётку (Ta,Hf)C приводит уменьшению параметра решётки, что является ещё одним доказательством формирования фазы (Ta,Hf)CN для всех трёх составов.

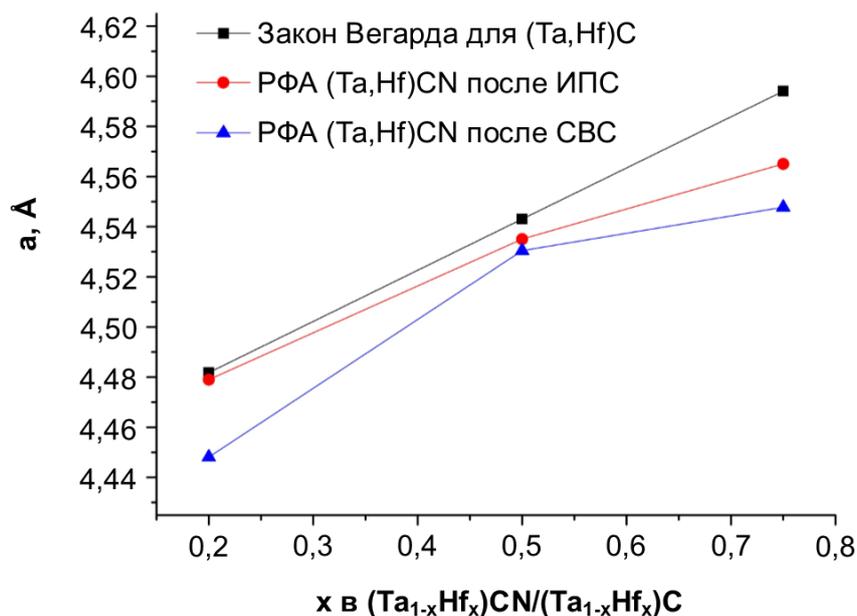


Рисунок 4.9 – Рассчитанный параметр решётки  $(\text{Ta,Hf})\text{CN}$  после СВС и ИПС в сравнении с  $(\text{Ta,Hf})\text{C}$  [268]

На рисунке 4.10 показаны типичные микроструктуры образцов после ИПС. Согласно данным микрорентгеноспектрального анализа, элементы Hf, Ta, C и N распределены равномерно по всему образцу, однако наблюдаются в незначительном количестве области, соответствующие по своему содержанию оксиду гафния  $\text{HfO}_2$  (темно-серые области). Все три образца характеризуются различными по размеру зёрнами основной фазы  $(\text{Ta,Hf})\text{CN}$  (светло-серые области). Наименьший размер зерна наблюдался у образца T25H75CN (от 3 до 5 мкм) (рисунок 4.10 а, г). С уменьшением содержания гафния в образцах размер зерна увеличивался до 6 – 10 мкм и 10 – 15 мкм для T50H50CN и T80H20CN соответственно. Подобное поведение для материалов с высоким содержанием Ta по всей видимости аналогично поведению, наблюдаемому при спекании TaC: при температурах выше 1800 °C происходит быстрая рекристаллизация за счёт поглощения мелких зёрен более крупными [246], [247]. Поэтому можно предположить, что в текущем исследовании, несмотря на присутствие азота, рост зёрен осуществляется по аналогичному механизму, приводя к десятикратному увеличению размера зёрен после спекания (1 мкм после СВС, в то время как после ИПС 10 – 15 мкм). Также следует отметить, что в консолидированных образцах по границам зёрен наблюдались включения железа толщиной 1 – 2 мкм, наличие которых объясняется намолем в ходе МА реакционных смесей в стальных барабанах. По данным картографического анализа МРСА содержание железа не превышает 1 ат. %.

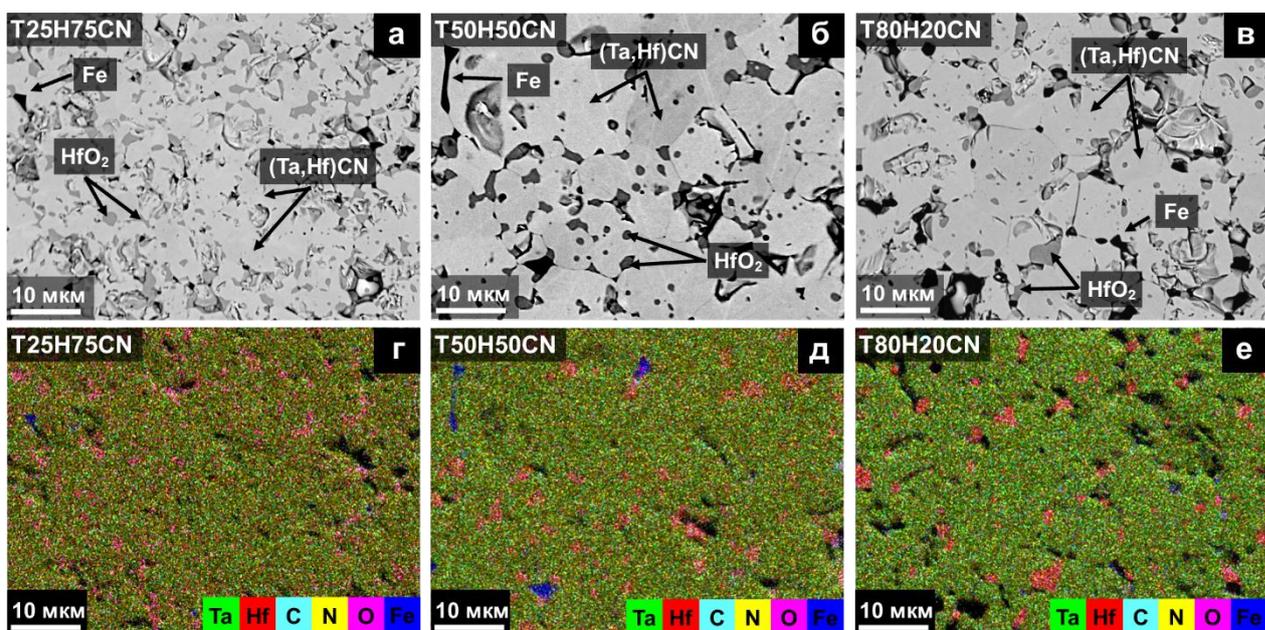


Рисунок 4.10 – Микрофотографии (Ta,Hf)CN различного состава после ИПС (а – в) и карты распределения элементов (г – е) [268]

В таблице 4.2 представлены плотности тантал-гафниевого карбонитрида, измеренные методами гидростатического взвешивания и гелиевой пикнометрии, а также значения относительной плотности. Можно сделать вывод, что ИПС образцов (Ta,Hf)CN при температуре 2000 °С, давлении прессования 50 МПа и времени выдержки 20 мин позволяет получать высокоплотные керамические материалы (более 98 %).

Таблица 4.2 – Плотность керамик на основе Hf(C,N)

Материал	$\rho_r, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{и}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{отн}}, \%$
T25H75CN	$12,2 \pm 0,1$	$12,4 \pm 0,07$	$98,5 \pm 0,4$
T50H50CN	$13,3 \pm 0,1$	$13,56 \pm 0,05$	$98,2 \pm 0,3$
T80H20CN	$13,8 \pm 0,14$	$14 \pm 0,05$	$98,3 \pm 0,5$

На консолидированных образцах было проведено исследование твердости, трещиностойкости, теплоёмкости, температуропроводности и теплопроводности. Результаты измерений приведены в таблице 4.2. Среди исследованных карбонитридных образцов керамика T25H75CN показала самую высокую твердость  $H = 19,4$  ГПа [268]. Увеличение количества тантала в образцах приводит к снижению твердости. Для составов T80H20CN и T50H50CN значения твердости составили 16,4 и 18,7 ГПа соответственно, которые сопоставимы со значениями твердости двойных карбидов (Ta,Hf)C [222], [227], [229]. Например, согласно экспериментальным данным Ghaffari et al. [227] твердость (Hf,Ta)C, спеченного с активаторами MoSi<sub>2</sub> и TaSi<sub>2</sub>, варьируется от 15,2 до 18,2 ГПа, в исследовании Zhang et al. [229] образец

(Т20Н80)С продемонстрировал более высокую твердость 19,06 ГПа, что немного ниже, чем в текущем исследовании. Однако, двойные карбонитриды (Ta,Hf)CN всё же уступают по твёрдости двойному карбиду (Ta,Hf)C, полученному в работе Курбаткиной В.В. и др. [222].

Результаты расчета теплопроводности также приведены в таблице 4.3. Как видно, состав с большим содержанием гафния имеет более высокие значения. Можно констатировать, что полученные значения сопоставимы со значениями для карбидов гафния и тантала, для которых при комнатной температуре теплопроводность варьируется от 20 до 23 Вт/м·К и от 28 до 30 Вт/м·К (HfC и TaC соответственно) [246].

Таблица 4.3 – Механические свойства керамических материалов [268]

Материал	H, ГПа	E, ГПа	$K_{IC}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	$c_p$ , Дж/(кг·К)	$\alpha$ , мм <sup>2</sup> /с	$\lambda$ при 323 К, Вт/(м·К)
T25H75CN	19,4 ± 0,2	570 ± 20	5,4 ± 0,4	320	5,436	22,5
T50H50CN	18,7 ± 0,1	520 ± 20	-	365	4,940	24,1
T80H20CN	16,4 ± 0,4	550 ± 22	4,8 ± 0,4	400	4,694	26

#### 4.4 Выводы по главе

1. Установлено, что на структурообразование в процессе горения наноструктурированных частиц Ta/Hf/C в среде азота (0,8 МПа) существенное влияние оказывает соотношение Ta/Hf. Преобладание Hf в составе реакционной смеси приводит к формированию «губчатой» структуры, что обуславливается плавлением гафния в процессе горения. Увеличение количества тантала снижает адиабатическую температуру горения, в результате формируется продукт, частицы которого состоят из субмикронных зёрен.

2. Выявлено, что механизм образования тантал-гафниевого карбонитрида с высоким содержанием гафния аналогичен механизму фазообразования в системе Hf-C-N. На первой стадии в зоне реакции формируется нестехиометрический (Ta,Hf)C, некоторое количество Ta остаётся непрореагировавшим. На второй стадии в зоне догорания Ta плавится, в него диффундируют углерод и азот, параллельно с этим нестехиометрический (Ta,Hf)C азотируется, в результате по всему объёму формируется однофазный продукт  $Ta_{0,25}Hf_{0,75}C_{0,56}N_{0,31}$ , характеризующийся «губчатой» структурой.

3. Показано, что ИПС порошков в системе Ta-Hf-C-N при температуре 2000 °С, давлении 50 МПа и времени выдержки 20 мин позволяет получать объёмные керамики с относительной

плотностью более 98 %, высокой твердостью от 16,4 до 19,4 ГПа, высоким модулем Юнга ~ 550 ГПа, трещиносткойстью ~ 5 МПа·м<sup>1/2</sup> и теплопроводностью от 22,5 до 26 Вт/(м·К).

## ГЛАВА 5. ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ КОНСОЛИДИРОВАННЫХ ТУГОПЛАВКИХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

### Hf(C,N), Hf(C,N)-SiC и (Ta,Hf)CN

#### 5.1 Термогравиметрический анализ Hf(C,N), Hf(C,N)-SiC

Исследование окислительной стойкости образцов до 1500 °С проводили при помощи термогравиметрического анализа на ТГ/ДТА анализаторе NETZSCH STA-449С в воздушном потоке с расходом 40 мл/мин. Образцы массой от 80 до 100 мг нагревали в тиглях из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со скоростью 20 °С/мин до 1500 °С.

Термогравиметрические кривые для образцов HfC<sub>0,5</sub>N<sub>0,35</sub> (HfCN), Hf(C,N)-10 вес. % SiC (HfCN10SiC) и Hf(C,N)-20 вес. % SiC (HfCN20SiC) представлены на рисунке 5.1. За начало окисления была принята температура, при которой образцы начинали активно набирать массу. В образцах могли протекать следующие реакции:

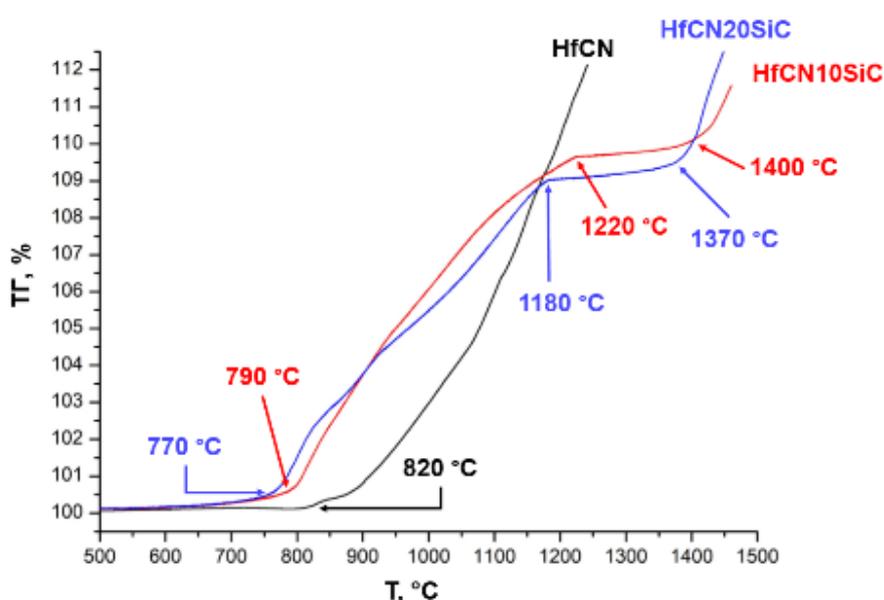
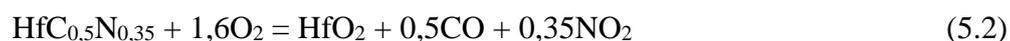
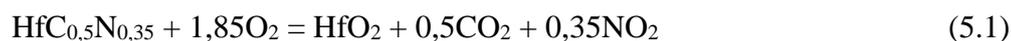


Рисунок 5.1 – Термогравиметрические кривые образцов Hf(C,N), HfCN10SiC и HfCN20SiC [267]

Первыми при 790 и 770 °C начали окисляться образцы HfCN10SiC и HfCN20SiC соответственно, с небольшой задержкой при 820 °C стал окисляться чистый HfCN. В сравнении с HfC, температура начала окисления которого 800 °C [4], все образцы продемонстрировали аналогичную стойкость к окислению. Однако скорости окисления чистого HfCN и HfCN с добавками SiC различны. В интервале от 820 до 900 °C у образца HfCN наблюдается замедление окислительного процесса, что по-видимому связано с формированием моноклинного HfO<sub>2</sub> на поверхности образца, который образует сплошную защитную плёнку, препятствующую быстрой диффузии кислорода к образцу.

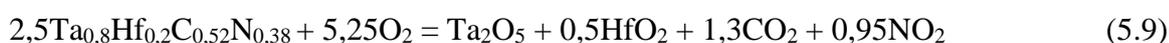
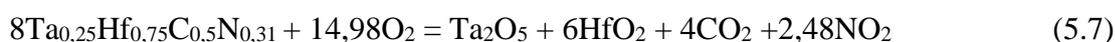
Однако с ростом температуры процесс окисления чистого Hf(C,N) существенно ускоряется, и при 1230 °C наблюдается полное разрушение образца с приростом массы 11 % [267]. Окисление Hf(C,N) по своему механизму схоже с окислением HfC [4]. Замедление окисления при 800 – 900 °C, как и в случае HfC, связано с внедрением атомов кислорода в решётку Hf(C,N), из-за чего по границам зёрен выделяются свободные углерод и азот. Так как соединение Hf-C-N-O крайне нестабильно, то достаточно быстро происходит превращение из Hf-C-N-O в моноклинный HfO<sub>2</sub>. Известно, что при температурах свыше 900 °C HfO<sub>2</sub> утрачивает свои защитные свойства, начинает растрескиваться, упрощая доступ кислорода к образцу. Выделившиеся по границам зёрен C и N вступают в реакцию с кислородом, образуя газообразные продукты окисления, которые в стремлении проникнуть на поверхность окалины способствуют разрушению и без того хрупкого слоя HfO<sub>2</sub>. При 1000 °C HfO<sub>2</sub> становится рыхлым и похожим на порошок, полностью утрачивая свои защитные свойства, что приводит к разрушению образца.

У образцов HfCN10SiC и HfCN20SiC торможение окисления наблюдается при 820 °C, что связано с относительно хорошей устойчивостью SiC к кислороду при температурах выше 800 °C за счёт формирования пассивирующего слоя SiO<sub>2</sub>. Более высокое содержание карбида кремния в образце HfCN20SiC приводит к более заметному замедлению процесса окисления. Образцы HfCN10SiC и HfCN20SiC до 1200 °C окислялись приблизительно с той же скоростью, что и чистый HfCN, прирост составлял 10 и 9 % соответственно. Из рисунка 5.1 видно, что в интервале от ~1200 до ~1400 °C образцы HfCN10SiC и HfCN20SiC массы образцов остаются практически неизменными. При таких высоких температурах SiO<sub>2</sub> и HfO<sub>2</sub> могут вступать в реакцию с образованием плотного барьерного слоя HfSiO<sub>4</sub> с низкой диффузией кислорода [109], [248], [249], который препятствует окислению. Длительное окисление при столь высоких температурах снижает эффективности барьерного слоя и приводит к возобновлению процесса окисления, в результате которого образцы полностью разрушаются.

## 5.2 Термогравиметрический анализ (Ta,Hf)CN

На спечённых керамиках  $Ta_{0,25}Hf_{0,75}C_{0,56}N_{0,31}$  (T25H75CN),  $Ta_{0,5}Hf_{0,5}C_{0,51}N_{0,4}$  (T50H50CN) и  $Ta_{0,8}Hf_{0,2}C_{0,52}N_{0,38}$  (T80H20CN) была исследована окислительная стойкость методом термического анализа. Термогравиметрический анализ проводили на совмещённом ТГ/ДТА анализаторе NETZSCH STA-449C в тиглях из  $Al_2O_3$  в воздушном потоке. Нагрев образцов массой от 80 до 100 мг до 1400 °C осуществляли со скоростью 20 °C/мин. Расход газа составлял 40 мл/мин.

Предполагалось, что в образцах могут протекать следующие окислительные реакции:



На рисунке 5.2 показаны термогравиметрические кривые для трёх спечённых образцов (Ta,Hf)CN. За начало окисления была принята температура, при которой начиналось резкое возрастание массы образца. Как видно из рисунка, самым первым начал окисляться образец T50H50CN при температуре 760 °C, далее при температуре 850 °C началось окисление образца с большим содержанием тантала T80H20CN, а при 900 °C – T25H75CN. Опираясь на данные по окислению чистых TaC (750 °C), TaN (700 °C), HfC (800 °C), HfN (800 °C) [91], можно сделать вывод, что из трёх образцов лишь два показали повышенную стойкость к окислению, а именно: T80H20CN и T25H75CN. Аналогичные результаты были представлены в статье Cheng Zhang и др. [65] для двойного карбида (Ta,Hf)C, следовательно, внедрение азота в решётку (Ta,Hf)CN не снижает его окислительную стойкость.

Известно, что, в отличие от окисления гафния, которое сопровождается образованием  $HfO_2$  при 800 °C [250], окисление тантала протекает в несколько стадий [251]: образование тетрагонального субоксида  $TaO_x$  при  $T < 800$  °C, TaO в интервале от 800 до 1000 °C (параболический закон) и стабильного  $Ta_2O_5$  при  $T > 1000$  °C (линейный закон), на последней стадии окисление ускоряется из-за растрескивания оксидного слоя  $Ta_2O_5$ . Поэтому на термогравиметрических кривых помимо температуры начала окисления в случае трёх образцов видны перегибы при ~ 1000 °C, которые отражают формирование  $Ta_2O_5$  и изменение характера кинетики с параболического на линейный.

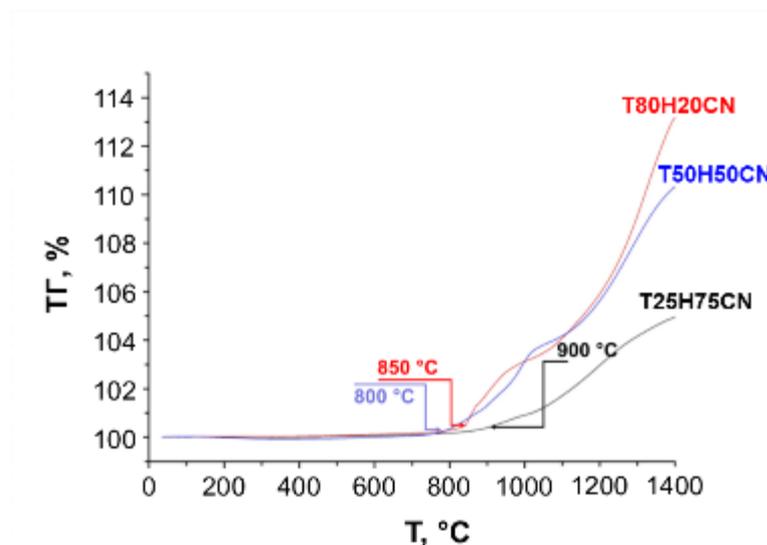


Рисунок 5.2 – Термогравиметрические кривые для образцов (Ta,Hf)CN различного состава [268]

Но стоит отметить, что наилучшей стойкостью к окислению обладает образец T25H75CN, который характеризуется не только самой высокой температурой начала окисления, но и её низкой скоростью [268]. К моменту достижения максимальной температуры эксперимента 1400 °C прирост массы составил лишь 5 % по сравнению с T80H20CN (13 %) и T50H50CN (10 %), что может быть объяснено образованием плотного оксидного слоя, состоящего из моноклинного HfO<sub>2</sub> и сверхструктуры Hf<sub>6</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>17</sub>, о свойствах и механизме формирования которого подробно изложено в Главе 5 Разделе 5.3. Для оценки окислительной стойкости в качестве основного критерия используют соотношение Пиллинга-Бедвордса, согласно которому эффективная защита металла от окисления может быть реализована, если отношение объёма элементарной ячейки оксида металла к элементарной ячейке самого металла находится в диапазоне от 1 до 2, если же оно больше верхней границы, то наблюдается разбухание оксидного слоя, его растрескивание и отслаивание. Соотношение Пиллинга-Бедвордса (HfO<sub>2</sub>/Hf – 1,62 [252]; Hf<sub>6</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>17</sub>/(Hf,Ta) – 1,59 [253]) указывает на то, что оксид гафния и сложный оксид Hf<sub>6</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>17</sub> должны препятствовать окислению T25H75CN, однако из рисунка 5.2 видно, что с ростом температуры процесс окисления явно ускоряется. Данный эффект может быть объяснён тем, что с ростом температуры ускоряется диффузия углерода к внешним границам фазы и кислорода к уже сформировавшейся границе оксид-твёрдый раствор. В результате чего образуются газообразные продукты реакции CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>, которые стремятся выйти на поверхность сквозь оксидный слой, оставляя за собой значительную пористость, которая и приводит к разрушению HfO<sub>2</sub>.

Согласно фазовой диаграмме HfO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [254], продуктами окисления T50H50CN и T80H20CN являются Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Hf<sub>6</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>17</sub>. Соотношение Пиллинга-Бедвордса для Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ta составляет 2,47, поэтому наличие Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в оксидном слое приводит к нарушению его целостности

и ускорению диффузии  $O_2$  к подложке. Таким образом, увеличение количества тантала приводит к существенному ускорению процесса окисления T80H20CN и T50H50CN.

### 5.3 Статическое окисление тугоплавких керамик Hf(C,N), Hf(C,N)-SiC и (Ta,Hf)CN

Исходя из результатов ТГА, в качестве объектов исследования были выбраны образцы HfCN, HfCN10SiC и HfCN20SiC, а также T25H75CN, продемонстрировавший наилучшую окислительную стойкость в системе Ta-Hf-C-N. Статическое окисление образцов проводили в муфельной печи в течение 60 (HfCN) и 180 минут (HfCN10SiC, HfCN20SiC и T25H75CN) при 1200 °С. Точность измерения привеса составляла  $10^{-4}$  г. Параметры образцов приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Параметры образцов для статического окисления в муфельной печи

Образец	Масса, г	Длина, см	Ширина, см	Высота, см
HfCN	4,1160	0,82	0,56	0,75
HfCN10SiC	3,1219	0,89	0,77	0,6
HfCN20SiC	4,3616	0,92	0,68	0,84
T25H75CN	3,6550	0,83	0,49	0,73

На рисунке 5.3 представлены кинетические кривые изменения массы образцов Hf(C,N) с 10 и 20 вес. % SiC, а также чистого HfCN и двойного карбонитрида T25H75CN. Окисление HfCN при 1200 °С протекает со скоростью  $\sim 0,03$  мг/(см<sup>2</sup>·с) [267], после 60 минут образец был полностью окислен, при этом удельный привес составил 124 мг/см<sup>2</sup>, поэтому исследование фазового состава оксидного слоя и структуры на границе образец-окалина осуществляли после 5 мин пребывания HfCN в печи.

Графики, приведённые на рисунке 5.4, наглядно демонстрируют линейную зависимость между квадратом удельной массы (( $\Delta m/S$ )<sup>2</sup>) и временем окисления образцов и указывают на то, что в случае с Hf(C,N) с 10 и 20 вес. % SiC рост оксидной плёнки осуществляется по параболическому закону, т.е. формирование оксидного слоя на поверхности консолидированной керамики лимитируется диффузией кислорода сквозь слой продукта окисления.

Анализ кинетических кривых показал, что в интервале от 0 до 20 минут скорость окисления HfCN20SiC несколько ниже, чем для HfCN10SiC (0,03 мг/(см<sup>2</sup>·с)), и составляет 0,02 мг/(см<sup>2</sup>·с), отличие наблюдается и в наборе массы 16,2 и 13,7 мг/см<sup>2</sup> для HfCN10SiC и HfCN20SiC соответственно [267]. При увеличении длительности испытания скорость окисления образцов постепенно снижается и в интервале от 120 до 180 минут достигает

0,012 и 0,009 мг/(см<sup>2</sup>·с) для Hf(C,N) с 10 и 20 вес. % SiC соответственно, что объясняется образованием оксидных слоёв, затрудняющих диффузию кислорода. После 180 мин удельный привес для HfCN20SiC составляет 155 мг/см<sup>2</sup>, а для HfCN10SiC – 125 мг/см<sup>2</sup>. Как видно из расчётов параболической константы скорости окисления (таблица 5.2), введение SiC в количестве 10 и 20 вес. % способствует снижению скорости окисления в 3 раза в сравнении с чистым Hf(C,N) [267].

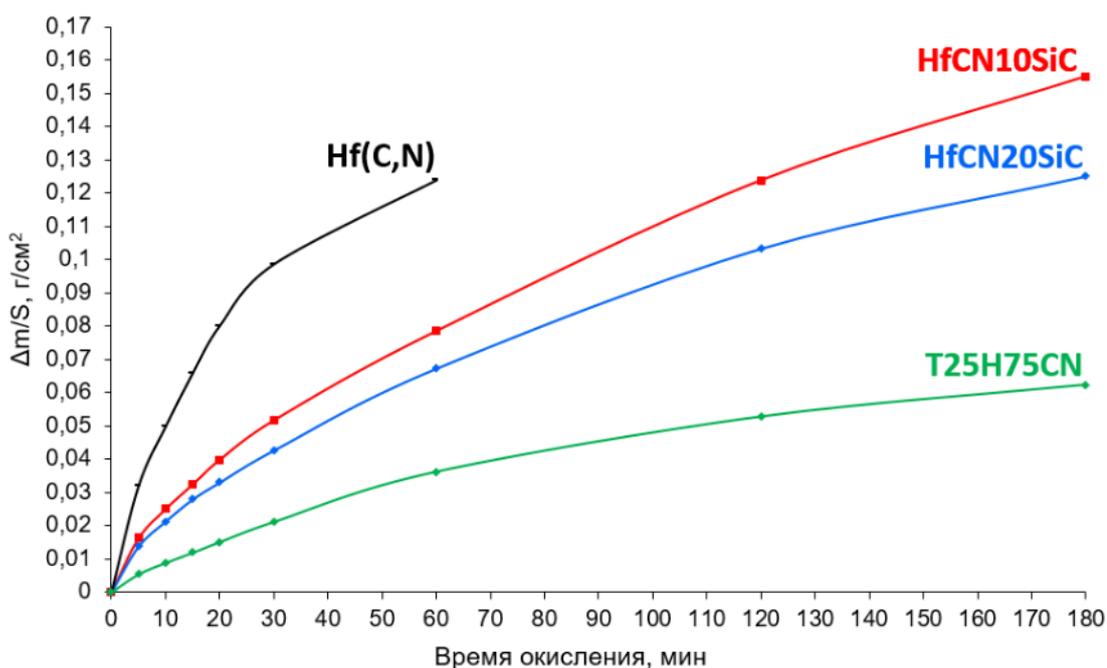


Рисунок 5.3 – Кинетические кривые окисления консолидированных образцов Hf(C,N), HfCN10SiC, HfCN20SiC и T25H75CN (1200 °C)

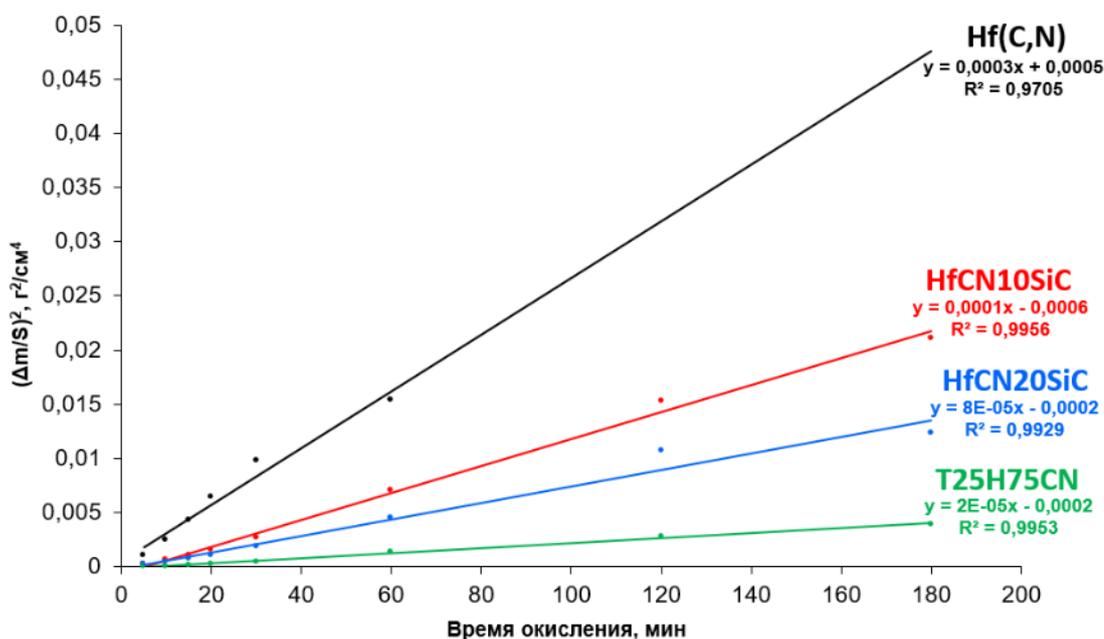


Рисунок 5.4 – Зависимость квадрата удельного веса от времени окисления

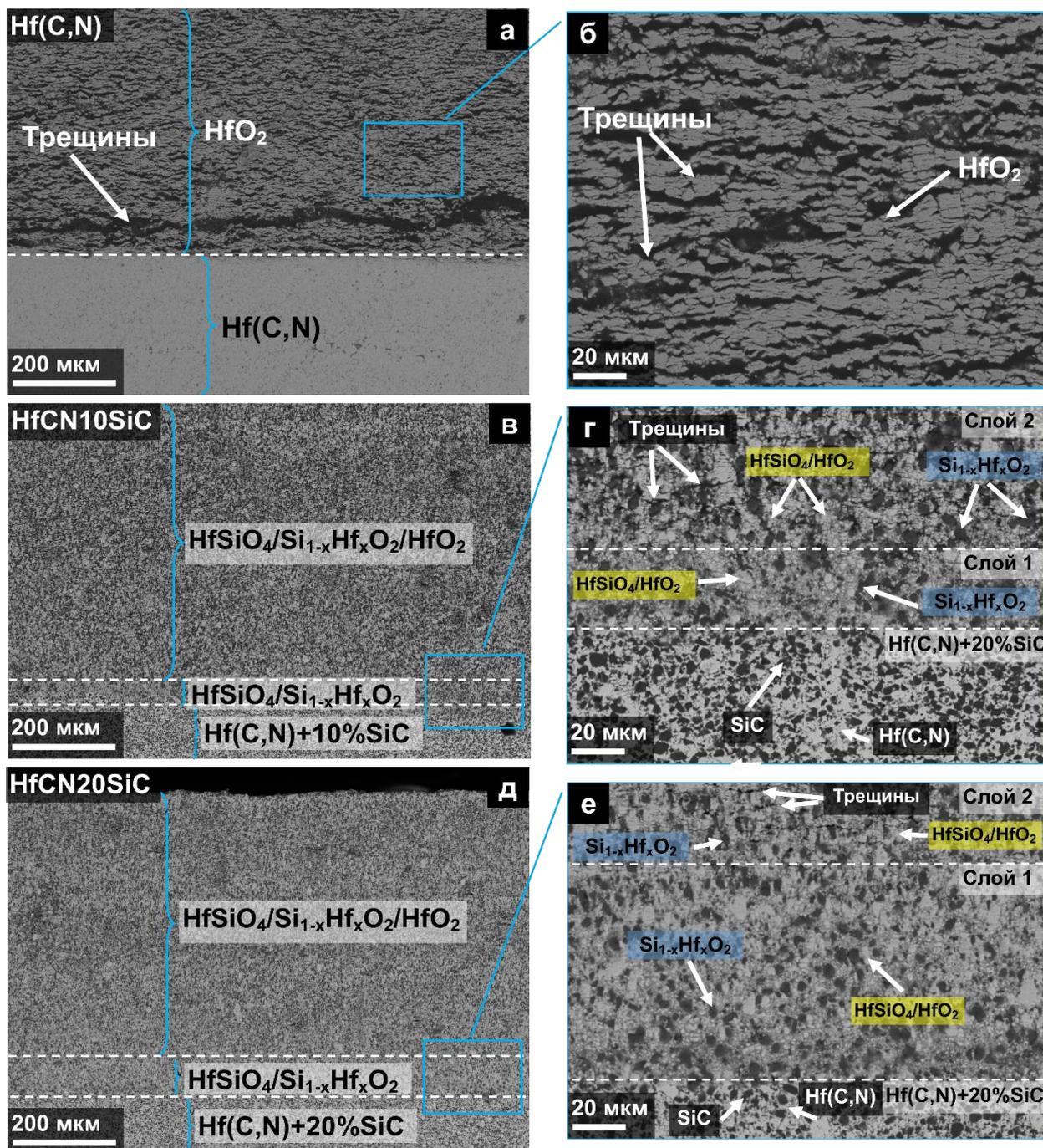
Таблица 5.2 – Рассчитанные параболические константы скорости окисления тугоплавких керамик

Образец	Hf(C,N)	HfCN10SiC	HfCN20SiC	T25H75CN
$k_p \cdot 10^{-4}, \text{г}^2/(\text{см}^4 \cdot \text{ч})$	3	1	0,8	0,2

На рисунке 5.5 представлены микрофотографии поперечных сечений образцов после окисления в муфельной печи при 1200 °С в течение 5 мин (HfCN) и 30 мин (HfCN10SiC и HfCN20SiC). Высокая скорость окисления чистого HfCN может быть объяснена формированием на поверхности рыхлого оксидного слоя с множеством мелких трещин (рисунок 5.5 а, б), толщина которого после 5 минут составляла 1,06 мм. Кроме того, между Hf(C,N) и HfO<sub>2</sub> наблюдается длинная продольная трещина, что свидетельствует об отслаивании окалины от образца.

Статическое окисление образцов HfCN10SiC и HfCN20SiC в течение 30 минут в муфельной печи приводит к формированию окалины зернистой морфологии, состоящей из двух слоёв: плотного (слой 1) и растрескивающегося (слой 2), что показано на рисунке 5.5 (в, г, д, е) [267].

Плотный двухфазный слой (слой 1), состоящий из темно-серых и светлых областей, формируется непосредственно на границе образец-окалина. Светлые области соответствуют HfSiO<sub>4</sub>/HfO<sub>2</sub>. Тёмно-серые области, согласно МРСА анализу, помимо Si и O, содержат 4 – 5 ат. % Hf. Известно, что гафний и кремний являются ковалентными элементами, поэтому гафний в ходе окисления может внедряться в кристаллическую решётку SiO<sub>2</sub>, образуя твёрдый раствор Si<sub>1-x</sub>Hf<sub>x</sub>O<sub>2</sub> [24]. Таким образом, слой 1 на границе образец-окалин представляет собой матрицу из HfSiO<sub>4</sub>/HfO<sub>2</sub> с включениями Si<sub>1-x</sub>Hf<sub>x</sub>O<sub>2</sub> со средним размером 5 мкм. Однако для образцов HfCN10SiC и HfCN20SiC толщины плотных слоёв отличаются и составляют 30 и 50 мкм соответственно. На поверхности плотного слоя наблюдается более рыхлый (слой 2) с микротрещинами от 4 до 5 мкм. Слой 2 состоит из трёх фаз: Si<sub>1-x</sub>Hf<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (тёмно-серые области, от 4 до 6 мкм), HfSiO<sub>4</sub> с примесью HfO<sub>2</sub> (от 8 до 15 мкм). Для образца HfCN10SiC характерно более высокое содержание HfO<sub>2</sub> из-за низкого содержания Si в образце, который способствует образованию HfSiO<sub>4</sub>.



а, б – Hf(C,N); в, г – HfCN10SiC; д, е – HfCN20SiC

Рисунок 5.5 – Микроструктуры образцов после статического окисления в печи при 1200 °С [267]

На рисунке 5.6 показаны дифрактограммы окалин образцов Hf(C,N), HfCN10SiC и HfCN20SiC после окисления. Окалина чистого Hf(C,N) состоит только из моноклинного HfO<sub>2</sub>. Оксидные слои образцов HfCN10SiC и HfCN20SiC представляют собой смесь оксидов: HfO<sub>2</sub> (P21/c (14)) и HfSiO<sub>4</sub> (I41/amd (141)). Следует отметить, что интенсивность пиков, соответствующих фазе HfSiO<sub>4</sub>, в образце с 20 % SiC в 2 раза выше в сравнении с 10 % SiC, что свидетельствует о более высоком содержании силиката гафния. Однако на дифрактограммах отсутствует фаза Si<sub>1-x</sub>Hf<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, которая в значительном количестве обнаруживается в окалинах

HfCN10SiC и HfCN20SiC. Вероятнее всего Hf, внедряясь в решётку SiO<sub>2</sub>, аморфизует его, за счёт чего он становится рентгеноаморфным [24].

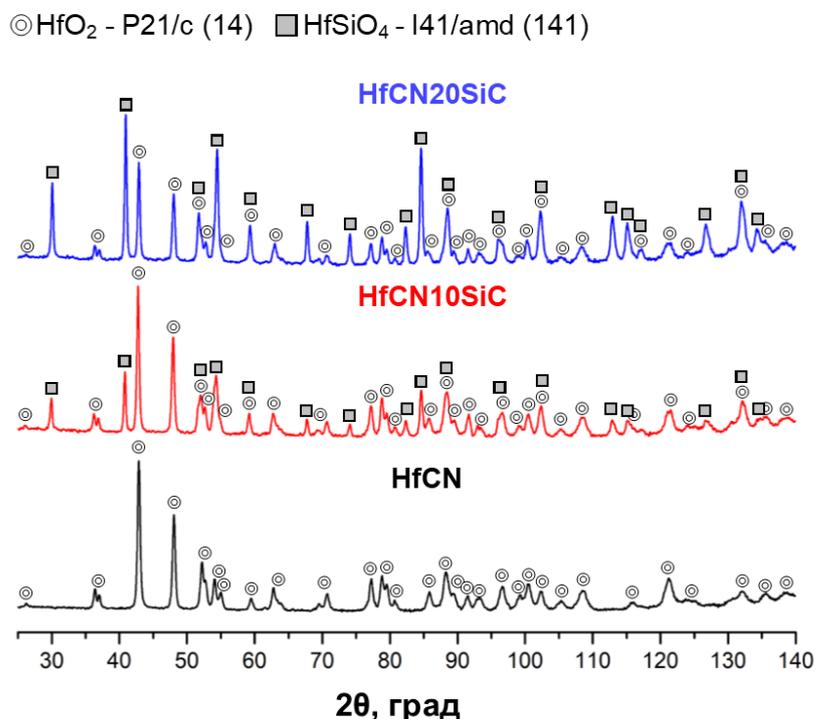
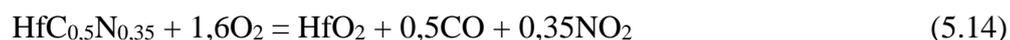
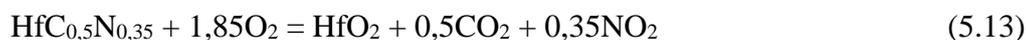


Рисунок 5.6 – Дифрактограммы оксидных слоёв (Cr-Kα)

Вероятнее всего, формирование двухфазной окалины, состоящей из плотного и растрескивающегося слоя, протекает по следующему механизму, схематичное изображение которого представлено на рисунке 5.7 [267]. Первоначально окисляются зёрна SiC и Hf(C,N) с образованием на их поверхности SiO<sub>2</sub> и HfO<sub>2</sub> соответственно:



Так как в композите преобладает фаза Hf(C,N), то содержание образовавшегося HfO<sub>2</sub> выше, чем SiO<sub>2</sub>. Поэтому, согласно фазовой диаграмме [255], SiO<sub>2</sub> и HfO<sub>2</sub> вступают в реакцию с образованием ортосиликата гафния HfSiO<sub>4</sub> и моноклинного HfO<sub>2</sub> (P21/c (14)):



Параллельно с этим некоторое количество гафния (4 – 5 ат. %) внедряется в решётку  $\text{SiO}_2$ , приводя к формированию зёрен твердого раствора  $\text{Si}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_2$ . Образованные силикаты  $\text{HfSiO}_4$  и  $\text{Si}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_2$  способствуют залечиванию микротрещин и пор в растрескивающемся каркасе  $\text{HfO}_2$  [109], [114]. Окисление  $\text{Hf}(\text{C},\text{N})\text{-SiC}$  сопровождается выделением газообразных продуктов реакции ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  и  $\text{SiO}$ ) сквозь окалину, что объясняет формирование трещин в верхнем слое. Дальнейшее окисление подложки происходит за счёт диффузии кислорода сквозь оксидный слой. Благодаря тому, что скорость диффузии кислорода в силикатах на четыре порядка ниже, чем в оксиде гафния [111], скорость окисления существенно снижается.

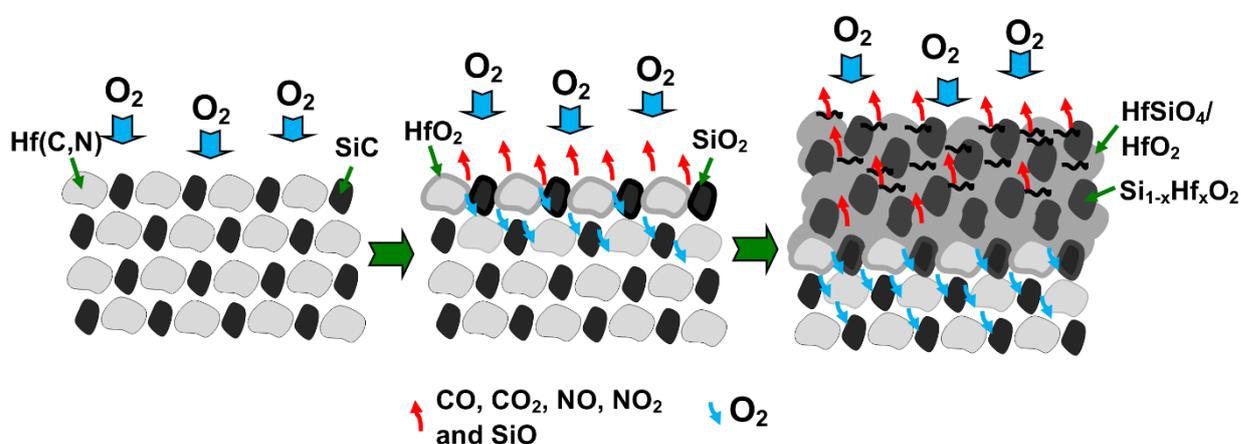
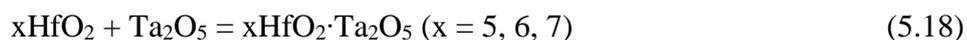


Рисунок 5.7 – Механизм формирования оксидного слоя в образцах  $\text{Hf}(\text{C},\text{N})\text{-SiC}$  [267]

Как и в случае  $\text{Hf}(\text{C},\text{N})\text{-SiC}$ , характер окисления  $\text{T25H75CN}$  соответствует параболическому закону, что подтверждается линейной зависимостью  $(\Delta m/S)^2$  от времени окисления, приведённой на рисунке 5.4. На начальном этапе скорость окисления  $\text{T25H75CN}$  была максимальной и составляла  $0,012 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ , затем, по мере роста оксидного слоя, снизилась до  $0,004 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ . Тантал-гафниевый карбонитрид продемонстрировал наименьшую скоростью окисления  $\sim 0,006 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ , при этом привес массы составил  $62 \text{ мг}/\text{см}^2$ . Таким образом, можно сделать вывод, что в условиях статического окисления  $\text{T25H75CN}$  демонстрирует гораздо более высокую окислительную стойкость в сравнении с карбонитридом гафния и композитами на его основе.

В исследовании Спиридонова и соавторов [253] было показано, что в ходе окисления сплавов  $\text{Hf-Ta}$  при соотношении  $\text{Hf:Ta}$  от 2,5:1 до 3,5:1 образуются гомологичные суперструктуры с формулой  $x\text{HfO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$  ( $x = 5, 6, 7$ ) с орторомбической кристаллической решёткой по реакции:



В образце T25H75CN соотношение Hf:Ta составляет 3:1, поэтому, согласно фазовой диаграмме  $\text{HfO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  [254] и работам по окислению в системе HfC-TaC [263], в процессе окисления на его поверхности должен формироваться  $6\text{HfO}_2 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$  ( $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ ) и моноклинный  $\text{HfO}_2$ .

На рисунке 5.8 представлена микроструктура поперечного сечения T25H75CN после окисления. Видно, что по направлению диффузии кислорода образец характеризуется двухслойной микроструктурой, состоящей из оксидного слоя и подложки.

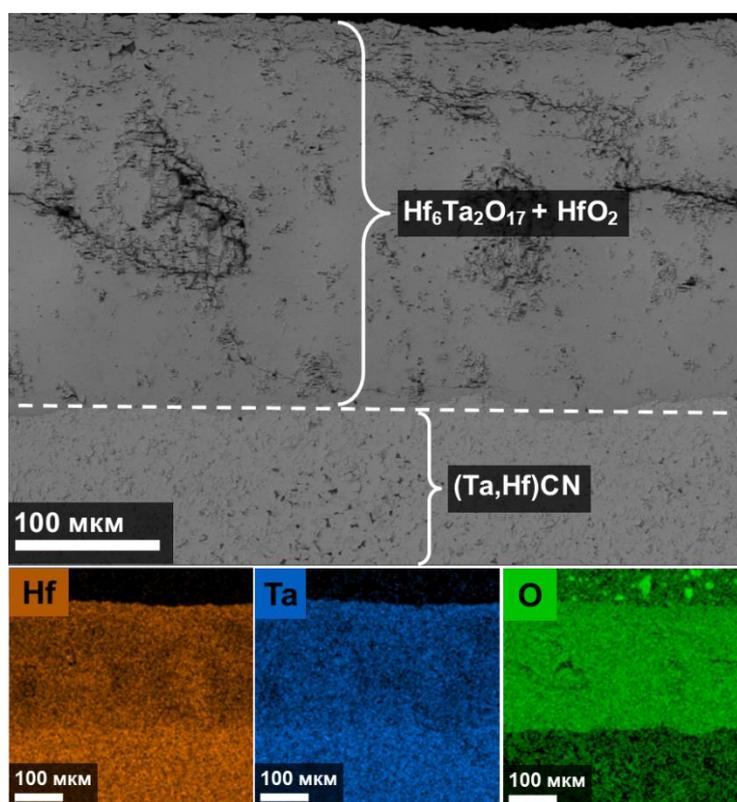


Рисунок 5.8 – Микрофотография поперечного сечения T25H75CN после окисления при 1200 °C и распределение элементов (Hf, Ta, O) в оксидном слое

Согласно результатам РФА (рисунок 5.9), оксидный слой состоит из двух фаз: моноклинного  $\text{HfO}_2$  структурного типа  $\text{P}21/\text{c}(14)$  и орторомбической сверхструктуры  $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$  ( $\text{Im}a2(46)$ ). При этом интенсивность пиков сложного оксида во много раз больше, чем у оксида гафния, что свидетельствует о преобладании  $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$  в оксидном слое.

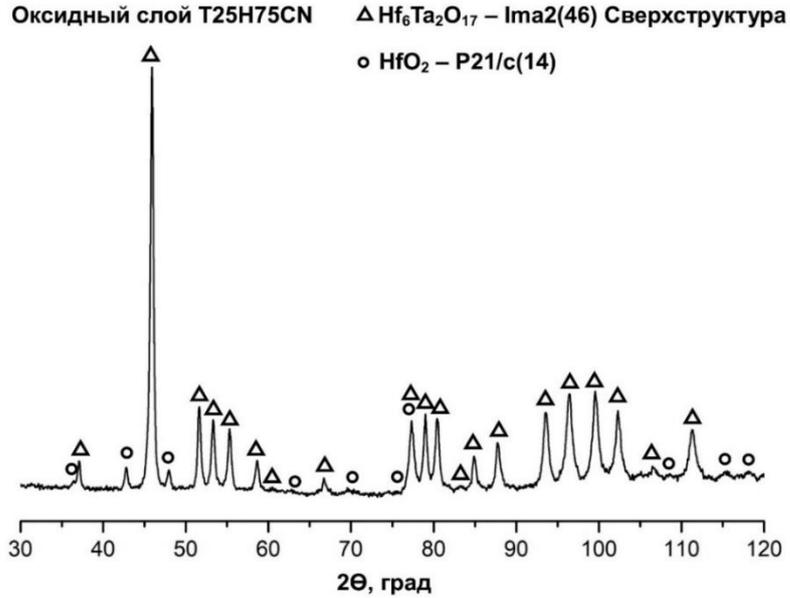
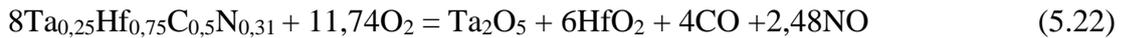
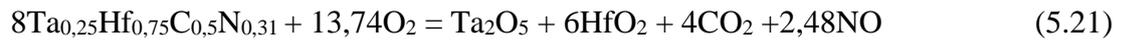
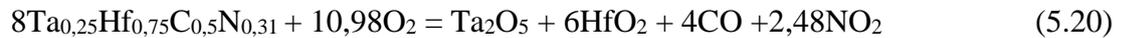
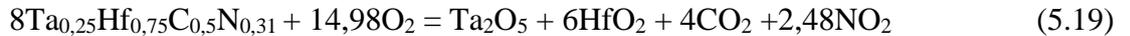


Рисунок 5.9 – Дифрактограмма оксидного слоя T25H75CN (Cr-K $\alpha$ )

Резюмируя вышесказанное, можно предположить следующий механизм окисления (рисунок 5.10). Первоначально на поверхности зёрен (Ta,Hf)CN формируются  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и  $\text{HfO}_2$ :



Соединение T25H75CN характеризуется высоким содержанием Hf, поэтому на поверхности частиц образуется преимущественно  $\text{HfO}_2$ . Поскольку энергия Гиббса образования  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ( $\Delta G = -1972$  кДж/моль [256]) более отрицательна в сравнении с  $\text{HfO}_2$  ( $\Delta G = -1088$  кДж/моль [257]),  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , вероятнее всего, располагается на поверхности  $\text{HfO}_2$ , как показано на рисунке 5.10. Согласно фазовой диаграмме,  $\text{HfO}_2$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  при 1200 °C вступают в реакцию друг с другом, образуя  $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ :



Так как изначально содержание  $\text{HfO}_2$  в существенно выше, чем  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , помимо  $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$  в оксидном слое формируется моноклинный  $\text{HfO}_2$ . В процессе окисления (Ta,Hf)CN образуются

газообразные  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ , которые при прохождении сквозь оксидный слой оставляют за собой поры и трещины.

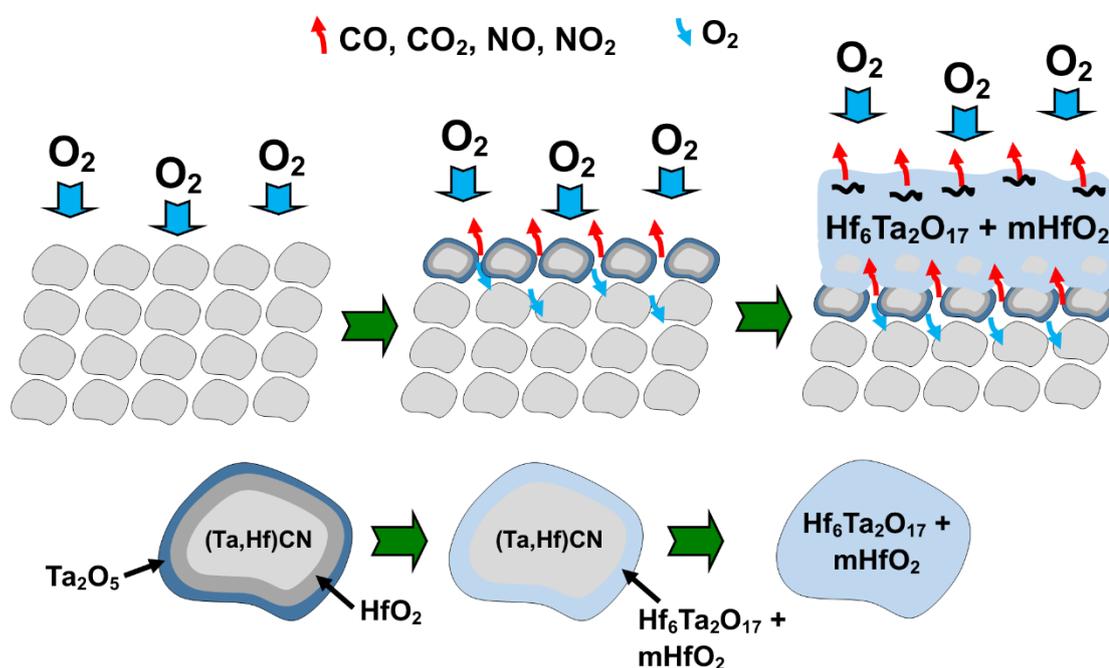


Рисунок 5.10 – Механизм окисления T25H75CN

Основываясь на литературных источниках [258], [259], можно заключить, что  $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$  в качестве оксидного слоя характеризуется высокими плотностью, адгезией к подложке и стойкостью к тепловому удару [254], [259], тугоплавкостью ( $2400\text{ }^\circ\text{C}$ ) [260]. Кроме того, тантал-гафниевый оксид характеризуется более низкой скоростью диффузии кислорода в сравнении с  $\text{HfO}_2$  [263]-[265], что объясняет более низкую скорость окисления T25H75CN в сравнении с другими образцами.

#### 5.4 Окисление тугоплавких керамик $\text{Hf}(\text{C},\text{N})$ , $\text{Hf}(\text{C},\text{N})\text{-SiC}$ и $(\text{Ta},\text{Hf})\text{CN}$ в высокотемпературном газовом потоке

Исследование особенностей поведения тугоплавких керамических материалов  $\text{Hf}(\text{C},\text{N})$ ,  $\text{Hf}(\text{C},\text{N})\text{-SiC}$  и  $(\text{Ta},\text{Hf})\text{CN}$  (рисунок 5.11) в высокотемпературном газовом потоке проводили на стенде «Луч – 2» при плотности воздушного потока  $2,85\text{ МВт}/\text{м}^2$  и времени его воздействия  $110\text{ с}$ . В течение первых  $15\text{ с}$  начальный тепловой поток составлял  $0,65\text{ МВт}/\text{м}^2$ . Результаты испытаний приведены в таблице 5.3.



Рисунок 5.11 – Фотографии образцов до испытаний

Таблица 5.3 – Результаты испытаний

Образец	Температура поверхности, °С	$\Delta h$ , мм	$\Delta m$ , мг	Массовая скорость окисления, мг/с	Удельная массовая скорость окисления, мг/(см <sup>2</sup> ·с)	Линейная скорость окисления, мм/с
Hf(C,N)	2300	+0,49	+630	5,7	0,6	0,0045
Hf(C,N)-SiC	2100	+0,12	+34	0,3	0,03	0,0011
(Ta,Hf)CN	2300	+0,09	+16	0,15	0,01	0,0008

Как видно из термограмм, представленных на рисунке 5.12, температуры поверхностей Hf(C,N) и (Ta,Hf)CN под воздействием теплового потока достигали  $\approx 2300$  °С и оставались практически неизменными в интервале от 40 до 110 с, при этом температура поверхности Hf(C,N)-SiC линейно возрастала в интервале от 40 до 90 с до максимального значения 2100 °С, затем в интервале от 90 до 110 с оставалась неизменной. Менее интенсивный нагрев Hf(C,N)-SiC при аналогичной мощности потока связан с более высокой теплопроводностью образца в сравнении с Hf(C,N) и (Ta,Hf)CN. Линейное увеличение температуры может быть объяснено протеканием различных физико-химических процессов, в результате которых формируется плотный оксидный слой. Также стоит отметить, что в ходе испытаний на поверхностях образцов протекали два конкурирующих процесса: формирование оксидного слоя и унос вещества, поэтому скорость окисления оценивали по измеренным  $\Delta m$  и  $\Delta h$ .

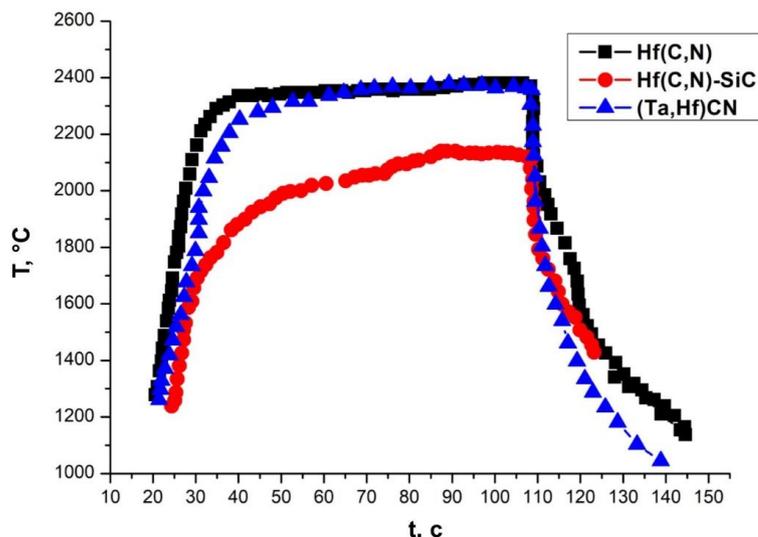
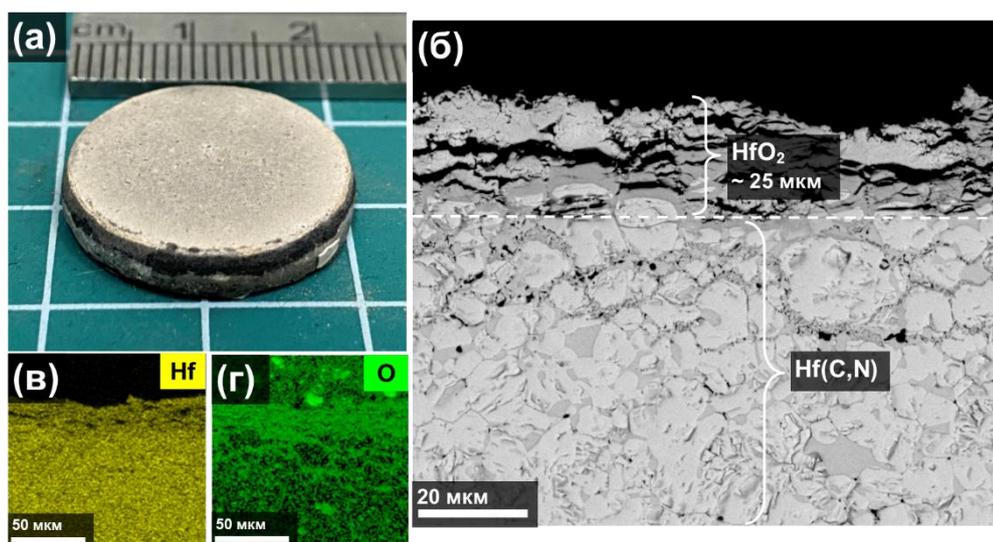


Рисунок 5.12 – Температурные профили образцов, снятые с рабочей поверхности в ходе испытаний

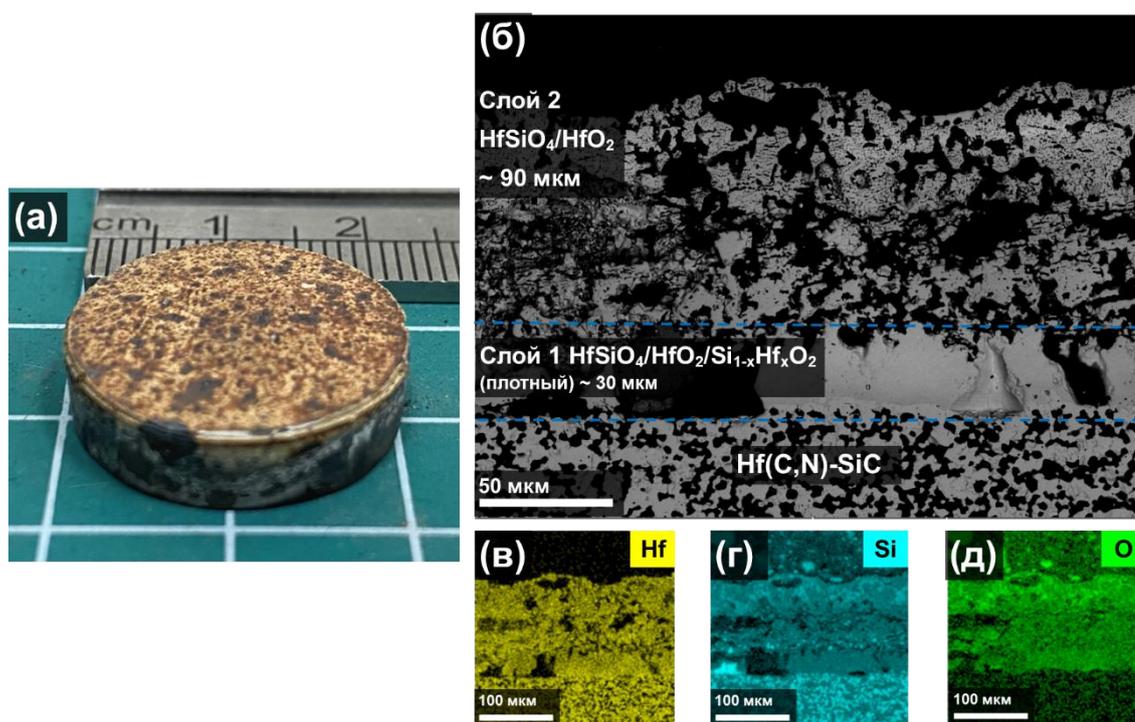
После остывания Hf(C,N) произошло отслоение плотного оксидного слоя толщиной  $\sim 0,46$  мм и весом  $\sim 630$  мг, при этом сам образец сохранил свою целостность. Массовая скорость окисления составила  $0,6$  мг/(см<sup>2</sup>·с), линейная –  $0,0045$  мм/с. На рисунке 5.13 представлен внешний вид Hf(C,N) и микрофотография его поперечного сечения после испытаний. Как и ожидалось, на поверхности карбонитрида гафния формируется оксидный слой HfO<sub>2</sub> с крупными продольными трещинами.



а – внешний вид образца; б – поперечное сечение; в – распределение гафния; г – распределение кислорода

Рисунок 5.13 – Образец Hf(C,N) после испытаний в высокоэнтальпийном потоке окислительного газа

Как и в случае статического окисления при 1200 °С, введение SiC способствовало повышению стойкости Hf(C,N) к высокоэнтальпийному потоку окислительного газа. Как видно из рисунка 5.14 б, после испытаний на поверхности Hf(C,N)-SiC формируется двуслойная окалина, состоящая преимущественно из ортосиликата гафния с некоторым количеством HfO<sub>2</sub> и Si<sub>1-x</sub>Hf<sub>x</sub>O<sub>2</sub>. Слой 1 толщиной 30 мкм характеризуется высокой плотностью и высокой адгезией к подложке. Исходя из распределения Hf и O (рисунок 5.14 в и д), можно предположить, что в оксидном слое оксид гафния является каркасом, который заполняют силикаты HfSiO<sub>4</sub> и Si<sub>1-x</sub>Hf<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, способствуя залечиванию микротрещин и пор [261]. Над плотным слоем наблюдается более рыхлый (слой 2) толщиной 90 мкм. Из-за низкого парциального давления кислорода в процессе абляции образуются газообразные CO, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub> и SiO, в результате их улетучивания в слое 2 возникают поры и отверстия. На границе Hf(C,N)-SiC/Слой 1 окисление протекает преимущественно по границам зёрен и контролируется диффузией кислорода [262]. При этом известно, что силикаты обладают более низкой скоростью диффузии кислорода ( $k_p = 10^{-11} \text{ г}^2 \cdot \text{см}^4 \cdot \text{с}^{-1}$ ) в сравнении с HfO<sub>2</sub> ( $k_p = 10^{-7} \text{ г}^2 \cdot \text{см}^4 \cdot \text{с}^{-1}$ ) [111], что объясняет снижение массовой и линейной скоростей окисления до 0,03 мг/(см<sup>2</sup>·с) и 0,0011 мм/с соответственно. После испытаний привес образца Hf(C,N)-SiC составил 34 мг.

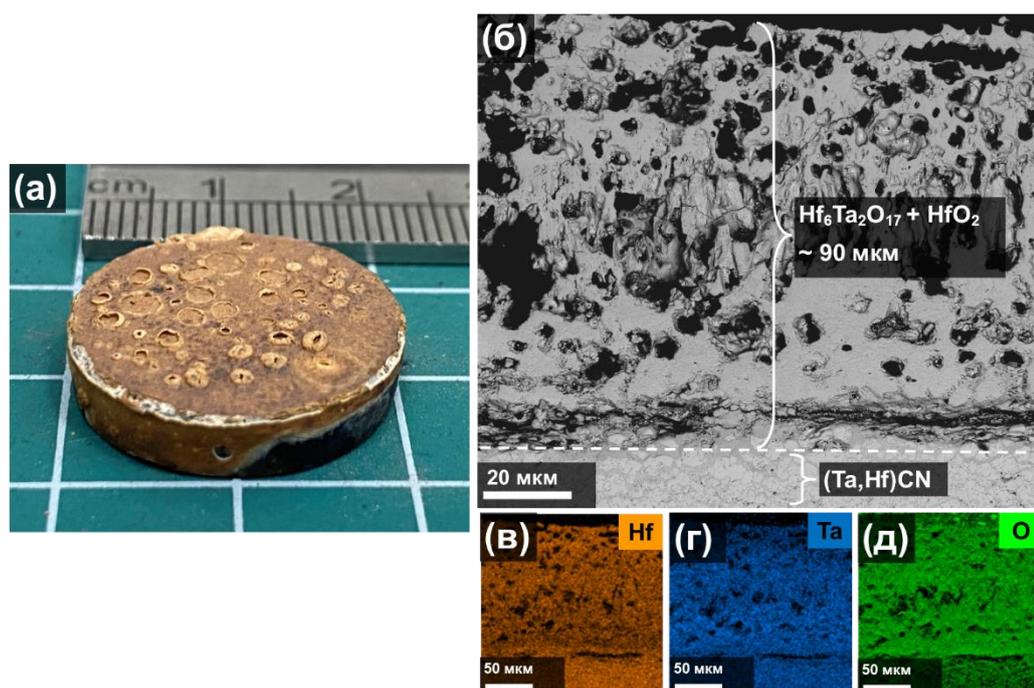


а – внешний вид образца; б – поперечное сечение; в – распределение гафния; г – распределение кремния; д – распределение кислорода

Рисунок 5.14 – Образец Hf(C,N)-SiC после испытаний в высокоэнтальпийном потоке окислительного газа

Более высокую стойкость в высокотемпературном газовом потоке продемонстрировал тантал-гафниевый карбонитрид, массовая и линейная скорости окисления которого составляют

0,01 мг/(см<sup>2</sup>·с) и 0,0008 мм/с соответственно. После испытаний привес составил 16 мг. На рисунке 5.15 а представлен внешний вид образца после окисления в воздушном плазменном потоке. Как видно, на поверхности присутствуют раковины, которые образовались в результате схлопывания пузырьков расплава в ходе испытаний. Появление первых пузырьков на поверхности образца началось при 1800 °С, что, по-видимому, связано с плавлением Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. По мере увеличения температуры их количество увеличивалось, затем пузырьки лопались, высвобожденные капли расплава уносились с поверхности мощным воздушным потоком. Вероятнее всего, одновременно с плавлением некоторого количества Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> оксид гафния вступал в реакцию с оставшимся Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с образованием тугоплавкого оксида Hf<sub>6</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>17</sub>. Таким образом, на поверхности материала сформировался оксидный слой (рисунок 5.15 б, в, г и д), состоящий из Hf<sub>6</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>17</sub> и моноклинного HfO<sub>2</sub>, толщиной 90 мкм, т.е. в сравнении с чистым Hf(C,N) толщина окалины уменьшилась на 80 %. Образование пор в оксидном слое обусловлено высвобождением газообразных продуктов окисления: CO, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>. Как было сказано ранее, оксидный слой, состоящий из тантал-гафниевого оксида за счёт низкой скорости диффузии кислорода и высокой плотности эффективно защищает материал от окисления [263]-[265]



а – внешний вид образца; б – поперечное сечение; в – распределение гафния; г – распределение тантала; д – распределение кислорода

Рисунок 5.15 – Образец (Ta,Hf)CN после испытаний в высокоэнтальпийном потоке окислительного газа

По результатам испытаний в высокотемпературном газовом потоке был сделан вывод, что Hf(C,N), Hf(C,N)-SiC и (Ta,Hf)CN могут быть рекомендованы для применения в конструкциях, эксплуатируемых при тепловом потоке от 2 до 2,8 МВт/м<sup>2</sup> и температурах от 2000 до 2300 °С.

## 5.5 Выводы по главе

1. Окисление чистого  $\text{HfC}_{0,5}\text{N}_{0,35}$  в печи при  $T = 1200$  °C проткает со скоростью  $\sim 0,03$  мг/(см<sup>2</sup>·с) из-за образования на поверхности рыхлого оксидного слоя  $\text{HfO}_2$ , способствующего быстрой диффузии кислорода. Массовая и линейная скорости окисления  $\text{Hf}(\text{C},\text{N})$  в условиях высокоэнтальпийного воздушного потока мощностью  $2,85$  МВт/м<sup>2</sup> составляли  $0,6$  мг/(см<sup>2</sup>·с) и  $0,0045$  мм/с соответственно, при этом поверхность образца нагревалась до  $2300$  °C.

2. Характер окисления композитов  $\text{Hf}(\text{C},\text{N})\text{-SiC}$  при  $T = 1200$  °C соответствует параболическому закону окисления, т.е. лимитирующей стадией является диффузия кислорода к материалу, при этом на поверхности образуется оксидная плёнка, состоящая из двух слоёв: плотного и растрескивающегося. Оба слоя представляют собой матрицу из  $\text{HfSiO}_4/\text{HfO}_2$  с аморфными включениями  $\text{Si}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_2$ . Растрескивание верхнего слоя связано с выделением газообразных продуктов окисления  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ . Образец с 20 вес. % SiC характеризуется более низкой скоростью окисления  $\sim 0,011$  мг/(см<sup>2</sup>·с) в сравнении с  $\text{Hf}(\text{C},\text{N})\text{-}10$  вес. % SiC ( $\sim 0,014$  мг/(см<sup>2</sup>·с)), так как на его поверхности формируется более толстый самозалечивающийся слой  $\text{HfSiO}_4/\text{HfO}_2/\text{Si}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_2$ , препятствующий диффузии кислорода к образцу. Образование плотного слоя  $\text{HfSiO}_4/\text{HfO}_2$  в ходе испытаний  $\text{Hf}(\text{C},\text{N})\text{-SiC}$  в высокотемпературном газовом потоке при  $T = 2100$  °C способствовало снижению массовой и линейной скоростей окисления до  $0,03$  мг/(см<sup>2</sup>·с) и  $0,0011$  мм/с соответственно.

3. Тантал-гафниевый карбонитрид с высоким содержанием гафния  $\text{Ta}_{0,25}\text{Hf}_{0,75}\text{C}_{0,56}\text{N}_{0,31}$  при  $T = 1200$  °C характеризуется наименьшей скоростью окисления  $\sim 0,006$  мг/(см<sup>2</sup>·с), что обусловлено образованием плотного оксидного слоя, состоящего преимущественно из тугоплавкого оксида  $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$  с низкой диффузией кислорода, по этой же причине  $(\text{Ta},\text{Hf})\text{CN}$  продемонстрировал высокую стойкость в условиях воздушного плазменного потока при  $T = 2300$  °C. Массовая и линейная скорости окисления составили  $0,01$  мг/(см<sup>2</sup>·с) и  $0,0008$  мм/с соответственно.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Установлено, что карбидообразование играет ведущую роль при фильтрационном горении в среде азота механоактивированной (МА) реакционной смеси  $\text{Hf} + 0,5\text{C}$ . Скорость горения не зависит от давления азота и составляет 27 см/с.

2. Исследовано влияние давления азота и состава МА реакционной смеси  $\text{Hf} + x\text{C}$  (при  $x = 0,5; 0,67$  и  $0,8$ ) на фазовый состав продуктов синтеза. Установлено, что в процессе горения смеси  $\text{Hf} + x\text{C}$  ( $x = 0,5$ ) недостаток азота в зоне реакции при давлениях от 0,05 до 0,6 МПа приводит к образованию трёхфазного продукта, состоящего из  $\text{HfC}_{0,5}\text{N}_{0,2}$ ,  $\text{HfN}$  и  $\text{HfN}_{0,4}$ . В процессе фильтрационного горения МА смеси  $\text{Hf} + 0,5\text{C}$  при давлении азота 0,8 МПа формируется однофазный твердый раствор  $\text{HfC}_{0,5}\text{N}_{0,35}$ . При  $x = 0,67, 0,8$  недостаток вакансий в решётках  $\text{HfC}_{0,67}$  и  $\text{HfC}_{0,8}$  приводит к образованию двухфазного продукта, состоящего из  $\text{Hf}(\text{C},\text{N})$  и  $\text{HfN}_{0,4}$ .

3. Экспериментально установлено, что температура плавления керамики  $\text{HfC}_{0,5}\text{N}_{0,35}$  превышает 3890 °С.

4. Установлен двухстадийный механизм фазообразования в волне горения системы  $\text{Hf}-\text{C}-\text{N}$ . На 1-й стадии в зоне горения происходит формирование нестехиометрического карбида, при недореагировании гафния, а на 2-й стадии в зоне догорания гафний плавится, азот и углерод растворяются в расплаве, параллельно с этим азотируется нестехиометрический карбид, и образуется однофазный карбонитрид  $\text{HfC}_{0,5}\text{N}_{0,35}$ . Схожий механизм наблюдался в волне горения системы  $\text{Ta}-\text{Hf}-\text{C}-\text{N}$  с высоким содержанием гафния.

5. Изучено влияние соотношения  $\text{Ta}/\text{Hf}$  на структурообразование  $(\text{Ta},\text{Hf})\text{CN}$  в процессе горения МА смесей при давлении азота 0,8 МПа. Продукт горения с высоким содержанием  $\text{Hf}$  характеризуется губчатой структурой, что объясняется плавлением основного компонента, газовой выделением и быстрой кристаллизацией во фронте горения. Повышение количества  $\text{Ta}$  в реакционной смеси приводит к снижению температуры горения и формированию субмикронных зёрен.

6. Исследовано влияние параметров процесса ИПС на остаточную пористость керамических материалов на основе  $\text{Hf}(\text{C},\text{N})$ ,  $\text{Hf}(\text{C},\text{N})-\text{SiC}$  и  $(\text{Ta},\text{Hf})\text{CN}$ . Карбонитрид гафния, а также тантал-гафниевае карбонитриды, полученные при  $T = 2000$  °С,  $t = 20$  мин,  $P = 50$  МПа, имеют относительную плотностью более 98 % и высокие механические свойства ( $H = 16,4 - 21,3$  ГПа,  $K_{1C} \sim 5$  МПа·м<sup>1/2</sup>). Введение карбида кремния в количестве снижает температуру консолидации до 1800 °С и повышает теплопроводность  $\text{Hf}(\text{C},\text{N})$  до значений 80-106 Вт/м·К. При этом остаточная пористость не превышает 2 %, твердость и трещиностойкость достигают значений от 19,7 до 21,9 ГПа и  $\sim 5$  МПа·м<sup>1/2</sup>, соответственно.

7. Исследованы кинетика и механизм окисления керамик Hf(C,N), Hf(C,N)-SiC и (Ta,Hf)CN при 1200 °C на воздухе. Показано, что кинетика окисления подчиняется параболическому закону. Карбонитрид HfC<sub>0,5</sub>N<sub>0,35</sub> имеет наибольшую скорость окисления ~ 0,03 мг/(см<sup>2</sup>·с), а введение SiC в количестве 10 и 20 вес. % снижает скорость до 0,014 и 0,011 мг/(см<sup>2</sup>·с), соответственно, в результате образования двуслойной защитной плёнки, представляющей собой матрицу из HfSiO<sub>4</sub>/HfO<sub>2</sub> с аморфными включениями Si<sub>1-x</sub>Hf<sub>x</sub>O<sub>2</sub>. Благодаря образованию тугоплавкого оксида Hf<sub>6</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>17</sub> с высокой плотностью и адгезией к подложке керамика на основе карбонитрида Ta<sub>0,25</sub>Hf<sub>0,75</sub>C<sub>0,5</sub>N<sub>0,31</sub> показала наименьшую скорость окисления 0,006 мг/(см<sup>2</sup>·с).

8. Керамики на основе Hf(C,N), Hf(C,N)-SiC и (Ta,Hf)CN сохраняют свою целостность в высокотемпературном газовом потоке мощностью 2,8 МВт/м<sup>2</sup> при температуре до 2300 °C в течение 110 с. Наилучшую стойкость к окислению в ходе динамических испытаний продемонстрировали образцы Hf(C,N)-SiC и (Ta,Hf)CN, что обусловлено образованием на поверхности защитных слоёв HfSiO<sub>4</sub> или Hf<sub>6</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>17</sub>. Линейная и массовая скорости окисления не превышали 0,0011 мм/с и 0,03 мг/(см<sup>2</sup>·с), соответственно.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Солнцев Ю. П., Пряхин Е. И., Пирайнен В. Ю. Специальные материалы в машиностроении. – 2017.
2. Портнова Е. Н. Получение ультравысокотемпературных керамических материалов на основе диборидов циркония и гафния: дис. – 2016.
3. Toth L. (ed.). Transition metal carbides and nitrides. – Elsevier, 2014.
4. Fahrenholtz W. G., Hilmas G. E. Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environments //Scripta Materialia. – 2017. – Т. 129. – С. 94-99.
5. Sengupta P., Manna I. Advanced high-temperature structural materials for aerospace and power sectors: a critical review //Transactions of the Indian Institute of Metals. – 2019. – Т. 72. – №. 8. – С. 2043-2059.
6. Golla B. R. et al. Review on ultra-high temperature boride ceramics //Progress in Materials Science. – 2020. – Т. 111. – С. 100651. Justin J. F. et al. Ultra-high temperature ceramics developments for hypersonic applications //CEAS Aeronautical Journal. – 2020. – Т. 11. – №. 3. – С. 651-664.
7. Bittermann H., Rogl P. Critical assessment and thermodynamic calculation of the ternary system boron-hafnium-titanium (B-Hf-Ti) //Journal of phase equilibria. – 1997. – Т. 18. – №. 1. – С. 24-47.
8. Samsonov G. V. et al. Thermophysical properties of transition metal carbides and diborides. – AN Ukrainskoj SSR, Kiev. Inst. Problem Materialovedeniya, 1973.
9. Campbell N. S., Boyd I., Chen S. Unified Material-Environment Interaction Model for Binary UHTC Composites //AIAA AVIATION 2021 FORUM. – 2021. – С. 3168.
10. Rogl P., Potter P. E. A critical review and thermodynamic calculation of the binary system: Zirconium-boron //Calphad. – 1988. – Т. 12. – №. 2. – С. 191-204.
11. Knyshev E. A. et al. Synthesis of transition metal borides and their properties //Journal of the Less Common Metals. – 1976. – Т. 47. – С. 273-278.
12. Kieffer R. Mischkristallbildung bei hochschmelzenden metallischen Hartstoffen //Plansee Proc, 1952, Reutte/Tirol. – 1953. – С. 283.
13. Lavrent'ev A. A. et al. X-ray spectra and features of the electron energy structure of TaC, TaN, HfC, TaC<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>, and Hf<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>C //Journal of Structural Chemistry. – 2007. – Т. 48. – №. 3. – С. 467-473.
14. Lengauer W. et al. Solid state properties of group IVb carbonitrides //Journal of alloys and compounds. – 1995. – Т. 217. – №. 1. – С. 137-147.
15. Zhilyaev V. A. High-temperature oxidation of titanium and zirconium carbides at decreased air pressures //Russian journal of inorganic chemistry. – 1994. – Т. 39. – №. 5. – С. 710-713.

16. Ivanov O. S., Alekseeva Z. M. Investigation of the UC-ZrC, UC-ThC and ThC-ZrC Systems //Structure of Alloys in Some Systems with Uranium and Thorium. – 1961. – C. 438-449.
17. Zhang X. et al. A review on optoelectronic device applications of 2D transition metal carbides and nitrides //Materials & Design. – 2021. – T. 200. – C. 109452.
18. Ul-Hamid A. The effect of deposition conditions on the properties of Zr-carbide, Zr-nitride and Zr-carbonitride coatings—a review //Materials Advances. – 2020. – T. 1. – №. 5. – C. 988-1011.
19. He R. et al. Elasticity, Mechanical and Thermal Properties of Polycrystalline Hafnium Carbide and Tantalum Carbide at High Pressure //Available at SSRN 3972624.
20. Simonenko E. P. et al. ZrB<sub>2</sub>/HfB<sub>2</sub>-SiC ceramics modified by refractory carbides: an overview //Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2019. – T. 64. – №. 14. – C. 1697-1725.
21. Kavakeb K., Balak Z., Kafashan H. Densification and flexural strength of ZrB<sub>2</sub>-30 vol% SiC with different amount of HfB<sub>2</sub> //International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2019. – T. 83. – C. 104971.
22. Simonenko E. P. et al. Behavior of HfB<sub>2</sub>-30 vol% SiC UHTC obtained by sol-gel approach in the supersonic airflow //Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2019. – T. 92. – №. 2. – C. 386-397.
23. Sevastyanov V. G. et al. Behavior of a sample of the ceramic material HfB<sub>2</sub>-SiC (45 vol%) in the flow of dissociated air and the analysis of the emission spectrum of the boundary layer above its surface //Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2015. – T. 60. – №. 11. – C. 1360-1373.
24. Potanin A. Y. et al. High-temperature oxidation and plasma torch testing of MoSi<sub>2</sub>-HfB<sub>2</sub>-MoB ceramics with single-level and two-level structure //Corrosion Science. – 2019. – T. 158. – C. 108074.
25. Potanin A. Y. et al. Oxidation of HfB<sub>2</sub>-SiC ceramics under static and dynamic conditions //Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – T. 41. – №. 16. – C. 34-47.
26. Pogozhev Y. S. et al. Features of the synthesis and consolidation of MeIVB<sub>2</sub>-(MeIV, Mo) Si<sub>2</sub> ceramic powder for high-temperature applications //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2019. – T. 558. – №. 1. – C. 012033.
27. Vorotilo S. et al. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramics MoSi<sub>2</sub>-HfB<sub>2</sub>-MoB //Ceramics International. – 2019. – T. 45. – №. 1. – C. 96-107.
28. Vorotilo S. et al. Super-hardening and localized plastic deformation behaviors in ZrB<sub>2</sub>-TaB<sub>2</sub> ceramics //Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – T. 901. – C. 163368. Kurbatkina V. V. et al. Part 2. Structure, mechanical and thermophysical properties of consolidated ceramics based on (Hf, Ta) B<sub>2</sub> //Ceramics International. – 2019. – T. 45. – №. 3. – C. 4076-4083\
29. Fahrenholtz W. G. et al. Refractory diborides of zirconium and hafnium //Journal of the American Ceramic Society. – 2007. – T. 90. – №. 5. – C. 1347-1364.

30. Justin J. F., Jankowiak A. Ultra High Temperature Ceramics: Densification, Properties and Thermal Stability //Aerospace Lab. – 2011. – №. 3. – C. 1-11.
31. Zhang R. et al. Ultra-high-temperature tensile properties and fracture behavior of ZrB<sub>2</sub>-based ceramics in air above 1500° C //Materials & Design (1980-2015). – 2013. – T. 52. – C. 17-22.
32. Guo S. Q. Densification of ZrB<sub>2</sub>-based composites and their mechanical and physical properties: a review //Journal of the European Ceramic Society. – 2009. – T. 29. – №. 6. – C. 995-1011.,
33. Bird M. W. et al. Temperature-dependent mechanical and long crack behavior of zirconium diboride–silicon carbide composite //Journal of the European Ceramic Society. – 2012. – T. 32. – №. 12. – C. 3453-3462.
34. Neuman E. W., Hilmas G. E., Fahrenholtz W. G. Mechanical behavior of zirconium diboride–silicon carbide–boron carbide ceramics up to 2200 C //Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – T. 35. – №. 2. – C. 463-476.
35. Krutskii Y. L. et al. Properties, Applications, and Production of Diborides of Some Transition Metals: Review. Part 2. Chromium and Zirconium Diborides //Steel in Translation. – 2021. – T. 51. – №. 6. – C. 359-373.
36. Fahrenholtz W. G. et al. (ed.). Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environment applications. – John Wiley & Sons, 2014.
37. Squire T. H., Marschall J. Material property requirements for analysis and design of UHTC components in hypersonic applications //Journal of the European Ceramic Society. – 2010. – T. 30. – №. 11. – C. 2239-2251.
38. Low I. M. (ed.). MAX phases and ultra-high temperature ceramics for extreme environments. – IGI Global, 2013.
39. Qu N. et al. Ultra-high temperature ceramics melting temperature prediction via machine learning //Ceramics International. – 2019. – T. 45. – №. 15. – C. 18551-18555.
40. Ushakov S. V. et al. Carbides and nitrides of zirconium and hafnium //Materials. – 2019. – T. 12. – №. 17. – C. 2728.
41. Aritonang S. et al. Analyzing Tantalum Carbide (TaC) and Hafnium Carbide (HfC) for Spacecraft Material //Recent Trends in Manufacturing and Materials Towards Industry 4.0. – Springer, Singapore, 2021. – C. 925-933.
42. Rasaki S. A. et al. Synthesis and application of nano-structured metal nitrides and carbides: A review //Progress in Solid State Chemistry. – 2018. – T. 50. – C. 1-15.
43. Sheindlin M. et al. Recent advances in the study of high-temperature behaviour of non-stoichiometric TaC<sub>x</sub>, HfC<sub>x</sub> and ZrC<sub>x</sub> carbides in the domain of their congruent melting point //Advances in Applied Ceramics. – 2018. – T. 117. – №. sup1. – C. s48-s55.

44. Kral C. et al. Critical review on the elastic properties of transition metal carbides, nitrides and carbonitrides //Journal of Alloys and Compounds. – 1998. – Т. 265. – №. 1-2. – С. 215-233.
45. Гусев А.И. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. — 856 с. — ISBN 978-5-9221-0609-2.
46. Gusev A. I., Rempel A. A., Magerl A. J. Disorder and order in strongly nonstoichiometric compounds: transition metal carbides, nitrides and oxides. – Springer Science & Business Media, 2013. – Т. 47. Гусев А. И., Ремпель А. А. Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле //УрО РАН, Екатеринбург. – 2001. – Т. 1.
47. Гусев А. И. Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. – Nauka Publishers, 1991.
48. Гусев А. И., Ремпель А. А. Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле //УрО РАН, Екатеринбург. – 2001. – Т. 1.
49. Ternary phase equilibria in transition metalboron-carbon-silicon systems part i. Related binary systems. Volume 2. Ti-c and zr-c system. – aérojet-general corp sacramento ca, 1965.
50. Sheindlin M. et al. Recent advances in the study of high-temperature behaviour of non-stoichiometric TaC<sub>x</sub>, HfC<sub>x</sub> and ZrC<sub>x</sub> carbides in the domain of their congruent melting point //Advances in Applied Ceramics. – 2018. – Т. 117. – №. 1. – С. 48-55.
51. Cedillos-Barraza O. et al. Investigating the highest melting temperature materials: A laser melting study of the TaC-HfC system //Scientific reports. – 2016. – Т. 6. – №. 1. – С. 1-11.
52. Lengauer W. Transition metal carbides, nitrides, and carbonitrides //Handbook of ceramic hard materials. – 2000. – С. 202-252.
53. Tareen A. K. et al. Mixed ternary transition metal nitrides: a comprehensive review of synthesis, electronic structure, and properties of engineering relevance //Progress in Solid State Chemistry. – 2019. – Т. 53. – С. 1-26.
54. Onoprienko A. A., Ivashchenko V. I. Solid Solutions in Films of Ternary Carbides and Nitrides of Groups IV–VI Transition Metals: Structure and Properties //Journal of Superhard Materials. – 2021. – Т. 43. – №. 4. – С. 231-247.
55. Peng Z. et al. Novel refractory high-entropy ceramics: Transition metal carbonitrides with superior ablation resistance //Corrosion Science. – 2021. – Т. 184. – С. 109359. Liu Y. et al. Anisotropic mechanical properties and electronic structures of transition metal carbonitrides M<sub>2</sub>CN (M= V, Ti, Ta, Nb, Hf and Zr) by first-principles calculations //Applied Physics A. – 2020. – Т. 126. – №. 9. – С. 1-15.
56. Peng Z. et al. Thermoablative behaviors of designable hafnium carbonitride integrated with lattice of tungsten upon 3273K //Corrosion Science. – 2021. – Т. 188. – С. 109504. Ul-Hamid A. Synthesis, microstructural characterization and nanoindentation of Zr, Zr-nitride and Zr-carbonitride

coatings deposited using magnetron sputtering //Journal of Advanced Research. – 2021. – T. 29. – C. 107-119.

57. Akinribide O. J. et al. Sintering of binderless TiN and TiCN-based cermet for toughness applications: processing techniques and mechanical properties: a review //Ceramics International. – 2019. – T. 45. – №. 17. – C. 21077-21090.

58. Baklanova N. I. et al. Behavior of Some Refractory Hafnium and Tantalum Compounds in Plasma Flows //Inorganic Materials. – 2019. – T. 55. – №. 3. – C. 231-236.

59. Wolfe D. E. et al. Optimized processing of high density ternary hafnium-tantalum carbides via field assisted sintering technology for transition into hypersonic applications //Journal of the European Ceramic Society. – 2022. – T. 42. – №. 2. – C. 327-335.

60. Yang Q. et al. Hardness and elastic properties of Ti (C<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>), Zr (C<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>) and Hf (C<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>) //Journal of alloys and compounds. – 2000. – T. 309. – №. 1-2. – C. L5-L9.

61. Kurbatkina V. V. et al. SHS Processing and Consolidation of Ta–Ti–C, Ta–Zr–C, and Ta–Hf–C Carbides for Ultra-High-Temperatures Application //Advanced Engineering Materials. – 2018. – T. 20. – №. 8. – C. 1701075.

62. Vogel F. et al. Complex evaporation behavior of a transition metal carbo-nitride (Hf (C, N)) studied by atom probe tomography //Ultramicroscopy. – 2018. – T. 194. – C. 154-166.].

63. Andrievskii R. A. et al. Melting point in systems ZrC-HfC, TaC-ZrC, TaC-HfC //Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 1967. – T. 6. – №. 1. – C. 65-67.

64. Savvatimskiy A. I., Onufriev S. V., Muboyadzhyan S. A. Thermophysical properties of the most refractory carbide Ta<sub>0.8</sub>Hf<sub>0.2</sub>C under high temperatures (2000–5000 K) //Journal of the European Ceramic Society. – 2019. – T. 39. – №. 4. – C. 907-914.

65. Zhang C. et al. Thermal analysis of tantalum carbide-hafnium carbide solid solutions from room temperature to 1400° C //Coatings. – 2017. – T. 7. – №. 8. – C. 111.

66. Cedillos-Barraza O. et al. Sintering behaviour, solid solution formation and characterisation of TaC, HfC and TaC–HfC fabricated by spark plasma sintering //Journal of the European Ceramic Society. – 2016. – T. 36. – №. 7. – C. 1539-1548.

67. Barraza O. C. Process development and characterisation of (Ta, Hf) C ultra-high temperature ceramics : дис. – Imperial College London, 2015.

68. Monteverde F., Medri V., Bellosi A. Microstructure of hot-pressed Ti (C, N)-based cermets //Journal of the European Ceramic Society. – 2002. – T. 22. – №. 14-15. – C. 2587-2593.

69. Zhang S. Material development of titanium carbonitride-based cermets for machining application //Key engineering materials. – Trans Tech Publications Ltd, 1998. – T. 138. – C. 521-544.

70. Pastor H. Titanium-carbonitride-based hard alloys for cutting tools //Materials Science and Engineering: A. – 1988. – T. 105. – C. 401-409.

71. Lengauer W., Scagnetto F. Ti (C, N)-based cermets: Critical review of achievements and recent developments //Solid State Phenomena. – Trans Tech Publications Ltd, 2018. – T. 274. – C. 53-100.
72. Bellosi A. et al. Factors influencing the milling performances of Ti (C, N)-based tools against carbon steel //International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2001. – T. 19. – №. 3. – C. 191-202.
73. Qu N. et al. Ultra-high temperature ceramics melting temperature prediction via machine learning //Ceramics International. – 2019. – T. 45. – №. 15. – C. 18551-18555.
74. Skripnyak V. V. et al. Predicting the mechanical properties of ultra-high temperature ceramics. – 2017.
75. Chang Y. H. R., Yoon T. L. Effects of nitrogen addition and growth condition on the enhanced mechanical properties of transition metal carbides TMC (TM= Zr, Hf) //Ceramics International. – 2020. – T. 46. – №. 1. – C. 1124-1136.
76. Balasubramanian K., Khare S. V., Gall D. Valence electron concentration as an indicator for mechanical properties in rocksalt structure nitrides, carbides and carbonitrides //Acta Materialia. – 2018. – T. 152. – C. 175-185.
77. Chen X. et al. Proposing the prospects of Ti<sub>3</sub>CN transition metal carbides (MXenes) as anodes of Li-ion batteries: a DFT study //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2016. – T. 18. – №. 48. – C. 32937-32943.
78. Krasnenko V., Brik M. G. First-principles calculations of the structural, elastic and electronic properties of MN<sub>x</sub>C<sub>1-x</sub> (M= Ti, Zr, Hf; 0 ≤ x ≤ 1) carbonitrides at ambient and elevated hydrostatic pressure //Solid state sciences. – 2014. – T. 28. – C. 1-8.
79. Cordoba J. M. et al. Monophasic nanostructured powders of niobium, tantalum, and hafnium carbonitrides synthesized by a mechanically induced self-propagating reaction //Journal of the American Ceramic Society. – 2007. – T. 90. – №. 2. – C. 381-387.
80. Zaoui A., Bouhafs B., Ruterana P. First-principles calculations on the electronic structure of TiC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>, Zr<sub>x</sub>Nb<sub>1-x</sub>C and HfC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub> alloys //Materials Chemistry and Physics. – 2005. – T. 91. – №. 1. – C. 108-115.
81. Hong Q. J., Van De Walle A. Prediction of the material with highest known melting point from ab initio molecular dynamics calculations //Physical Review B. – 2015. – T. 92. – №. 2. – C. 020104.
82. Agte C., Moers K. Methoden zur Reindarstellung hochschmelzender carbide, nitride und boride und Beschreibung einiger ihrer Eigenschaften //Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1931. – T. 198. – №. 1. – C. 233-275.

83. Kieffer R. et al. Neue untersuchungen über die mischbarkeit von übergangsmetallnitriden und-karbidem //Metall (Berlin). – 1972. – Т. 26. – С. 701.
84. Binder S. et al. Phase equilibria in the systems Ti- C- N, Zr-C-N and Hf-C-N //Journal of alloys and compounds. – 1995. – Т. 217. – №. 1. – С. 128-136.
85. Oğlu Bayramov A. A., oğlu Gasanov A. G. Computer modelling of a very heat resistant  $\text{Hf}_6\text{C}_3\text{N}_2$  for cover of hypersonic flight vehicles //Сучасні інформаційні системи. – 2020. – Т. 4. – №. 4. – С. 23-26.
86. Voitovich R. F., Pugach E. A. High-temperature oxidation of ZrC and HfC. – Inst. of Problems in Materials Science, Kiev, 1973.
87. Shimada S. Interfacial reaction on oxidation of carbides with formation of carbon //Solid state ionics. – 2001. – Т. 141. – С. 99-104.
88. Shimada S. A thermoanalytical study on the oxidation of ZrC and HfC powders with formation of carbon //Solid state ionics. – 2002. – Т. 149. – №. 3-4. – С. 319-326.
89. Shimada S., Inagaki M., Matsui K. Oxidation kinetics of hafnium carbide in the temperature range of 480 to 600 C //Journal of the American ceramic society. – 1992. – Т. 75. – №. 10. – С. 2671-2678.
90. Shimada S., Nakajima K., Inagaki M. Oxidation of Single Crystals of Hafnium Carbide in a Temperature Range of 600° to 900° 3C //Journal of the American Ceramic Society. – 1997. – Т. 80. – №. 7. – С. 1749-1756.
91. Wuchina E. et al. UHTCs: ultra-high temperature ceramic materials for extreme environment applications //The Electrochemical Society Interface. – 2007. – Т. 16. – №. 4. – С. 30.
92. Matsushita j., takeuchi k. High temperature oxidation of tantalum carbide (TaC) powder //Journal of Advanced Science. – 1998. – Т. 10. – №. 2-3. – С. 100-102.
93. Wuchina E. J., Opeka M. M. Oxidation of Hf-based ceramics //Proceedings-Electrochemical Society. – 2000. – Т. 99. – №. 38. – С. 477-488.
94. Bargeron C. B. et al. Oxidation of hafnium carbide in the temperature range 1400 to 2060 C //Journal of the American Ceramic Society. – 1993. – Т. 76. – №. 4. – С. 1040-1046.
95. Bargeron C. B., Benson R. C. X-ray microanalysis of a hafnium carbide film oxidized at high temperature //Surface and Coatings Technology. – 1988. – Т. 36. – №. 1-2. – С. 111-115.
96. Talmy I. G. et al. Oxidation of ZrB<sub>2</sub> ceramics modified with SiC and group IV-VI transition metal diborides //Elec. Chem. Soc. Proc. – 2001. – Т. 12. – С. 144-158.
97. Opila E. et al. (ed.). High Temperature Corrosion and Materials Chemistry 11. – The Electrochemical Society, 2015.
98. Симоненко Е. П. и др. Ультравысокотемпературные керамические материалы: современные проблемы и тенденции. – 2020.

99. Squire T. H., Marschall J. Material property requirements for analysis and design of UHTC components in hypersonic applications //Journal of the European Ceramic Society. – 2010. – T. 30. – №. 11. – C. 2239-2251.
100. Tan W. et al. Ablation behavior and mechanism of C/C-HfC-SiC composites //Vacuum. – 2015. – T. 116. – C. 124-129. Wang Y. et al. SiC/HfC/SiC ablation resistant coating for carbon/carbon composites //Surface and Coatings Technology. – 2012. – T. 206. – №. 19-20. – C. 3883-3887.
101. Xiang L. et al. Effect of interlayer on the ablation properties of laminated HfC-SiC ceramics under oxyacetylene torch //Corrosion Science. – 2015. – T. 93. – C. 172-179.
102. Yang Y. et al. Ablation resistance of HfC-SiC coating prepared by supersonic atmospheric plasma spraying for SiC-coated C/C composites //Ceramics International. – 2016. – T. 42. – №. 4. – C. 4768-4774.
103. Sevastyanov V. G. et al. HfB<sub>2</sub>-SiC (45 vol%) ceramic material: manufacture and behavior under long-term exposure to dissociated air jet flow //Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2014. – T. 59. – №. 11. – C. 1298-1311.
104. Sevastyanov V. G. et al. HfB<sub>2</sub>-SiC (10–20 vol%) ceramic materials: Manufacture and behavior under long-term exposure to dissociated air streams //Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2014. – T. 59. – №. 12. – C. 1361-1382.
105. Seong Y. H., Lee S. J., Kim D. K. TEM Study of the High-Temperature Oxidation Behavior of Hot-Pressed ZrB<sub>2</sub>-SiC Composites //Journal of the American Ceramic Society. – 2013. – T. 96. – №. 5. – C. 1570-1576.
106. Carney C. et al. Qualitative analysis of hafnium diboride based ultra high temperature ceramics under oxyacetylene torch testing at temperatures above 2100 C //Journal of the European Ceramic Society. – 2014. – T. 34. – №. 5. – C. 1045-1051.
107. Wei Y. et al. Effect of HfC addition on ablation behavior of SiBCN ceramics //Ceramics International. – 2020. – T. 46. – №. 3. – C. 3927-3934.
108. Seong Y. H. et al. Evaluation of oxidation behaviors of HfC-SiC ultra-high temperature ceramics at above 2500° C via oxyacetylene torch //Ceramics International. – 2018. – T. 44. – №. 7. – C. 8505-8513.
109. Wei Y. et al. Oxidation mechanism and kinetics of SiBCN/HfC ceramic composites at high temperatures //Journal of Materials Research and Technology. – 2020. – T. 9. – №. 2. – C. 2289-2298.
110. Rockett T. J., Foster W. R. Phase relations in the system boron oxide-silica //Journal of the American Ceramic Society. – 1965. – T. 48. – №. 2. – C. 75-80.
111. Ni N. et al. Oxidation/ablation behaviors of hafnium carbide-silicon carbonitride systems at 1500 and 2500 C //Ceramics International. – 2020. – T. 46. – №. 15. – C. 23840-23853.

112. Nakano K., Fukatsu N., Kanno Y. Thermodynamics of Zr/Hf-mixed silicates as a potential for environmental barrier coatings for Tyranno-hex materials //Surface and Coatings Technology. – 2009. – T. 203. – №. 14. – C. 1997-2002.
113. Yang Y. et al. Ablation resistance of HfC–SiC coating prepared by supersonic atmospheric plasma spraying for SiC-coated C/C composites //Ceramics International. – 2016. – T. 42. – №. 4. – C. 4768-4774.
114. Yu Y. et al. 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 //Surface and Coatings Technology. – 2015. – T. 277. – C. 7-14.
115. Dewan M. A. R., Zhang G., Ostrovski O. Carbothermal reduction of titania in different gas atmospheres //Metallurgical and Materials Transactions B. – 2009. – T. 40. – №. 1. – C. 62-69.;
116. Sen W. et al. Preparation of titanium carbide powders by carbothermal reduction of titania/charcoal at vacuum condition //International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2010. – T. 28. – №. 5. – C. 628-632.
117. Hu J. et al. Low-Temperature Synthesis of Nanocrystalline Titanium Nitride via a Benzene–Thermal Route //Journal of the American Ceramic Society. – 2000. – T. 83. – №. 2. – C. 430-432.
118. Wu K. H. et al. Preparations of titanium nitride, titanium carbonitride and titanium carbide via a two-step carbothermic reduction method //Journal of Solid State Chemistry. – 2019. – T. 277. – C. 793-803.
119. Wu K. H. et al. Formation of submicrometer titanium nitride from a titanium dioxide/phenolic resin composite //Journal of Materials Science. – 2017. – T. 52. – №. 12. – C. 7546-7554.; Xiang J. et al. Synthesis of Ti (C, N) ultrafine powders by carbothermal reduction of TiO<sub>2</sub> derived from sol–gel process //Journal of the European Ceramic Society. – 2000. – T. 20. – №. 7. – C. 933-938.
120. Rezan S. A., Zhang G., Ostrovski O. Carbothermal reduction and nitridation of titanium dioxide in a H<sub>2</sub>–N<sub>2</sub> gas mixture //Journal of the American Ceramic Society. – 2011. – T. 94. – №. 11. – C. 3804-3811.
121. Rezan S. A., Zhang G., Ostrovski O. Effect of gas atmosphere on carbothermal reduction and nitridation of titanium dioxide //Metallurgical and Materials Transactions B. – 2012. – T. 43. – №. 1. – C. 73-81.
122. Xiang D. et al. Evolution of phase and microstructure during carbothermal reduction–nitridation synthesis of Ti (C, N) //Materials characterization. – 2008. – T. 59. – №. 3. – C. 241-244.
123. Ou Y. et al. Titanium carbide nanoparticles supported Pt catalysts for methanol electrooxidation in acidic media //Journal of Power Sources. – 2010. – T. 195. – №. 5. – C. 1365-1369. Li Y.
124. Gao L. Synthesis and characterization of nanocrystalline niobium nitride powders //Journal of the American Ceramic Society. – 2003. – T. 86. – №. 7. – C. 1205-1207.

125. Jha A., Yoon S. J. Formation of titanium carbonitride phases via the reduction of TiO<sub>2</sub> with carbon in the presence of nitrogen // *Journal of materials science*. – 1999. – Т. 34. – №. 2. – С. 307-322.
126. Xie Z. et al. Preparation of nano-sized titanium carbide particles via a vacuum carbothermal reduction approach coupled with purification under hydrogen/argon mixed gas // *RSC advances*. – 2017. – Т. 7. – №. 15. – С. 9037-9044.
127. Levi G., Kaplan W. D., Bamberger M. Structure refinement of titanium carbonitride (TiCN) // *Materials Letters*. – 1998. – Т. 35. – №. 5-6. – С. 344-350.
128. Drygaś M. et al. Two-stage aerosol synthesis of titanium nitride TiN and titanium oxynitride TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> nanopowders of spherical particle morphology // *Chemistry of materials*. – 2006. – Т. 18. – №. 13. – С. 3122-3129.
129. Xiang D. P. et al. Low temperature synthesis of nano Ti (C, N) by novel mechanical and thermal activation method // *Advances in Applied Ceramics*. – 2015. – Т. 114. – №. 6. – С. 309-314.
130. Shishkin R. A., Kudyakova V. S. Low-Temperature Synthesis of Zirconium Carbonitride via the Reduction of Zirconia with Magnesium in the Presence of Sodium Carbonate in a Nitrogen Atmosphere // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2019. – Т. 93. – №. 8. – С. 1455-1459.
131. Орлов В. М., Осауленко Р. Н., Кузнецов В. Я. Синтез нитридов в процессе магнетермического восстановления оксидных соединений тантала и ниобия // *Неорганические материалы*. – 2019. – Т. 55. – №. 11. – С. 1183-1189.
132. Александровский С. В. Способ получения нитрида титана. – 1997.
133. Пат. 2175021 Российская Федерация, МПК С 22 В 34/12, 5/04, С 01 В 31/30, 21/076. Способ получения карбонитрида титана /Александровский С.В. и др.; заявитель и патентообладатель СПбГГИ. – № 2000125114/02; заявл. 04.10.2000; опубли. 20.10.2001.
134. Kasimtsev A.V., Tabachkova N.Yu., Voldman G.M., Yudin S.N. Metal-thermal synthesis and properties of ultra- and nanopowders of titanium carbide // *Tsvetnye Metally (Non-ferrous metals)*. – 2014. – №7. – р. 54 – 58. 27.
135. Юдин С.Н., Касимцев А.В., Левинский Ю.В., Вольдман Г.М., Табачкова Н.Ю. Металлотермический синтез порошков карбида титана и циркония // *Современные металлические материалы и технологии (СММТ'15): Сборник трудов международной научно-технической конференции*. – Спб.: Изд-во Политех. ун-та, 2015. – С. 1905 – 1918
136. Yudin S. et al. Low-Temperature Synthesis of Ultra-High-Temperature HfC and HfCN Nanoparticles // Available at SSRN 3966261.
137. Shin D. H., Hong Y. C., Uhm H. S. Production of nanocrystalline titanium nitride powder by atmospheric microwave plasma torch in hydrogen/nitrogen gas // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2005. – Т. 88. – №. 10. – С. 2736-2739.

138. Vollath D. Plasma synthesis of nanopowders // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2008. – Т. 10. – №. 1. – С. 39-57.
139. Пат. 2638471 С2 Российская Федерация, МПК В22F 9/28, С01В 31/30, С01В 21/06. Способ получения порошка карбонитрида титана / Алексеев Н.В. и др.; заявитель и патентообладатель ИМЕТ РАН. – № 2016114851; заявл. 18.04.2016; опубл. 13.12.2017.
140. Cheng W. J., Ma X. M. Low temperature synthesis of SiCN nanostructures // *Science in China Series E: Technological Sciences*. – 2009. – Т. 52. – №. 1. – С. 28-31.
141. Cheng W. J., Ma X. M. Low temperature synthesis of SiCN nanostructures // *Science in China Series E: Technological Sciences*. – 2009. – Т. 52. – №. 1. – С. 28-31.
142. Alekseev N. V., Samokhin A. V., Tsvetkov Y. V. Synthesis of titanium carbonitride nanopowder by titanium tetrachloride treatment in hydrocarbon-air plasma // *High energy chemistry c/c of khimiia vysokikh energii*. – 1999. – Т. 33. – №. 3. – С. 194-197.
143. Troitskiy V. N. et al. Synthesis and characteristics of ultra-fine superconducting powders in the Nb–N, Nb–N–C, Nb–Ti–N–C systems // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2003. – Т. 5. – №. 5. – С. 521-528.
144. Troitskiy V. N. et al. Synthesis and characteristics of ultra-fine superconducting powders in the Nb–N, Nb–N–C, Nb–Ti–N–C systems // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2003. – Т. 5. – №. 5. – С. 521-528.
145. Ломовский О. И. Механическое сплавление и механохимические синтез для получения металлических микро- и нанокompозитных материалов 61 [Текст] // Сб. научных трудов V Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных систем», Екатеринбург, 2000. – С. 158-159.
146. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // *Progress in materials science*. – 2001. – Т. 46. – №. 1-2. – С. 1-184.
147. Tsuzuki T., McCormick P. G. Mechanochemical synthesis of nanoparticles // *Journal of materials science*. – 2004. – Т. 39. – №. 16. – С. 5143-5146.
148. Aviles M. A. et al. Mechanochemical synthesis of  $Ti_{1-x}Zr_xB_2$  and  $Ti_{1-x}Hf_xB_2$  solid solutions // *Ceramics International*. – 2011. – Т. 37. – №. 6. – С. 1895-1904.
149. Liu S. et al. Mechanochemically assisted synthesis of titanium carbonitride from metal and organic precursor // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2020. – Т. 103. – №. 11. – С. 6112-6119.
150. Г.Ф. Ловшенко Наноструктурные механически легированные материалы на основе металлов // Г.Ф. Ловшенко, Ф.Г. Ловшенко, Б.Б. Хина; под ред. Ф.Г. Ловшенко. Могилев: Бел. – Рос. ун-т, 2008.

151. Kim J. et al. Synthesis and growth of boron nitride nanotubes by a ball milling–annealing process //Acta Materialia. – 2011. – T. 59. – №. 7. – C. 2807-2813.
152. Roldan M. A. et al. Mechanochemical synthesis of vanadium nitride //Journal of the European Ceramic Society. – 2010. – T. 30. – №. 10. – C. 2099-2107.
153. Li P., Xi S., Zhou J. Phase transformation and gas–solid reaction of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during high-energy ball milling in N<sub>2</sub> atmosphere //Ceramics International. – 2009. – T. 35. – №. 1. – C. 247-251.
154. Thompson D. P. Mechanochemical nitride synthesis //Materials science forum. – Trans Tech Publications Ltd, 2007. – T. 554. – C. 51-57.
155. Rounaghi S. A. et al. Mechanochemical synthesis of nanostructured metal nitrides, carbonitrides and carbon nitride: a combined theoretical and experimental study //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2017. – T. 19. – №. 19. – C. 12414-12424.
156. Sherif E. E. M. et al. Mechanism of solid-gas reaction for formation of metastable niobium-nitride alloy powders by reactive ball milling //Journal of materials research. – 1994. – T. 9. – №. 11. – C. 2891-2898.
157. Cordoba J. M. et al. Synthesis of complex carbonitride powders Ti<sub>y</sub> M<sub>T1-y</sub> C<sub>x</sub> N<sub>1-x</sub> (M<sub>T</sub>: Zr, V, Ta, Hf) via a mechanically induced self-sustaining reaction //Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – T. 482.
158. Roldán M. A., Alcalá M. D., Real C. Mechanically induced self-propagating reaction of vanadium carbonitride //Ceramics International. – 2015. – T. 41. – №. 3. – C. 4688-4695.
159. Chicardi E. et al. Influence of milling parameters on the solid-gas synthesis of TiC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub> by mechanically induced self-sustaining reaction //Powder Technology. – 2017. – T. 319. – C. 12-18.
160. Borrell A. et al. Spark plasma sintering of Ti<sub>y</sub>Nb<sub>1-y</sub>C<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub> monolithic ceramics obtained by mechanically induced self-sustaining reaction //Materials Science and Engineering: A. – 2012. – T. 543. – C. 173-179.
161. De la Obra A. G., Gotor F. J., Chicardi E. Effect of the impact energy on the chemical homogeneity of a (Ti, Ta, Nb)(C, N) solid solution obtained via a mechanically induced self-sustaining reaction //Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – T. 708. – C. 1008-1017.
162. Córdoba J. M. et al. Synthesis of titanium carbonitride phases by reactive milling of the elemental mixed powders //Journal of the American Ceramic Society. – 2005. – T. 88. – №. 7. – C. 1760-1764.
163. Zhu J. F. et al. Synthesis of Nanocrystalline TiC<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> by High Energy Milling //Advanced Materials Research. – Trans Tech Publications Ltd, 2011. – T. 194. – C. 458-461.
164. Cordoba J. M. et al. Monophasic Nanostructured Powders of Niobium, Tantalum, and Hafnium Carbonitrides Synthesized by a Mechanically Induced Self-Propagating Reaction //Journal of the American Ceramic Society. – 2007. – T. 90. – №. 2. – C. 381-387.

165. Merzhanov A. G. et al. The role of gas-phase transport in combustion of the tantalum-carbon system //Journal of engineering physics. – 1990. – Т. 59. – №. 1. – С. 809-816.
166. Merzhanov A. G., Borovinskaya I. P. Self-propagating high temperature synthesis in chemistry and technology of high-heat compounds //Zhurnal Vsesoyuznogo Khimicheskogo Obshchestva imeni DI Mendeleeva. – 1979. – Т. 24. – №. 3. – С. 223-227.
167. Merzhanov A. G., Borovinskaya I. P. Self-spreading high-temperature synthesis of refractory inorganic compounds //Doklady Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimiya. – 1972. – Т. 204. – №. 2. – С. 366-369.
168. Ha H., Hwang G. M., Lee H. C. A Study on the Synthesis of Titanium Carbonitride by SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis) Method //Journal of the Korean Ceramic Society. – 1994. – Т. 31. – №. 6. – С. 637-642.
169. Yeh C. L., Chen Y. D. Combustion synthesis of vanadium carbonitride from VC powder compacts under nitrogen pressure //Ceramics international. – 2007. – Т. 33. – №. 3. – С. 365-371.
170. Mossino P. Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis //Ceramics International. – 2004. – Т. 30. – №. 3. – С. 311-332.
171. Zhang S., Munir Z. A. The combustion synthesis of refractory nitrides //Journal of materials science. – 1991. – Т. 26. – №. 12. – С. 3380-3385.
172. Eslamloo-Grami M., Munir Z. A. The mechanism of combustion synthesis of titanium carbonitride //Journal of materials research. – 1994. – Т. 9. – №. 2. – С. 431-435., Yeh C. L.
173. Chen Y. D. Direct formation of titanium carbonitrides by SHS in nitrogen //Ceramics international. – 2005. – Т. 31. – №. 5. – С. 719-729.
174. Carole D. et al. Microstructural study of titanium carbonitride produced by combustion synthesis //Ceramics international. – 2007. – Т. 33. – №. 8. – С. 1525-1534.
175. Yeh C. L., Chen Y. D. Synthesis of niobium carbonitride by self-propagating combustion of Nb–C system in nitrogen //Ceramics international. – 2005. – Т. 31. – №. 8. – С. 1031-1039.
176. Yeh C. L., Liu E. W. Preparation of tantalum carbonitride by self-propagating high-temperature synthesis of Ta-C system in nitrogen //Ceramics international. – 2006. – Т. 32. – №. 6. – С. 653-658.
177. Varma A. et al. Combustion synthesis of advanced materials: principles and applications //Advances in chemical engineering. – Academic Press, 1998. – Т. 24. – С. 79-226.
178. Амосов А. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. – 2007.
179. Воротыло С. Создание жаростойких керамико-матричных композиционных материалов с иерархической структурой в кремнийсодержащих системах Ta-Si-C, Mo-Hf-Si-B, Zr-Ta-Si-B: дис. – 2020.

180. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Володин Ю.И. Горение пористых образцов в азоте // ДАН СССР. – 1972. – Т. 1. – № 4. – С. 905-908
181. Mukasyan A. Combustion synthesis of nitrides: mechanistic studies //Proceedings of the Combustion Institute. – 2005. – Т. 30. – №. 2. – С. 2529-2535.
182. Сеплярский Б. С., Брауэр Г. Б., Тарасов А. Г. Закономерности горения" безгазовой" системы Ti+ 0.5 C в спутном потоке азота //Физика горения и взрыва. – 2011. – Т. 47. – №. 3. – С. 52-59.
183. Eslamloo-Grami M., Munir Z. A. Effect of nitrogen pressure and diluent content on the combustion synthesis of titanium nitride //Journal of the American Ceramic Society. – 1990. – Т. 73. – №. 8. – С. 2222-2227
184. Yeh C. L., Chen Y. D. Direct formation of titanium carbonitrides by SHS in nitrogen //Ceramics international. – 2005. – Т. 31. – №. 5. – С. 719-729.
185. Yeh C. L., Chuang H. C. Combustion characteristics of SHS process of titanium nitride with TiN dilution //Ceramics international. – 2004. – Т. 30. – №. 5. – С. 705-714.
186. Способ получения нитридов переходных металлов Заявка: 1381516/22-1, 1969.12.02  
Дата подачи заявки: 1969.12.02 Опубликовано: 1971.12.23 Авторы: Бурькина А.Л. Костерук В.П.
187. Heiligers C., Pretorius C. J., Neethling J. H. Interdiffusion of hafnium carbide and titanium carbide during hot-pressing //International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2012. – Т. 31. – С. 51-55.
188. Simonenko E. P. et al. Reactive hot pressing of HfB<sub>2</sub>-SiC-Ta<sub>4</sub>HfC<sub>5</sub> ultra-high temperature ceramics //Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2020. – Т. 65. – №. 3. – С. 446-457.
189. Wang X. G. et al. Reactive hot pressing of ZrC-SiC ceramics at low temperature //Journal of the American Ceramic Society. – 2013. – Т. 96. – №. 1. – С. 32-36.
190. Vafa N. P. et al. Reactive hot pressing of ZrB<sub>2</sub>-based composites with changes in ZrO<sub>2</sub>/SiC ratio and sintering conditions. Part II: mechanical behavior //Ceramics International. – 2016. – Т. 42. – №. 2. – С. 2724-2733.
191. Wu W. W. et al. Microstructure and mechanical properties of ZrB<sub>2</sub>-SiC-BN composites fabricated by reactive hot pressing and reactive spark plasma sintering //Scripta Materialia. – 2013. – Т. 68. – №. 11. – С. 889-892.
192. Zavjalov A. P. et al. Phase formation and densification peculiarities of Hf-C-N solid solution ceramics during reactive spark plasma sintering //Advanced Engineering Materials. – 2020. – Т. 22. – №. 12. – С. 2000482.

193. Orrù R., Cao G. Comparison of reactive and non-reactive spark plasma sintering routes for the fabrication of monolithic and composite ultra high temperature ceramics (UHTC) materials //Materials. – 2013. – Т. 6. – №. 5. – С. 1566-1583.
194. Musa C. et al. Synthesis, consolidation and characterization of monolithic and SiC whiskers reinforced HfB<sub>2</sub> ceramics //Journal of the European Ceramic Society. – 2013. – Т. 33. – №. 3. – С. 603-614.
195. Sun S. K. et al. Reactive spark plasma sintering of ZrC and HfC ceramics with fine microstructures //Scripta Materialia. – 2013. – Т. 69. – №. 2. – С. 139-142.
196. Zhang C. et al. Solid solution synthesis of tantalum carbide-hafnium carbide by spark plasma sintering //Journal of the American Ceramic Society. – 2017. – Т. 100. – №. 5. – С. 1853-1862.
197. Brundiers G. D. Herstellung, Aufbau und Eigenschaften von Hafniumverbindungen im System Hf-CNO. – Gesellschaft für Kernforschung mbH, 1975. – С. 7.
198. Kakroudi M. G. et al. Hot pressing and oxidation behavior of ZrB<sub>2</sub>-SiC-TaC composites //Ceramics International. – 2020. – Т. 46. – №. 3. – С. 3725-3730.
199. Monteverde F., Bellosi A., Scatteia L. Processing and properties of ultra-high temperature ceramics for space applications //Materials Science and Engineering: A. – 2008. – Т. 485. – №. 1-2. – С. 415-421.
200. Simonenko E. P. et al. Effect of the surface relief of HfB<sub>2</sub>-SiC ceramic materials on their high-temperature oxidation //Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2019. – Т. 64. – №. 13. – С. 1681-1686.
201. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий / О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, З.Г. Бикбаева – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 196 с.
202. Sanders W. A., Grisaffe S. J. The hot-pressing of hafnium carbide (melting point, 7030 F). – National Aeronautics and Space Administration, 1960. – Т. 303.
203. Wuchina E. et al. Designing for ultrahigh-temperature applications: The mechanical and thermal properties of HfB<sub>2</sub>, HfC x, HfN x and αHf (N) //Journal of Materials Science. – 2004. – Т. 39. – №. 19. – С. 5939-5949.
204. Gaballa O. Processing development of 4TaC-HfC and related carbides and borides for extreme environments. – 2012.
205. Wang H. et al. Processing and mechanical properties of zirconium diboride-based ceramics prepared by spark plasma sintering //Journal of the American Ceramic Society. – 2007. – Т. 90. – №. 7. – С. 1992-1997.

206. Anselmi-Tamburini U. et al. Synthesis and characterization of dense ultra-high temperature thermal protection materials produced by field activation through spark plasma sintering (SPS): I. Hafnium diboride //Journal of Materials Science. – 2006. – T. 41. – №. 10. – C. 3097-3104.
207. Sciti D., Guicciardi S., Nygren M. Densification and mechanical behavior of HfC and HfB<sub>2</sub> fabricated by spark plasma sintering //Journal of the American Ceramic Society. – 2008. – T. 91. – №. 5. – C. 1433-1440.
208. Wang H., Lee S. H., Feng L. HfB<sub>2</sub>-SiC composite prepared by reactive spark plasma sintering //Ceramics International. – 2014. – T. 40. – №. 7. – C. 11009-11013.
209. Handtrack D. et al. Fabrication of ultra-fine grained and dispersion-strengthened titanium materials by spark plasma sintering //Materials Science and Engineering: A. – 2006. – T. 437. – №. 2. – C. 423-429
210. Groza J. R., Zavaliangos A. Sintering activation by external electrical field //Materials Science and Engineering: A. – 2000. – T. 287. – №. 2. – C. 171-177.
211. Suárez M. et al. Challenges and opportunities for spark plasma sintering: a key technology for a new generation of materials //Sintering applications. – 2013. – T. 13. – C. 319-342.
212. Groza J. R., Garcia M., Schneider J. A. Surface effects in field-assisted sintering //Journal of Materials Research. – 2001. – T. 16. – №. 1. – C. 286-292.
213. Munir Z. A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method //Journal of materials science. – 2006. – T. 41. – №. 3. – C. 763-777.
214. Nygren M., ZHIJIAN S. Novel assemblies via spark plasma sintering //Silicates industriels. – 2004. – №. 7-8. – C. 211-218.
215. Khor K. A. et al. Thermal conductivity and dielectric constant of spark plasma sintered aluminum nitride //Materials Science and Engineering: A. – 2003. – T. 347. – №. 1-2. – C. 300-305.
216. Khor K. A. et al. Densification of plasma sprayed YSZ electrolytes by spark plasma sintering (SPS) //Journal of the European Ceramic Society. – 2003. – T. 23. – №. 11. – C. 1855-1863..
218. Angerer P. et al. Spark-plasma-sintering (SPS) of nanostructured titanium carbonitride powders //Journal of the European Ceramic Society. – 2005. – T. 25. – №. 11. – C. 1919-1927.
219. Rogachev A. S. et al. Direct observation of processes at particle-to-particle contacts during electric pulse consolidation of a titanium powder //Doklady Physical Chemistry. – Pleiades Publishing, 2019. – T. 488. – №. 2. – C. 151-153.
220. Kudryashov V. A. et al. An experimental apparatus for modeling the processes of electric spark plasma sintering //Instruments and Experimental Techniques. – 2020. – T. 63. – №. 1. – C. 77-80.
221. Orru R. et al. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering //Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2009. – T. 63. – №. 4-6. – C. 127-287.

222. Kurbatkina V. V. et al. Self-propagating high-temperature synthesis of single-phase binary tantalum-hafnium carbide (Ta, Hf) C and its consolidation by hot pressing and spark plasma sintering //Ceramics International. – 2018. – Т. 44. – №. 4. – С. 4320-4329.
223. Vorotilo S. et al. Theoretical and experimental study of combustion synthesis of microgradient ULTRA high-temperature ceramics in Zr-Ta-Si-B system //Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – Т. 41. – №. 9. – С. 4728-4746.
224. Hedberg M. et al. Zirconium carbonitride pellets by internal sol gel and spark plasma sintering as inert matrix fuel material //Journal of Nuclear Materials. – 2016. – Т. 479. – С. 137-144.
225. Zgalat-Lozynskyy O., Herrmann M., Ragulya A. Spark plasma sintering of TiCN nanopowders in non-linear heating and loading regimes //Journal of the European Ceramic society. – 2011. – Т. 31. – №. 5. – С. 809-813.
226. Borrell A. et al. Spark plasma sintering of ultrafine  $TiC_xN_{1-x}$  powders synthesized by a mechanically induced self-sustaining reaction //Journal of the American Ceramic Society. – 2010. – Т. 93. – №. 8. – С. 2252-2256.
227. Ghaffari S. A. et al. //Journal of the European Ceramic Society. – 2013. – Т. 33. – №. 8. – С. 1479-1484.
228. Cedillos-Barraza O. et al. Sintering behaviour, solid solution formation and characterisation of TaC, HfC and TaC–HfC fabricated by spark plasma sintering //Journal of the European Ceramic Society. – 2016. – Т. 36. – №. 7. – С. 1539-1548.
229. Zhang C. et al. Solid solution synthesis of tantalum carbide-hafnium carbide by spark plasma sintering //Journal of the American Ceramic Society. – 2017. – Т. 100. – №. 5. – С. 1853-1862.
230. Rogachev A. S. et al. Experimental investigation of milling regimes in planetary ball mill and their influence on structure and reactivity of gasless powder exothermic mixtures //Powder Technology. – 2015. – Т. 274. – С. 44-52.
231. Мержанов, А.Г. Твердопламенное горение / А.Г. Мержанов, А.С. Мукасьян. – Москва : ТОРУС ПРЕСС, 2007. – 336 с.
232. Безгазовое горение в системе титан-углерод-никель / А.С. Рогачев [и др.] // Физика горения и взрыва. – 1988. – Т. 24, № 6. – С. 86-93
233. ГОСТ 20018-74 (СТ СЭВ 1253-78, ИСО 3369-75) Сплавы твердые спеченные. Метод определения плотности (с Изменениями N 1, 2, 3). – М.: 1991
234. ГОСТ 2999–75. Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу. переиздание с изм. 1, 2. – Управление стандартизации и сертификации сырья и материалов. – М., 1986.
235. Московских Д.О. Получение субмикронного порошка карбида кремния и наноструктурированной керамики на его основе: дис. – 2015.

236. Merzhanov A. G., Borovinskaya I. P. Self-propagating high temperature synthesis in chemistry and technology of high-heat compounds //Zhurnal Vsesoyuznogo Khimicheskogo Obshchestva imeni DI Mendeleeva. – 1979. – T. 24. – №. 3. – C. 223-227.
237. Chuang H. C. Experimental studies on self-propagating combustion synthesis of niobium nitride //Ceramics international. – 2004. – T. 30. – №. 5. – C. 733-743.,
238. Yeh C. L., Liu E. W., Chang Y. C. Effect of preheating on synthesis of tantalum nitride by self-propagating combustion //Journal of the European Ceramic Society. – 2004. – T. 24. – №. 15-16. – C. 3807-3815.
239. Liu J. X., Huang X., Zhang G. J. Pressureless sintering of hafnium carbide–silicon carbide ceramics //Journal of the American Ceramic Society. – 2013. – T. 96. – №. 6. – C. 1751-1756.
240. Feng L. et al. Nanostructured HfC–SiC composites prepared by high-energy ball-milling and reactive spark plasma sintering //Journal of the European Ceramic Society. – 2016. – T. 36. – №. 1. – C. 235-238.
241. Feng L., Lee S. H., Yin J. Low-temperature sintering of HfC/SiC nanocomposites using HfSi<sub>2</sub>-C additives //Journal of the American Ceramic Society. – 2016. – T. 99. – №. 8. – C. 2632-2638.
242. Feng L., Lee S. H., Kim H. N. Effects of high-energy ball milling and reactive spark plasma sintering on the densification of HfC–SiC composites //Journal of the European Ceramic Society. – 2017. – T. 37. – №. 5. – C. 1891-1898.
243. Mukasyan A. S. et al. Ceramics from self-sustained reactions: Recent advances //Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – T. 40. – №. 7. – C. 2512-2526.
244. Mukasyan A. S., Rogachev A. S. Combustion synthesis: mechanically induced nanostructured materials //Journal of Materials Science. – 2017. – T. 52. – №. 20. – C. 11826-11833.
245. Larson E. M. et al. A time-resolved diffraction study of the Ta–C solid combustion system //Journal of materials research. – 1993. – T. 8. – №. 7. – C. 1533-1541.
246. Shvab S. A., Egorov F. F. Structure and some properties of sintered tantalum carbide //Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 1982. – T. 21. – №. 11. – C. 894-897.
247. Demirskyi D., Sakka Y. High-temperature reaction consolidation of TaC–TiB<sub>2</sub> ceramic composites by spark-plasma sintering //Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – T. 35. – №. 1. – C. 405-410.
248. Yuan J. et al. High-temperature oxidation behavior of polymer-derived SiHfBCN ceramic nanocomposites //Journal of the European Ceramic Society. – 2016. – T. 36. – №. 12. – C. 3021-3028.
249. Zhang J. et al. Effect of HfC–SiC transition layer on the ablation resistance of SiC/HfC–SiC/HfC multi-layer coating for C/C composites //Vacuum. – 2019. – T. 169. – C. 108886. Kim K. S. et al. Ablation characteristics of rocket nozzle using HfC–SiC refractory ceramic composite //Acta Astronautica. – 2020. – T. 173. – C. 31-44.

250. Vahldiek F. W. Hafnium II. Oxidation //Journal of the Less Common Metals. – 1969. – T. 19. – №. 4. – C. 305-314.
251. Voitovich V. B. et al. High-temperature oxidation of tantalum of different purity //Oxidation of metals. – 1995. – T. 43. – №. 5. – C. 509-526.
252. Handbook A. S. M. vol 13: Corrosion //ISBN: 0-08170-019-0. ASM International, USA. – 1987.
253. Spiridonov F. M. et al. Intermediate phases in the HfO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system //Zhurnal Neorganicheskoy Khimii. – 1981. – T. 26. – №. 6. – C. 1705-1707
254. McCormack S. J. et al. Reply to comments:“In-situ determination of the HfO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-temperature phase diagram up to 3000° C” //Journal of the American Ceramic Society. – 2019. – T. 102. – №. 11. – C. 7028-7030.
255. Zhang Z. et al. Effect of the HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> pre-mixing ratio and heating temperature on the formation of HfSiO<sub>4</sub> as a bond coat of environmental barrier coatings //Ceramics International. – 2022.
256. Ivanov M. V. et al. Electronic structure of δ-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with oxygen vacancy: ab initio calculations and comparison with experiment //Journal of Applied Physics. – 2011. – T. 110. – №. 2. – C. 024115.
257. Fang Q. et al. Interface of ultrathin HfO<sub>2</sub> films deposited by UV-photo-CVD //Thin Solid Films. – 2004. – T. 453. – C. 203-207.
258. Li H. et al. Low thermal conductivity Hf<sub>6</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>17</sub> ceramics fabricated by solvothermal and pressure-less sintering //Ceramics International. – 2021. – T. 47. – №. 12. – C. 17711-17718.
259. Yang Y., Perepezko J. H., Zhang C. Oxidation synthesis of Hf<sub>6</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>17</sub> superstructures //Materials Chemistry and Physics. – 2017. – T. 197. – C. 154-162.
260. Li H. et al. Research progress of Ta-Hf system materials //Chin. Ceram. – 2020. – T. 11. – C. 10-18.
261. Yanhui C. et al. Effect of SiC nanowires on the mechanical and oxidation protective ability of SiC coating for C/C composites //Journal of the American Ceramic Society. – 2012. – T. 95. – №. 2. – C. 739-745.
262. Ye B. et al. Oxidation behavior of (Hf<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.2</sub>Ta<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.2</sub>)C high-entropy ceramics at 1073-1473 K in air //Corrosion Science. – 2019. – T. 153. – C. 327-332.
263. Zhang C., Boesl B., Agarwal A. Oxidation resistance of tantalum carbide-hafnium carbide solid solutions under the extreme conditions of a plasma jet //Ceramics International. – 2017. – T. 43. – №. 17. – C. 14798-14806.
264. Nisar A. et al. Unveiling enhanced oxidation resistance and mechanical integrity of multi-component ultra-high temperature carbides //Journal of the American Ceramic Society. – 2021.

265. Geng X. et al. Low-temperature synthesis and oxidation resistance of random combination of Hf, Nb and Ta carbides microcuboids //Journal of the American Ceramic Society.

266. Buinevich (Suvorova) V.S. et al. Fabrication of ultra-high-temperature nonstoichiometric hafnium carbonitride via combustion synthesis and spark plasma sintering //Ceramics International. – 2020. – T. 46. – №. 10. – C. 16068-16073. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.08.224

267. Suvorova V.S, Nepapushev A.A., Moskovskikh D.O., Trusov G.V., Kuskov K.V., Kolesnikov E.A. Fabrication and oxidation resistance of the hafnium carbonitride – Silicon carbide composites // Ceramics International. – 2022 (in press). DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.05.055

268. Buinevich (Suvorova) V.S. et al. Ultra-high-temperature tantalum-hafnium carbonitride ceramics fabricated by combustion synthesis and spark plasma sintering //Ceramics International. – 2021. – T. 47. – №. 21. – C. 30043-30050. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.07.180

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### Акт испытаний

УТВЕРЖДАЮ

Директор

Института тепло- и массообмена

имени А. В. Лыкова НАН Беларуси,

д-р физ.-мат. наук, академик

О.Г. Пенязьков

“18” марта 2022 г.

АКТ ИСПЫТАНИЙ

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗРУШЕНИЯ МАТЕРИАЛА В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ГАЗОВОМ ПОТОКЕ С ЗАДААННЫМИ ПАРАМЕТРАМИ

**1. Объект исследования:** экспериментальные образцы из высокотемпературной керамики (таблица 1). Всего 3 образца.

Таблица 1 – Характеристики образцов

№ образца	$\rho, 10^3 \text{ кг/м}^3$	Химический состав	$d_0, \text{ мм}$
1	12,2	Hf(C,N)	20,35-20,49
2	9,0	Hf(C,N)-SiC	20,45-20,65
3	12,5	(Ta,Hf)CN	19,68-19,85

$d_0$  – начальный диаметр цилиндрических образцов.

**2. Цель исследований:** экспериментальное исследование окислительной стойкости образцов из высокотемпературной керамики в высокотемпературном газовом потоке мощностью  $2,85 \text{ МВт/м}^2$  и времени испытаний в течение  $\sim 110 \text{ с}$ .

**3. Дата начала исследований:** 2.03.2022 г.

**4. Дата окончания исследований:** 24.03.2022 г.

**5. Результаты испытаний:**

Результаты испытаний приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты испытаний

№ образца	T, °C	$h_0, \text{ мм}$	$h_k, \text{ мм}$	$\Delta h, \text{ мм}$	$m_0, \text{ г}$	$m_k, \text{ г}$	$\Delta m, \text{ г}$	t, с
1	2300	3,83	4,32	+0,49	15,321	15,951	+0,63	110
2	2100	5,21	5,33	+0,12	15,576	15,61	+0,034	110
3	2300	4,22	4,31	+0,09	16,276	16,292	+0,016	110

На рабочей поверхности образца № 1 образуется плотная пленка толщиной 0,49 мм и массой 0,63 г, отслаивающаяся после остывания. Имеет место унос массы образца. Максимальная температура рабочей поверхности образца достигает ~ 2300 °С, а температура тыльной стороны ~ 1800 °С.

Масса образца № 2 после эксперимента изменилась на 0,034 г. При испытании образца происходил равномерный нагрев без существенных видимых изменений на рабочей поверхности. После испытаний механических повреждений на образце № 2 не обнаружено. При практически не изменившейся массе толщина образца увеличилась до 0,12 мм, что связано с образованием плёнки, не отслоившейся после окончания эксперимента. Максимальная температура рабочей поверхности образца № 2 достигает ~ 2100 °С, а температура тыльной стороны ~ 1600 °С, что обусловлено более высокой теплопроводностью в сравнении с образцами № 1 и № 3.

Для образца № 3 привес составил 0,016 г. Однако на рабочей поверхности через 26 секунд после начала теплового воздействия появляются первые пузырьки, а к 50 секунде пузыри заполняют всю рабочую поверхность. После эксперимента на поверхности видны лопнувшие пузыри расплава, при этом сам образец сохранил свою целостность. Толщина образца увеличилась на 0,09 мм. Максимальная температура рабочей поверхности образца достигает ~ 2300 °С, а температура тыльной стороны ~ 1800 °С.

#### **6. Выводы:**

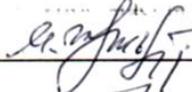
При выполнении научно - исследовательской работы по договору № 4/22 от 18 февраля 2022 г. между Институтом тепло – и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси и НИТУ «МИСиС», Российская Федерация, проведено испытание четырёх образцов из высокотемпературной керамики на стенде «Луч – 2» при воздействии теплового потока 2,85 МВт/м<sup>2</sup> в течение 110 секунд. В результате проведенных экспериментов выявлено, что все три образца прошли испытания без разрушения. Причем масса образцов № 2 и № 3 практически не изменилась. Температура рабочей поверхности достигает стационарного значения ~2300 °С для образцов № 1 и № 3, ~2100 °С для образца № 2.

#### **Испытания проводили:**

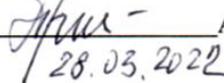
Вед. научн. сотр.  
к.т.н.

 В.В. Чупрасов

Вед. научн. сотр.  
к.т.н.

 28.03 М.С. Третьяк М.С.

Инженер-конструктор 1 кат.

 А.А. Присмотров  
28.03.2022

ПРИЛОЖЕНИЕ Б  
Патент на изобретение

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2729277

**Способ получения сверхвысокотемпературного  
керамического материала на основе карбонитрида гафния**

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
"Национальный исследовательский технологический  
университет "МИСиС" (RU)*

Авторы: *Буйневич Вероника Сергеевна (RU), Непанушев Андрей  
Александрович (RU), Московских Дмитрий Олегович (RU),  
Рогачев Александр Сергеевич (RU), Мукасьян Александр  
Сергеевич (RU)*

Заявка № 2019143363

Приоритет изобретения 24 декабря 2019 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 05 августа 2020 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 24 декабря 2039 г.



Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

*Г.П. Излиев* Г.П. Излиев

**ПРИЛОЖЕНИЕ В**  
**Технологическая инструкция**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего  
образования  
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»



УТВЕРЖДАЮ  
Проректор НИТУ «МИСиС»  
по науке и инновациям

*(Handwritten signature)*  
М.Р. Филонов  
«02» марта 2022 г.

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ**

на процесс изготовления порошка карбонитрида гафния методом  
самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

ТИ 10-253351-2022

Инв. № подл.	
Подл. и дата	
Взам. инв. №	
Инв. № дубл.	
Подл. и дата	